

聚对苯乙炔的基态、极化子与双极化子 激发态及其稳定性^{*}

刘德胜 赵俊卿 魏建华 解士杰 梅良模

(山东大学物理系, 济南 250100)

(1998 年 11 月 2 日收到; 1998 年 11 月 16 日收到修改稿)

提出了描述聚对苯乙炔(PPV)晶格及电子结构的物理模型, 并在该模型的基础上给出了 PPV 的基态及可能的极化子、双极化子激发态, 并对影响激发态稳定性的因素进行了研究.

PACC: 7138; 7127

1 引 言

人们已发现, 有机高分子材料可显示出无机固体材料所具有的电、磁、光等一切物理特性. 通过掺杂, 有机高分子材料可从典型绝缘态过渡到典型金属态, 电导率高达 $10^5 (\Omega\text{cm})^{-1}$. poly-BIPO 等有机聚合物可呈现稳定的磁有序态, 具有铁磁行为^[1]. 将聚对苯乙炔(poly(phenylenevinylene), 简称 PPV)等有机高分子材料旋涂于 ITO 玻璃上, 并镀以金属电极, 人们发现了 PPV 的电致发光特性^[2]. 新现象的不断发现, 一方面促使人们进一步合成新型的高分子聚合物, 另一方面激发人们对高分子聚合物的物理机理的研究. 对于以聚乙炔为代表的简单聚合物, 紧束缚近似下建立的孤子、极化子理论成功地解释了高分子聚合物的许多特性, 如光吸收谱、红外 Raman 谱、导电性等^[3]. 对于含有苯环或杂环结构的聚对苯撑或聚噻吩类链状高分子聚合物, 该理论也给出了很好的预言^[4,5]. 对于结构稍加复杂的聚苯胺, 每个基团内含有 4 个杂环, 必须计入环与环之间的非平面效应, 才能得到与实验一致的结论^[6].

PPV 及其衍生物, 如 MEH-PPV, 因其良好的稳定性和可溶性, 尤其是电致发光等物理特性而引起广泛重视, 有机 LED 器件 Al/PPV/ITO 中量子发光效率可达 27%^[7]. 以 MEH-PPV 和聚苯胺合成的多层器件可实现交流发光^[8]. 和其他高分子材料一样, PPV 在未掺杂前并不导电, 但经化学掺杂以后, 其电导率可提高很多, 进入半导体或金属区. PPV 的结构比聚乙炔复杂得多, 但又不同于聚苯胺类, 光谱测量和小分子团(cluster)计算指出, PPV 分子链是平面结构, π -电子沿链方向的运动是其物理性质的主要反映^[9]. 本文将从高分子聚合物的低维性出发, 提出描述 PPV 的物理模型, 并结合实验数据对其结构、能谱及元激发进行计算.

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 59871024)资助的课题.

2 模 型

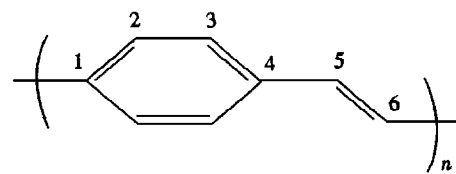


图 1 PPV 的结构

PPV 的结构如图 1 所示. 它可以看作是聚乙炔和聚对苯撑构成的共聚物, 由于每个基团内沿链方向上有 6 个 C—C 键, 主要考虑 π -电子沿链方向的巡游行为, 对苯环进行重整化, 在紧束缚近似下, 可建立 PPV 的两种模型: 一种是将聚乙炔的哈密顿量^[10]和聚对苯撑的哈密顿量^[11]联合起来; 另一种是将 PPV 重整化为一维链后, 引入 6 个参数 $t_{i, i+1}$ 来描述 π -电子在 C—C 键上的转移积分, 从基态

