

# 高分子中的激子-激子复合过程\*

赵二海 傅荣堂 孙 鑫

(复旦大学物理系, 李政道物理综合实验室, 上海 200433)

傅柔励 褚君浩

(红外物理国家重点实验室, 中国科学院上海技术物理研究所, 上海 200083)

张志林 蒋雪茵

(上海大学嘉定校区材料学院, 上海 201800)

(1997 年 11 月 28 日收到; 1998 年 6 月 8 日收到修改稿)

高分子的一维特性使电子激发产生显著的自陷(self-trapping)效应, 两个单激子(exciton)会复合形成双激子(biexciton), 这是形成双激子的重要通道, 其效率高于双光子过程. 这种复合过程伴随着晶格畸变, 需要了解其演变过程并确定其弛豫时间. 本文利用动力学方程研究了激子-激子复合的弛豫过程, 确定了它的弛豫时间为 160 fs, 同时还研究了外电场  $E$  对复合过程的影响, 结果表明, 当  $E$  大于 0.5 MV/cm 时, 两个单激子不能复合成双激子, 而是解离成正负双极化子.

PACC: 7150; 6320; 7870

## 1 引 言

非简并基态的共轭高分子, 例如 poly(paraphenylenevinylene) (缩写为 PPV), polyphenylquinoxalines (缩写为 PPQ) 等, 具有优良的电致发光和光学非线性性质<sup>[1]</sup>. 在这些光学过程中, 双激子起了重要作用<sup>[2]</sup>. 最近, 文献[3]指出, 在电场中, 高分子中的双激子具有反向极化的奇异特性, 因此增加双激子的密度, 不但可提高发光和光学非线性的效率, 而且可以得到具有负极化率的新功能材料. 为此, 需要研究产生双激子的有效途径. 获得双激子的直接方法是通过双光子过程, 但其效率很低, 对于电致发光, 更难以进行. 对于高分子, 存在着另外一条形成双激子的通道. 具有链状结构的高分子是准一维体系, 在电子-晶格相互作用下, 一维特性使键结构会随电子激发而改变, 产生自陷效应, 增大激发态的结合能<sup>[4]</sup>, 结果使自陷双激子(self-trapped biexciton)的能量小于两个单激子的能量. 于是单激子可复合成一个双激子. 在光激励下, 高分子中可激发出大量的单激子. 对于高分子的电致发光, 通过电场注入的载流子也会形成大量的单激子, 两个单激子相遇便会复合形成双激子, 这是形成双激子的主要通道.

\* 国家自然科学基金(批准号: 59790050; 19574012)、国家高技术研究发展计划(批准号: 863-715-010)和上海应用物理研究中心资助的课题.

这种复合伴随着键结构的畸变,是一种晶格弛豫过程.本文研究了单激子复合成双激子的动力学过程,给出了有关物理量随时间的演变,从而确定了这种复合过程的弛豫时间.同时还研究了外电场对这种复合过程的影响.

## 2 方 法

我们采用经 Brazovskii 和 Kirova<sup>[5]</sup>修正过的 SSH 哈密顿<sup>[6]</sup>描述非简并基态共轭高分子,

$$H_0 = - \sum_{n,s} [t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n) + (-1)^n t_e] (a_{n+1,s}^\dagger a_{n,s} + \text{H.c.}) \\ + \frac{K}{2} \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2 - K' \sum_n (u_{n+1} - u_n),$$

其中  $u_n$  为第  $n$  个格点原子的位移,  $a_{n,s}$  为第  $n$  个格点处自旋为  $s$  的电子的湮没算符.  $t_e$  描写非简并基态.对有限长的开链,为防止链的塌缩,必须加上第三项<sup>[7,8]</sup>.

有外电场时,设高分子链中点处的电势为零,则电子在外电场中的势能为

$$H_1 = eE \sum_{n,s} \left( na - \frac{N+1}{2} a + u_n \right) a_{n,s}^\dagger a_{n,s}.$$

当场强为  $E \approx 10^5$  V/cm 时,以格点原子数  $N=100$  为例,  $eENa \approx 0.1$  eV, 而  $eEu_n \approx 10^{-4}$  eV, 要再小三个数量级,  $H_1$  中的  $u_n$  可以忽略.

