

# 电子相互作用和高聚物中的极化子

张 淳 马允胜 孙 鑫

(复旦大学物理系, 上海 200433; 中国科学院红外物理国家实验室, 上海 200083)

叶 成

(中国科学院化学研究所, 北京 100080)

(1998 年 5 月 12 日收到; 1998 年 8 月 10 日收到修改稿)

各种电致发光聚合物具有非简并基态. 当电子和空穴注入后, 形成的载流子是极化子. 极化子的大小和能量决定于电子相互作用. 目前大家采用 Hubbard model 来描述聚合物中的电子相互作用, 所得到的结果与实验不符. Hubbard model 和 extended Hubbard model 对窄能带体系是好的近似, 但聚合物是宽能带, 反映价键关联的非对角相互作用(在 extended Hubbard model 中被略去)有重要贡献, 特别是在强屏蔽情况下, 价键关联与 Hubbard 关联相互竞争, 可纠正现有理论的缺陷.

PACC: 7138; 7190

## 1 引 言

1990 年发现高聚物 PPV 具有电致发光的性质, 随后又在 PPP, PPQ 等一系列高聚物中都观察到电致发光<sup>[1]</sup>, 这不但具有实用价值(可研制大面积完全柔性的显示屏), 而且揭开了对高聚物中发光机理的基础研究. 这些具有电致发光性质的高聚物的基态都是非简并的, 其主要载流子是极化子<sup>[2]</sup>. 当空穴或电子注入到这些高聚物后, 就形成带正电或负电的极化子. 目前, 对于高聚物的电致发光机理, 存在着激烈地争论<sup>[3]</sup>. 一派认为正负极化子先形成激子(exciton), 随后激子发光. 另一派则认为是自由极化子的复合发光. 为了澄清这种争论, 就需要先对高聚物中极化子的尺度和能量进行仔细的研究, 在此基础上再来确定正负极化子形成激子的束缚能. 如果束缚能大于 0.1 eV, 是激子机理; 若束缚能远小于 0.1 eV, 可用自由载流子模型. 这两种机制直接关系到发光的量子效应, 对于激子发光要限于单态, 因而只有 25% 的概率; 而后者不受此限制, 发光量子效应可趋向于 1.

大家知道电子相互作用对高聚物中的元激发(孤子, 激子, 极化子)有重要影响. 由于 Hubbard 模型在多种凝聚态体系中(过渡金属, 稀土元素, 重费米子, 氧化物超导体)取得成功, 现在已形成一种习惯, 在研究一种新的体系时, 就应用 Hubbard 模型来描述其中的电子相互作用, 对于高聚物也是如此, 文献[4—7]利用 Hubbard 模型计算了高聚物中元激发的大小  $\xi$ , 结果表明, 随着电子相互作用的增加,  $\xi$  呈指数减小, 在实际的电子相互作用

\* 国家自然科学基金(批准号: 19874014), 国家高技术发展计划(批准号: 863-715-010)和上海应用物理中心资助的课题.

范围内,由此算出的  $\xi$  比实际值小许多<sup>[8]</sup>.应该指出,不管体系的差别和 Hubbard 模型的适用条件,都采用这种模型是一种不良倾向.实际上,Hubbard 模型仅适用于窄能带体系,此时电子相互作用的非对角元很小,可以忽略.上面列举的几种体系都是窄能带,因而取得成功.高聚物的能带宽度大于 10 eV,是宽能带,非对角元有重要贡献,不能忽略,而且非对角元代表的是价键关联,这正是高聚物的特征.因此用 Hubbard 模型来描述高聚物体系是不恰当的.这也是  $\xi$  的理论值与实验值不符合的根本原因.

本文将根据高聚物具有宽能带的特点,用普遍的屏蔽库仑势来描述电子相互作用,在二次量子化表象,它包含了所有的对角和非对角元,因而能反映高聚物中的价键关联<sup>[9]</sup>.我们的理论表明,在高聚物中,价键关联和 Hubbard 关联相互竞争,会抑制 Hubbard 关联所产生的影响,因而能克服现有理论的缺陷.

## 2 理论方法

### 2.1 CBF 方法

CBF 方法是一种在实空间中求解量子多体问题的变分方法.

考虑电子间的相互作用后,体系不再能够严格求解,但我们总可以把多体波函数写成

$$\Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \dots, \mathbf{N}) = D[\Phi] \times f(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \dots, \mathbf{N}),$$

其中  $D[\Phi]$  为无相互作用时的体系波函数,  $f$  为由相互作用所引起的  $n$  个电子的关联因子.

关联因子又可形式的写为

$$f(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \dots, \mathbf{N}) = \prod_{i,j} f_{i,j} \prod_{i,j,k} f_{i,j,k} \dots$$

其中  $f_{i,j}$  是二体关联因子,  $f_{i,j,k}$  是三体关联因子等等,对于排斥作用体系,电子密度不是太高,可忽略三体及三体以上的关联,于是波函数可写为

$$\Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \dots, \mathbf{N}) = D[\Phi] \times \prod_{i,j} f(x_i - x_j) \dots$$

将此试探波函数代入能量表达式

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}, \quad (1)$$

可算出能量  $E$ ,再将能量对关联因子作泛函变分,取其极值,即可确定  $f(x_i - x_j)$  的具体形式,从而求得波函数.此即 CBF 方法的基本框架.