结构的对称性分析, 6 个转移积分参数中只有 4 个是独立的, 即

$$t_{1,2} = t_{3,4} = t'_1; \quad t_{2,3} = t'_2; \quad t_{4,5} = t_{6,1} = t'_3; \quad t_{5,6} = t'_4$$

为进一步简化, 将上述 4 个参数用 t_1, t_2 两个参数通过下述方程描述为

$$t_{n, n+1} = t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n) - t_1 \cos n\pi + t_2 \cos\left(\frac{n+1}{3}\pi\right) \delta\left(\frac{n+1}{3}, \text{int}\right), \quad (1)$$

其中

$$\delta(n, \text{int}) = \begin{cases} 1 & \frac{n+1}{3} = \text{int}, \\ 0 & \frac{n+1}{3} \neq \text{int}, \end{cases}$$

t_0, α 为两个常数, 描述链上电子-声子(e-ph)相互作用, int 指整数.

进一步考虑到电子-电子(e-e)相互作用, 在紧束缚框架内, 得到描述 PPV 链的哈密顿量为

$$\begin{aligned} H = & - \sum_{n,s} \left[t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n) - t_1 \cos n\pi + t_2 \cos\left(\frac{n+1}{3}\pi\right) \delta\left(\frac{n+1}{3}, \text{int}\right) \right] \\ & \times (c_{n+1,s}^\dagger c_{n,s} + c_{n,s}^\dagger c_{n+1,s}) + \frac{1}{2} \sum_n K(u_{n+1} - u_n)^2 + \frac{1}{2} \sum_n M u_n^2 \\ & + \sum_n (-4\alpha/\pi)(u_{n+1} - u_n) + H_{e-e}, \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} H_{e-e} = & H^U + H^V + H^X + H^W \\ = & \frac{U}{2} \sum_{n,s} n_{n,s} n_{n,-s} + \frac{V}{2} \sum_{n,s,\sigma} n_{n,s} n_{n+1,\sigma} + \frac{X}{2} \sum_{n,s} (n_{n,s} + n_{n+1,s}) G_{n,n+1,-s} \\ & + \frac{W}{2} \sum_{n,s} G_{n,n+1,s} G_{n,n+1,-s}, \end{aligned} \quad (3)$$

(2) 式等号右端第二项为格点间的弹性能项, 弹性常数为 K ; 第三项为动能项; 第四项描述了链端效应^[12], 周期边界下, 该项为零; 第五项为 e-e 相互作用项; U, V, X, W 项分别描述 e-e 相互作用的 on-site, site-site, site-bond 和 on-bond 项; $n_{n,s} = c_{n,s}^\dagger c_{n,s}$ 为格点 n 上自旋为 s 的电荷密度; $G_{n,n+1,s} = c_{n,s}^\dagger c_{n+1,s} + c_{n+1,s}^\dagger c_{n,s}$ 为键 $n-n+1$ 上的电荷密度. 导电聚

合物包含强的 $\mathbf{e-ph}$ 和 $\mathbf{e-e}$ 相互作用,属强关联体系,文献[13]曾指出格点和键电荷相互作用的重要性,因此,为更准确地描述 PPV 中的 $\mathbf{e-e}$ 相互作用,本文推广了 Hubbard 模型.