引入序参量  $\phi_n = (-1)^n u_n$ , 则

$$H(\{\phi_n\}) = H_0 + H_1 = H_c + \frac{K}{2} \sum_n (\phi_{n+1} \phi_n)^2 - K'(\phi_1 + (-1)^N \phi_N).$$

由于格色原子的质量比电子大得多,可采用绝热近似,认为晶格原子运动服从牛顿方程<sup>[9,11]</sup>.对某种晶格位形和一定的电子填充状态(对激子,价带中一个电子被激发到导带,对双激子,价带中两个电子被激发到导带),求  $H_c$  的本征值  $\epsilon_i$  和本征态  $|i\rangle$ , 可得到系统的总能量

$$E(\{\phi_n\}) = \sum_i^{\text{occ}} \epsilon_i + \frac{K}{2} \sum_n (\phi_{n+1} + \phi_n)^2 - K'(\phi_1 + (-1)^N \phi_N).$$

第  $n$  个格点原子受到的力为

$$f_n = m\ddot{\phi} = - \frac{\partial E(\{\phi_n\})}{\partial \phi_n}.$$

由 Hellman-Feynman 定理

$$\frac{\partial \epsilon_i}{\partial \phi_n} = \sum_i (-1)^n \langle n | i \rangle (2\alpha \langle n+1 | i \rangle (1 - \delta_{n,N}) \\ - 2\alpha \langle n-1 | i \rangle (1 - \delta_{n,1}) + \langle n | i \rangle eE).$$

选择一定的时间步长  $\tau$ , 数值求解牛顿方程, 可得到新的晶格位形. 逐步迭代, 就模拟了系统的动力学演化过程. 因为晶格振动周期  $\tau_0$  约为几十飞秒, 步长  $\tau$  必须满足  $\tau \ll \tau_0$ , 本文取  $\tau = 1$  fs. 为加快收敛过程, 可加上阻尼项  $-\lambda m \dot{\phi}$ , 并使  $\lambda \ll \tau_0^{-1}$ . 计算结果显示, 改

变  $\lambda$  并不影响弛豫过程的主要特征。

我们的计算以顺式聚乙炔为模型, 参数取

$$t_0 = 2.5 \text{ eV}, \quad t_e = -0.05 \text{ eV} \quad \alpha = 4.1 \text{ eV/\AA}, \quad K' = 1.25 \alpha,$$

$$K = 21 \text{ eV/\AA}, \quad a = 1.22 \text{ \AA}, \quad N = 100, \quad m = 13 u,$$

其中  $u$  为原子质量单位, 如不另作说明,  $\phi_n$  的单位为 nm。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 基态、激子和双激子

在有电场时, 基态仍存在二聚化, 图 1 为  $E=0.1 \text{ MV/cm}$  时基态的晶格位形。与无电场时比较, 有电场时键长变化  $\Delta l_n = \phi_n + \phi_{n+1}$  基本保持不变, 但原胞整体向电场方向偏移很小的距离, 约为  $2 \times 10^{-5} \text{ nm}$ , 反映了体系的极化。

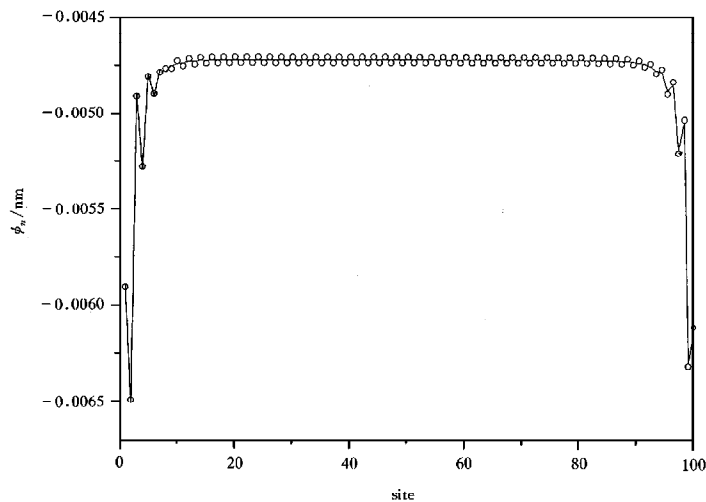


图 1 不同电场下的二聚化基态的晶格位形 纵坐标  $\phi_n$  为序参量, 单位为 nm, 横坐标 site 为格点原子编号 1—100; —为  $E=0$ ;  $\circ$  为  $E=0.1 \text{ MV/cm}$

电场为  $E=0.1 \text{ MV/cm}$  时, 从一定的初态出发, 经过晶格弛豫过程, 可得到激子的晶格位形见图 2, 双激子的位形见图 3。计算表明, 与基态的情形类似, 外电场对这两种元激发的晶格位形影响很小。此时体系的能级图见图 4, 其中第 50 条能级为自陷态的自陷能级之一, 另一条自陷能级即第 51 条能级, 因为对称性保证  $E(51) = -E(50)$ , 在图中没有画出。

#### 3.2 激子-激子复合的动力学过程

选取初态为两个位形略有重叠的激子, 模拟两个激子互相靠近时的情形。

在不同电场下, 体系第 50 条能级随时间的演化见图 5。在  $t=0$  时, 第 50 条能级即激

子的自陷能级, 随时间演变为双激子的自陷能级, 呈现出阻尼振荡的形态.

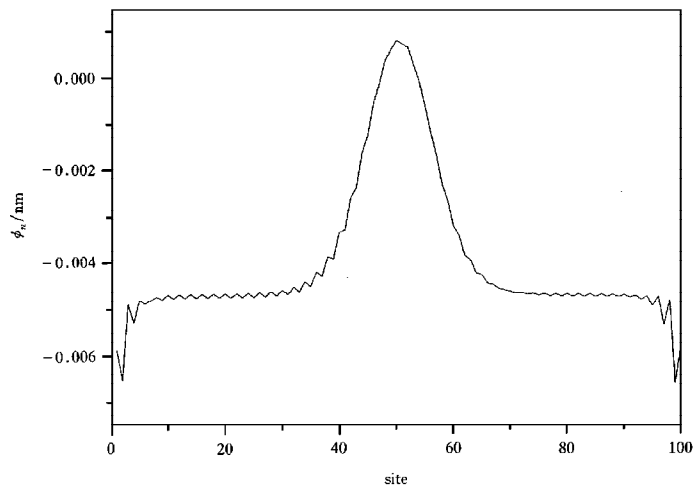


图 2 电场为  $E=0.1$  MV/cm 时激子的晶格位形

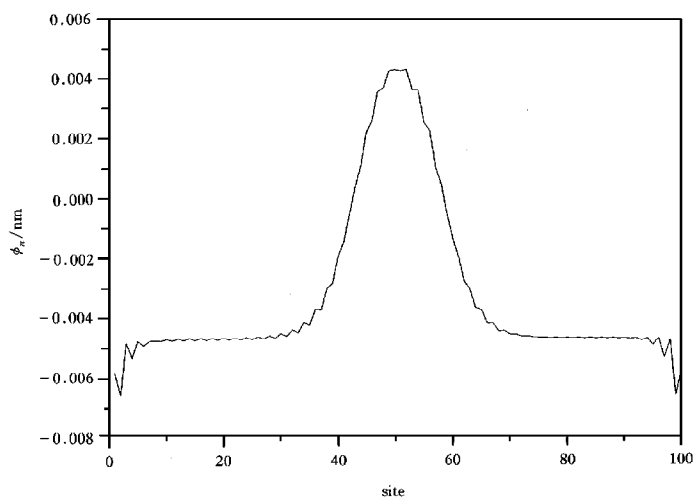


图 3 电场为  $E=0.1$  MV/cm 时双激子的晶格位形

电场为  $0.1$  MV/cm 时, 图 6 给出了  $t=0, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 160$  fs 时的晶格位形.

由图 6(b)和图 6(c)可见,  $t$  大于  $100$  fs 后, 晶格位形变化幅度很小, 弛豫时间  $T$  约为  $160$  fs. 因为  $T$  与多声子跃迁概率成反比<sup>[10]</sup>, 这里的结论可以与理论解析计算的结果相比较.

### 3.3 外电场的影响

当电场不强时, 电场对弛豫过程影响很小, 在图 5 中,  $E=0$  与  $E=0.1$  MV/cm 两者

的演化过程差别不大. 弛豫时间基本上不随  $E$  变化. 但在趋向低能稳定态的过程中, 电场使体系能级的振动幅度减小, 好像是作为一种阻尼存在. 这在物理上是不难理解的, 电场是通过改变  $|i\rangle$  对  $f_n$  产生影响的, 即体系在外电场中极化时, 电子云的变化影响了转移积