对 $\mathbf{e-e}$ 相互作用进行平均场处理,在 Wannier 态下,得到电子本征方程为

$$\begin{aligned} & - \left[1 + (-1)^n (\phi_n + \phi_{n+1}) - t_1 \cos n\pi + t_2 \cos \left(\frac{n+1}{3} \pi \right) \delta \left(\frac{n+1}{3}, \text{int} \right) \right. \\ & + X(\bar{n}_{n,-s} + \bar{n}_{n+1,-s}) + W\bar{G}_{n,n+1,-s} \left. \right] Z_{\mu,n+1,s} - \left[1 + (-1)^{n-1} (\phi_{n-1} + \phi_n) \right. \\ & - t_1 \cos(n-1)\pi + t_2 \cos \left(\frac{n+1}{3} \pi \right) \delta \left(\frac{n+1}{3}, \text{int} \right) + X(\bar{n}_{n-1,-s} + \bar{n}_{n,-s}) \\ & + W\bar{G}_{n-1,n,-s} \left. \right] Z_{\mu,n,-1,s} + [U\bar{n}_{n,-s} + V(\bar{n}_{n-1} + \bar{n}_{n+1}) + X(\bar{G}_{n,n+1,-s} \\ & + \bar{G}_{n-1,n,-s})] Z_{\mu,n,s} = \epsilon_{\mu,s} Z_{\mu,n,s}, \end{aligned} \quad (4)$$

其中引入无量纲参量 $\phi_n = (-1)^n \left(\frac{\alpha}{t_0} \right) u_n$, $\mathbf{e-ph}$ 耦合参数 $\lambda = 2\alpha^2/\pi k t_0$, 本征值和本征态为 $\epsilon_{\mu,s}$ 和 $Z_{\mu,n,s}$, 能量以 t_0 为单位的系统总能量为

$$E = \sum_{\mu,s}' \epsilon_{\mu,s} + \bar{H}_{\mathbf{e-e}} + \frac{1}{\pi\lambda} \sum_n (\phi_n + \phi_{n+1})^2 + \frac{4}{\pi} \sum_n (-1)^n (\phi_n + \phi_{n+1}), \quad (5)$$

其中

$$\begin{aligned} \bar{H}_{\mathbf{e-e}} = & -U \sum_n \bar{n}_{n,\uparrow} \bar{n}_{n,\downarrow} - V \sum_n \bar{n}_n \bar{n}_{n+1} \\ & - X \sum_n (\bar{n}_{n,\uparrow} \bar{G}_{n,n+1,\downarrow} + \bar{n}_{n+1,\uparrow} \bar{G}_{n,n+1,\downarrow} + \bar{n}_{n,\downarrow} \bar{G}_{n,n+1,\uparrow} + \bar{n}_{n+1,\downarrow} \bar{G}_{n,n+1,\uparrow}) \\ & - W \sum_n \bar{G}_{n,n+1,\uparrow} \bar{G}_{n,n+1,\downarrow}. \end{aligned} \quad (6)$$

将总能量在格点平衡位置附近展开,令其一次项系数为零,得到格点平衡条件为

$$\phi_n + \phi_{n+1} = (-1)^n \pi \lambda \left[\sum_{\mu,s} Z_{\mu,n,s} Z_{\mu,n+1,s} - \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N Z_{\mu,n+1} Z_{\mu,n} \right] \quad (\text{周期性边界条件}), \quad (7)$$

$$\phi_n + \phi_{n+1} = (-1)^n \pi \lambda \left[\sum_{\mu,s} Z_{\mu,n,s} Z_{\mu,n+1,s} - \frac{2}{\pi} \right] \quad (\text{自然边界条件}). \quad (8)$$

3 计算与讨论

3.1 参数的选取

从 PPV 基态结构中可以看出,其单、双键长度随键的位置而定,只有对称性完全相同的两个键长才可以选取同样的参数.而文献[14—17]中均未考虑这一因素.本文模型中引入的两个破坏基态简并的参数 t_1, t_2 , 达到了这一目的.本文选 $\alpha = 102.9 \text{ eV/nm}$, $K = 9900.0 \text{ eV/nm}^2$, $t_0 = 2.66 \text{ eV}$, 得到 $\lambda = \frac{2\alpha^2}{\pi K t_0} = 0.256$. 通过优化参数,取 $t_1 = 0.02 t_0 = 0.053 \text{ eV}$, $t_2 = -0.03 t_0 = -0.080 \text{ eV}$, 计算得到 PPV 的 A,B 两相基团的能量差 $\Delta E_{\text{BA}} = 0.53 \text{ eV}$, 详细结果列于表 1, 可以看出,本文的模型更进一步反映了 PPV 的实际晶格结构,计算的有关能带数据与实验结果^[15,18,19]基本一致.