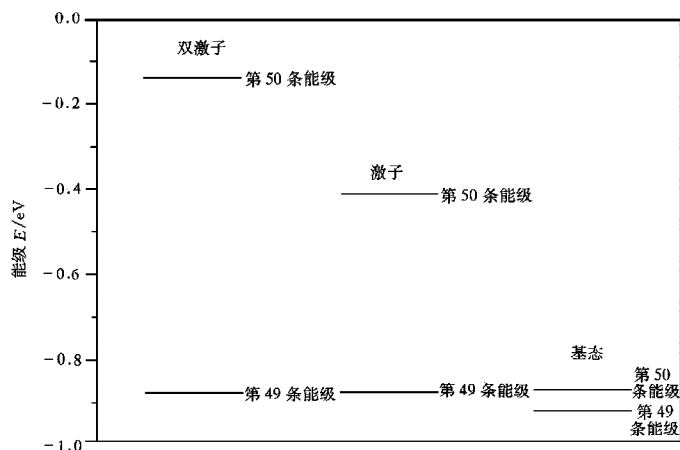


图 4 电场为  $E=0.1 \text{ MV/cm}$  时, 基态、激子和双激子的能级

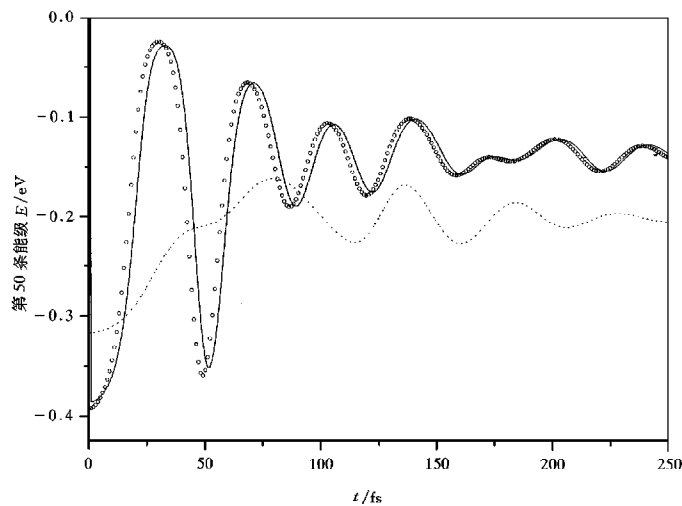


图 5 在不同电场下, 激子-激子复合时, 体系第 50 条能级随时间的演化 ○为  $E=0$ ; —为  $E=0.1 \text{ MV/cm}$ ; .....为  $E=0.5 \text{ MV/cm}$

分的大小和电声子耦合强度. 同时外电场破坏了体系的中心反演对称性, 使得不同的振动模被激发出来, 能量耗散方式也发生了变化. 但这些效应都是比较微弱的.

当电场大到一定程度如  $0.5 \text{ MV/cm}$  时, 末态不再是双激子而是两个双极化子. 图 7 为不同电场下的复合产物的晶格位形, 图 8 是在格点表象中这两种产物的电子密度分布. 可以看到, 弱场下的复合产物为双激子, 并且图 8 显示它在电场中的极化是反向的. 强场

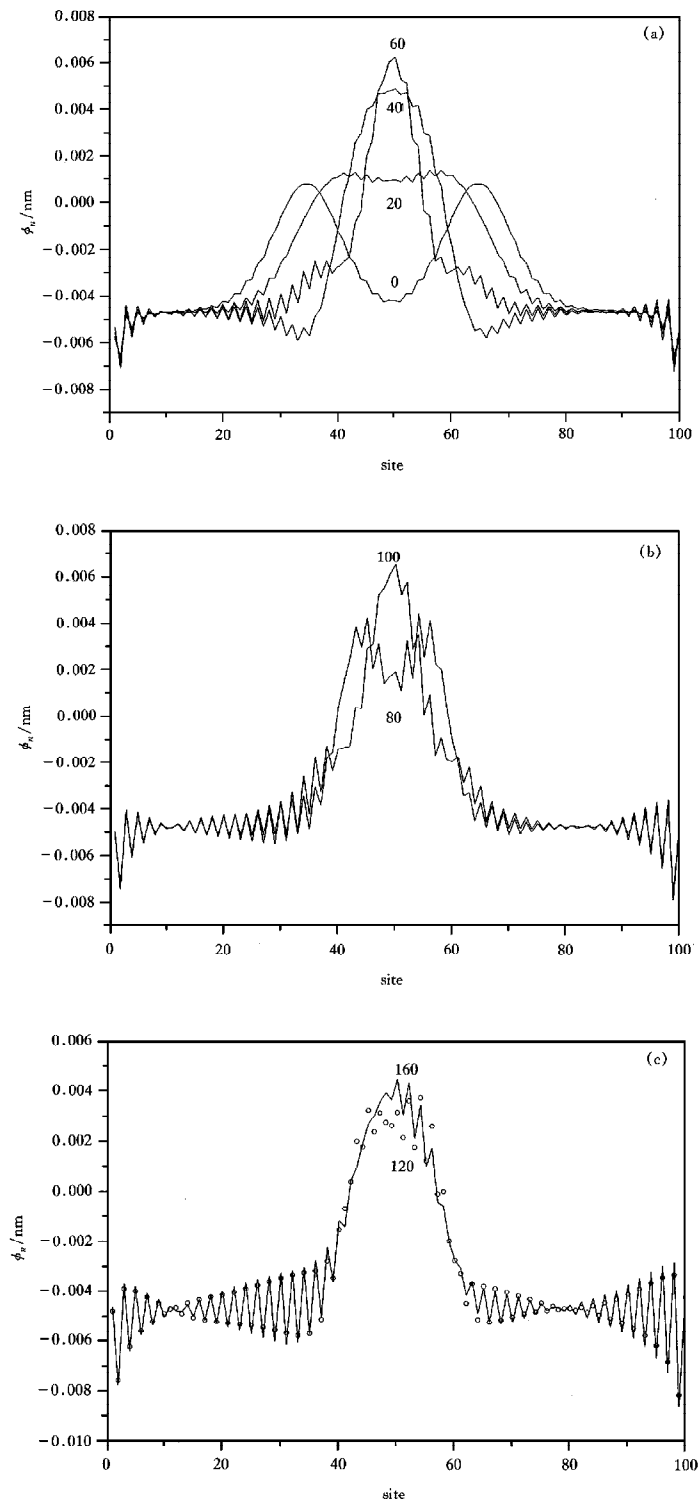


图 6 电场为  $E=0.1 \text{ MV/cm}$  时, 激子-激子复合时, 晶格位形随时间的演化

下的复合产物为两个双极化子  $P^{2+}$  和  $P^{2-}$ , 分别定域在分子链的两端, 这说明当电场很强时, 双激子的能量(包括晶格能量和电子能量)将高于两个双极化子的能量. 计算表明, 临界电场的大小还与初始两个激子的距离有关, 当两个静止的激子相距较远, 位形几乎没

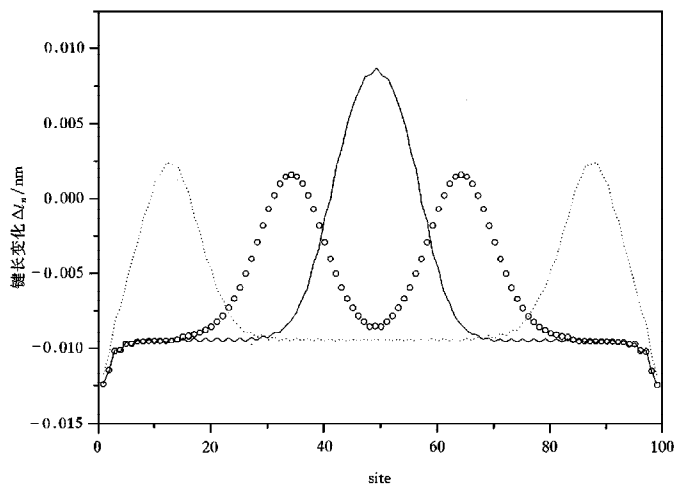


图7 激子-激子复合的不同产物:双激子及双极化子 纵坐标为键长变化  $\Delta L_n = \phi_n + \phi_{n+1}$ , 单位为 nm;  $\circ$  为起始态的两个激子,  $t = 0$  fs; — 为末态双激子,  $E = 0.1$  MV/cm,  $t = 300$  fs; ···· 为末态双极化子,  $E = 0.5$  MV/cm,  $t = 300$  fs