表 1 几种计算 PPV 各物理量的比较

	文献[16]	文献[14]	文献[15]	文献[17]	本文
t_0/eV	2.66	2.72	3.47	2.66	2.66
			3.24		
$\alpha/(\text{eV}/\text{nm})$	102.9	65.3	57.2	102.9	102.9
			54.0		
$K/(\text{eV}/\text{nm}^2)$	9900.0	3500.0	5080.0	9900.0	9900.0
			3140.0		
带隙/eV	2.79	3.12	2.65	2.77	2.92
VBW/eV	5.46	4.64	6.40	5.47	3.83
$\epsilon_p/\text{eV}^{-1}$ ¹⁾	0.189	0.322	0.090		0.383
二聚化/ nm^2)	0.0118	0.0239	0.0120		(1—2):0.01296
					(2—3):0.01322
					(3—4):0.01296
					(4—5):0.01278
					(5—6):0.01284
					(6—1'):0.01278

1) ϵ_p 为极化子低能级与价带顶能级之差.
2) 二聚化为长键与短键之差, (1—2)指图 1 中 1,2 格点之间的键,其余类推.

3.2 基态、极化子和双极化子激发态

由图 1 可以看出,PPV 基团由一个苯环基团和乙炔基团构成,沿链方向的基态晶格周期为 $6a$, $e-ph$ 相互作用导致系统发生 Peierls 相变,出现非简并的 A 相和 B 相. A 相结构能量较低,为 PPV 的基态,这种 $6a$ 周期结构导致电子能谱出现 6 条子带,其中下面 3 条子带被电子占满,为价带,上面 3 条子带为导带,导带与价带之间的带隙为 2.92 eV . 对于这种周期性晶格结构, π -电子处于扩展态. 但若考虑有限个基团构成的短链,这种均匀的基态结构将会受到边界的影响. 在自然边界条件下计算发现,当链长 $L>24a$ 时,系统呈现出体效应,但当链长 $L<24a$ 时,边界效应变得明显起来,晶格不再呈现均匀周期结构,带隙也将由于边界对电子的反射而变宽,如图 2 所示.

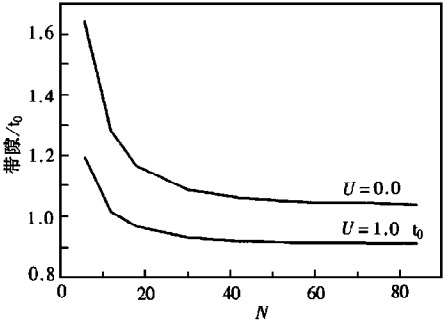


图 2 PPV 的带隙随链长的变化关系

电子或空穴掺杂可在 PPV 内激发起沿链方向的局域元激发,即极化子或双极化子. 计算发现,极化子宽度约为 $12a$,即两个基团;双极化子宽度约为 $18a$,即三个基团,相应地产生能为 $\epsilon_{sp}=1.39\text{ eV}$, $\epsilon_{bp}=2.27\text{ eV}$. 如果定义两种元激发能量差为

$$\Delta \epsilon = (E_{p\pm 2} + E_0) - (E_{p\pm 1} + E_{p\pm 1})$$

$$\begin{aligned}
 &= [E_{p\pm 2} - (E_0 \mp 2\mu)] - 2[E_{p\pm 1} - (E_0 \mp \mu)] \\
 &= \epsilon_{bp} - 2\epsilon_{sp}, \quad (9)
 \end{aligned}$$

E_0 , $E_{p\pm 1}$ 和 $E_{p\pm 2}$ 分别为聚合物链基态、掺杂一个电子(空穴)和掺杂两个电子(空穴)所对应的体系总能量, + 号为正电元激发 - 号为负电元激发. 电子化学势 $\mu = (\epsilon^v + \epsilon^c)/2$, ϵ^v, c 分别为 PPV 单电子能级价带顶端和导带底端的能级^[20]. 显然(9)式反映了 PPV 的掺杂过程: 一种情况是掺杂后两个电子(或空穴)聚集在一条链上, 形成束缚对, 激发起双极化子, 另一种情况是掺杂后两个电子(或空穴)分离, 形成两个极化子, 最后的稳定状态或元激发性质可通过(9)式判定. 本文计算给出 $\Delta\epsilon = -0.51 \text{ eV}$, 这说明系统形成双极化子后能量更小, 因此, PPV 中稳定的元激发应是双极化子.

上面的计算是基于本文提出的 e-ph 相互作用模型, 没有考虑到材料的实际因素, 如 e-e 相互作用、有限链长下的边界效应、链间耦合等, 它们将对极化子和双极化子的稳定性产生至关重要的影响. Akihiro^[21]指出双极化子的稳定性取决于 e-ph 耦合常数及同一格点上的库仑作用, 在 UHF 框架内得到较小的库仑相互作用也能使一个双极化子分离成两个极化子. Wen 和 Su^[22]以聚乙炔为研究对象, 对非简并基态采用 BKH 模型, 却得到即使 $U = 7.5 t_0$, 双极化子仍是稳定的. Shimoi 和 Abe 则采用 PPP 模型研究了聚吡咯^[23], 计算表明: 低掺杂浓度下, 易产生极化子; 高掺杂浓度下, 则易产生双极化子, 库仑作用对双极化子有十分显著的抑制作用. Mizes 和 Conwell 以 PPV 为研究对象^[24], 采用 SSH 模型, 考虑了链间耦合作用, 没有考虑 e-e 相互作用, 得到 PPV 的元激发是极化子而不是双极化子, 而且链间耦合并不影响极化子的稳定性. 他们预言: e-e 相互作用将使双极化子不稳定. 下面将针对 PPV 模型, 研究 e-ph, e-e 相互作用以及系统尺度等因素对极化子和双极化子稳定性的影响.

3.3 极化子、双极化子稳定性

当 PPV 链较短时, 自然边界条件更接近实际情况. 取 $\lambda = 0.256$, $U = 1.0 t_0 = 2.66 \text{ eV}$, 计算得出 $\Delta\epsilon$ 随链长 $L = Na$ 的变化关系, 如图 3 所示. 可以看出, 当 PPV 链长大于 $24a$, 约 4 个基团时, 极化子和双极化子基本不受边界影响. 但当 PPV 链只有两个基团甚至更少时, 极化子和双极化子将受到边界的强烈限制, 这相应地也会增加 e-e 相互作用的影响, 双极化子由于比极化子多含一个电荷而使其能量增加要快得多. 因此, 在短链情况下, 极化子更易于激发. 对顺式聚乙炔的计算, 我们也得到了类似的结论.

e-ph 耦合是 PPV 中产生极化子和双极化子的主要因素, 改变 e-ph 耦合强度 λ , 极化子和双极化子将随之变化, 计算结果示于图 4 ($U = 1.0 t_0 = 2.66 \text{ eV}$, $N = 60$).

随 e-ph 耦合 λ 的增强, $\Delta\epsilon$ 的绝对值增大, 表明双极化子比极化子更容易激发. 但在弱耦合情况 $\lambda = 0.14$ 时, 一个双极化子的产生能与两个极化子的产生能趋于一致, 在这种情况下, 掺杂所激发起的极化子和双极化子概率应是相等的. 但是, 当 $\lambda < 0.14$ 时, $\Delta\epsilon > 0$, 说明极化子比双极化子更易于激发.