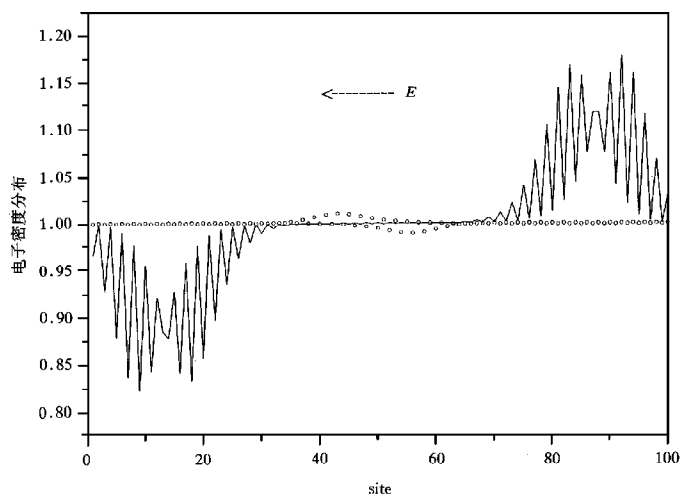


图8 激子-激子复合的不同产物:双激子及双极化子 纵坐标为各格点原子处的电子密度分布与平均电子密度之比(无量纲);  $\circ$  为双激子,  $E = 0.1$  MV/cm,  $t = 300$  fs; — 为双极化子,  $E = 0.5$  MV/cm,  $t = 300$  fs

有重叠时, 电场只需大到  $0.08$  MV/cm 双激子就无法形成了. 这是因为电场在空间形成势垒, 阻碍两个分离的激子互相靠近而复合. 但在实际过程中, 激子有一定的动能在运动,

则可能越过势垒而复合.同时这里我们只计入了电声子耦合,没有考虑电子之间的相互作用,所以得到的临界电场也只有数量级的意义.

## 4 小 结

我们对高分子中激子-激子复合过程的动力学进行了模拟计算.结果表明,在外电场从零到  $0.1 \text{ MV/cm}$  这个很大的范围内,两个互相靠近的激子将在约  $160 \text{ fs}$  的时间内,演变为一个双激子,使体系的能量降低.当电场较强如  $0.5 \text{ MV/cm}$  时,两个激子将演变为两个双极化子  $\text{P}^{2+}$  和  $\text{P}^{2-}$ ,两者互相远离,定域在链的两端.

- [1] J.H.Burroughes *et al.*, *Nature*, **347** (1990), 539.
- [2] V.A.Shakin, *Phys. Rev.*, **B50** (1994), 4306.
- [3] Fu Rou-li *et al.*, *Acta Physica Sinica*, **47**(1998), 94(in Chinese).
- [4] A.Heeger *et al.*, *Rev. Mod. Phys.*, **60**(1988), 821.
- [5] S.A.Brazovskii and N.N.Kirova, *JETP Lett.*, **33** (1981), 4.
- [6] W.P.Su, J.R. Schrieffer and A.J.Heeger, *Phys. Rev.*, **B22**(1980), 2099.
- [7] S.Kivelson *et al.*, *Phys. Rev.*, **B25** (1982), 4173.
- [8] W.P.Su, *Solid State Commun.*, **35**(1980), 899.
- [9] Xuesong Rao *et al.*, *Phys. Lett.*, **A266** (1997), 383.
- [10] Yu ZhiGang *et al.*, *Acta Physica Sinica*, **42** (1993), 1822 (in Chinese).
- [11] Xin.Sun *et al.*, *Phys. Rev.*, **B53** (1996), 15481.

# THE COMBINATION PROCESS OF TWO EXCITONS TO ONE BIEXCITON IN POLYMERS \*

ZHAO ER-HAI JIANG HAU FU RONG-TANG SUN XIN

(*T. D. Lee Physics Laboratory and Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433*)

FU ROU-LI ZHU JUN-HAO

(*State Key Laboratory of Infrared Physics,  
Shanghai Institute of Technical Physics, Academia Sinica, Shanghai 200083*)

ZHANG ZHI-LING JIANG XUE-YIN

(*Material Science College, Shanghai University, Jiading Campus, Shanghai 201800*)

(Received 28 November 1997; revised manuscript received 8 June 1998)

## ABSTRACT

Due to the one-dimensional characteristic, the excitation of electrons in polymers will be self-trapped, and two excitons can be combined to form one biexciton. This combination process is one of the most important channels leading to form the biexciton, the efficiency of is much higher than the two-photon process. This kind of combination is accompanied by lattice distortion. By employing the dynamic equation, the relaxation process of this combination is investigated in this paper, and it is found that the relaxation time is about 160 fs. The effect of external electrical field on the combination is also studied, the results show that when the electric field  $E$  is greater than 0.5 MV/cm, instead of the biexciton, two bipolarons are produced.

PACC: 7150; 6320; 7870

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 59790050; 19574012), and the National High Technology Development Program of China (Grant No. 715-010) and Shanghai Center of Applied Physics, China.