在不考虑 e-e 相互作用时, 双极化子一直较极化子更易激发. 由于元激发内含有局域的电子, e-e 相互作用将导致极化子或双极化子产生能迅速增加, 计算发现 ($N = 60$, $\lambda = 0.256$) (见图 5), $|\Delta\epsilon|$ 随 e-e 相互作用强度的加强而减小. 当 $U > 2 t_0$ 时, 出现 $\Delta\epsilon > 0$, 即

在强 $e-e$ 相互作用下, 双极化子较极化子难激发. 这是由于双极化子内含有两个局域电子, $e-e$ 相互作用对其产生能的影响较极化子的明显得多.

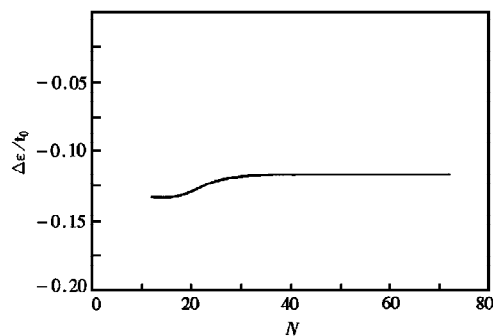


图 3 PPV 中链长对极化子、双极化子稳定性的影响

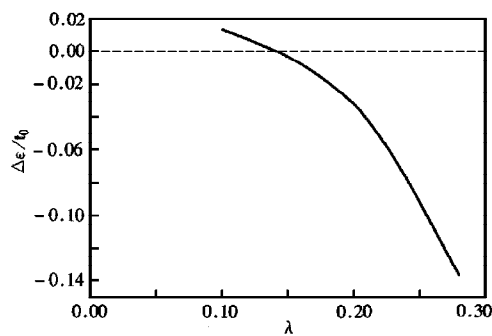


图 4 PPV 中 $e-ph$ 耦合对极化子、双极化子稳定性的影响

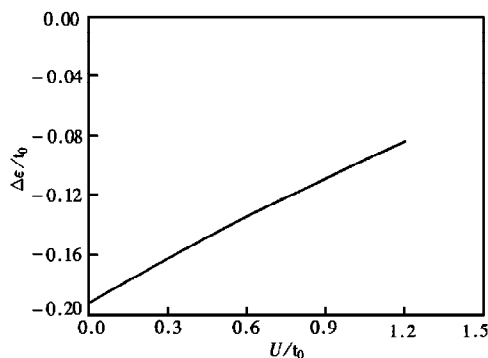


图 5 PVP 中 $e-e$ 相互作用对极化子、双极化子稳定性的影响

4 结 论

通过对 PPV 结构、性质分析, 本文提出了描述 PPV π -电子的一维紧束缚模型. 该模型图像清晰、简单, 易于物理分析. 对 PPV 基态、极化子和双极化子激发态的定量研究与量子化学等方法的处理结果较好地符合. 在此基础上, 进一步研究了材料的尺寸、 $e-ph$ 相互作用和 $e-e$ 相互作用等因素对极化子、双极化子稳定性的影响. 对于实际的 PPV 材料, 本文的研究指出, 其主要元激发应是产生能较小的双极化子, 这是光电导实验的观察结果^[25,26]. 但在合成的个别样品中, 如链长较短或 $e-e$ 相互作用与 $e-ph$ 相互作用强度可比甚至更强时, 极化子产生的概率也将明显增加. Raman 光谱实验指出了 PPV 中极化子和双极化子共存的可能性^[27].

- [1] S. Miller, A. J. Apstein, W. M. Reiff, *Chem. Rev.*, **88**(1988), 201.
- [2] J. H. Burroughes *et al.*, *Nature*, **347**(1990), 539.
- [3] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schriber *et al.*, *Rev. Mod. Phys.*, **60**(1988), 781.
- [4] J. L. Brédas, R. R. Chance, R. Silbey, *Phys. Rev.*, **B26**(1982), 5843.

- [5] M. C. dos Santos, J. L. Brédas, *Phys. Rev. Lett.*, **62**(1989), 2499.
- [6] M. C. dos Santos, J. L. Brédas, *Phys. Rev. Lett.*, **64**(1992), 1184.
- [7] S. Dailey, M. Halim, E. Rebours *et al.*, *J. Phys. : Condens. Matter*, **10**(1998), 5171.
- [8] Y. Z. Wang, D. D. Gebler, L. B. Lin *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **68**(1996), 894.
- [9] P. Gomes da Costa, R. G. Dandrea, E. M. Conwell, *Phys. Rev.*, **B47**(1993), 1800.
- [10] 解士杰、梅良模、孙鑫, 物理学报, **38**(1989), 1339 [Xie Shi-jie, Mei Liang-mo, Sun Xin, *Acta Physica Sinica*, **38**(1989), 1339(in Chinese)].
- [11] 解士杰、梅良模、孙鑫, 物理学报, **38**(1989), 1506 [Xie Shi-jie, Mei Liang-mo, Sun Xin, *Acta Physica Sinica*, **38**(1989), 1506(in Chinese)].
- [12] Shi-jie Xie, Jian-hua Wei, Liang-mo Mei *et al.*, *J. Phys. : Condens. Matter*, **10**(1998), 2291.
- [13] S. Kivelson, D. E. Heim, *Phys. Rev.*, **B26**(1982), 4278.
- [14] H. Y. Choi, M. J. Rice, *Phys. Rev.*, **B44**(1991), 1052.
- [15] Z. Shuai, D. Beljonne, J. L. Brédas, *Solid State Commun.*, **78**(1991), 477.
- [16] H. A. Mizes, E. M. Conwell, *Synth. Met.*, **68**(1995), 145.
- [17] P. Gomes da Costa, E. M. Conwell, *Phys. Rev.*, **B48**(1993), 1993.
- [18] D. D. C. Bradley, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **20**(1987), 1389.
- [19] E. M. Conwell, H. A. Mizes, *Synth. Met.*, **69**(1995), 613.
- [20] J. T. Gammel, A. Saxena, I. Batistic *et al.*, *Phys. Rev.*, **B45**(1992), 6418.
- [21] I. Akihiro, T. Kazuyoshi, Y. Tokio, *J. Phys. : Condens. Matter*, **8**(1996), 781.
- [22] Guo-zhong Wen, Wu-pei Su, *Synth. Met.*, **78**(1996), 195.
- [23] Y. Shimoi, S. Abe, *Phys. Rev.*, **B50**(1994), 14781.
- [24] H. A. Mizes, E. M. Conwell, *Phys. Rev. Lett.*, **70**(1993), 1505.
- [25] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schriffer *et al.*, *Rev. Mod. Phys.*, **60**(1988), 781.
- [26] C. H. Lee, G. Yu, D. Moses *et al.*, *Phys. Rev.*, **B49**(1994), 2396.
- [27] A. Sakamoto, Y. Furukawa, M. Tasumi, *Synth. Met.*, **55-57**(1993), 593.

GROUND STATE, POLARON AND BIPOLARON EXCITATIONS AND THEIR STABILITY IN PPV *

LIU DE-SHENG ZHAO JUN-QING WEI JIAN-HUA XIE SHI-JIE MEI LIANG-MO

(Department of Physics, Shangdong University, Jinan 250100)

(Received 2 November 1998; revised manuscript received 16 November 1998)

ABSTRACT

A tight-binding model for conducting polymer poly(phenylene vinylene) (PPV) has been suggested in the framework of one-dimensional chains. The calculations showed that this model is effective to describe the ground state, polaron and bipolaron excitations in PPV. The stability of polarons and bipolarons was discussed by considering the effect of the dimensions, e-ph and e-e interactions.

PACC: 7138; 7127

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 59871024).