在我们的问题中,哈密顿量由下式描述:

$$\hat{H} = \sum_i \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx_i^2} + \sum_n V(x_i - X_n) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i,j} v(x_i - x_j) + \frac{K}{2} \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2 \dots \quad (2)$$

其中  $i, j$  为电子指标,  $n$  为晶格指标.第一项是电子动能,第二项  $V(x_i - X_n)$  描述电子晶格间的势场,第三项  $v(x_i - x_j)$  描述电子相互作用,本文中即屏蔽库仑势

$$v(x_i - x_j) = \frac{u_0}{\sqrt{(x_i - x_j)^2 + a^2}} e^{-\beta |x_i - x_j|/a} \quad (3)$$

式中  $u_0$  为作用强度,  $\beta$  为屏蔽常数. 最后一项是晶格弹性能.

将关联因子表为  $f_{i,j} = e^{u_{i,j}}$ , 并引入定义

$$p(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{N!}{(N-n)!} \frac{\int \dots \int |\psi(x_1, x_2, \dots, x_n)|^2 dx_{n+1} \dots dx_N}{\int \dots \int |\psi(x_1, x_2, \dots, x_n)|^2 dx_1 \dots dx_N}, \quad (4)$$

$$p(x_1) p(x_2) \dots p(x_n) g(x_1, x_2, \dots, x_n) = p(x_1, x_2, \dots, x_n). \quad (5)$$

以上,  $p(x_1, x_2, \dots, x_n)$  称为  $n$  电子密度分布函数,  $g(x_1, x_2, \dots, x_n)$  称为  $n$  电子关联函数. 代入(1)式, 能量可写作

$$E = E_0 + E_{es} + E_{ex} + T + E_{el},$$

其中  $E_0$  是无相互作用时单电子的能量,  $E_{es}$  是体系的静电能,  $E_{ex}$  是交换能,  $T$  是关联能,  $E_{el}$  是弹性能, 它们分别为

$$\begin{aligned} E_0 &= \sum_k \epsilon_k, \\ E_{es} &= \frac{1}{2} \int d1 [p(1) - n_0] \int d2 [p(2) - n_0] v(12), \\ E_{ex} &= \frac{1}{2} \int d1 p(1) \int d2 p(2) [g(12) - 1] v(12), \\ T &= T_3 + T_4, \\ T_3 &= \frac{\hbar^2}{8m} \int d1 p(1) \int d2 p(2) g(12) (\nabla_1 u_{12})^2, \\ T_4 &= \frac{\hbar^2}{8m} \int d1 \int d2 \int d3 p(123) (\nabla_1 u_{12}) (\nabla_1 u_{13}). \end{aligned}$$

上式中  $\epsilon_k$  为  $k$  能级的单电子能级. 可见, 只要计算出分布函数和关联函数, 代入以上各式, 即可求出能量, 但直接从定义(4), (5)式出发是非常困难的, 通常采用‘微分—积分’方法, 如下所述:

令,  $f_{i,j} = e^{\lambda u_{i,j}}$ ,  $\lambda$  为参数, 波函数成为

$$\psi(1, 2, \dots, N) = D[\Phi] e^{\lambda \sum_{i,j} u_{i,j}},$$

将此波函数代入(4), (5)式两边对  $\lambda$  微分再积分, 其中反复利用(4), (5)式, 就可获得一组积分方程.

$$\text{对 } n=1, \text{ 可得 } p(1|\lambda) = p(1|\lambda=0) \exp \left[ \int_0^\lambda A(1|\lambda') d\lambda' \right], \quad (6)$$

其中

$$A(1|\lambda) = \int u_{12} p(2|\lambda) g(12|\lambda) d2 + \frac{1}{2} \iint u_{23} p(2|\lambda) p(3|\lambda) [g(123|\lambda) - g(23|\lambda)] d2 d3.$$

对  $n=2$ ,

$$g(12|\lambda) = g(12|\lambda=0) \exp \left[ \int_0^\lambda d\lambda' B(12|\lambda') / g(12|\lambda') \right], \quad (7)$$

其中

$$B(12|\lambda) = g(12|\lambda)[u_{12} - A(1|\lambda) - A(2|\lambda)] + \int [u_{13} + u_{23}] p(3|\lambda) g(123|\lambda) d3 \\ + \frac{1}{2} \iint u_{13} p(3|\lambda) p(4|\lambda) [g(1234|\lambda) - g(12|\lambda) g(34|\lambda)] d3 d4.$$

类似可得  $n=3, 4, \dots$  的情况, 这是一套无穷长的积分方程链, 必须采用切断近似使其封闭, 前人的工作已经证明<sup>[10]</sup>, 对于这类问题卷积近似是有效且较准确的近似, 其中思想是将多粒子关联函数用单粒子和两粒子的分布函数和关联函数表示: 引入  $h(12) = g(12) - 1$ , 可知  $h(12)$  是收敛很快的短程作用因子, 于是可将多粒子关联函数用  $h(12)$  展开<sup>[11]</sup>. 采用这种近似后, 方程(6), (7)便封闭, 可用迭代法解之, 其形式如下:

$$p(1|\lambda) = p(1|\lambda=0) \exp \left[ \int_0^\lambda A(1|\lambda') d\lambda' \right], \\ g(12|\lambda) = g(12|\lambda=0) \exp \left[ \int_0^\lambda k(12|\lambda') d\lambda' \right].$$

其中

$$A(1|\lambda) = \sum_{n=1}^6 A_n(1|\lambda), \\ A_1(1|\lambda) = \int d2 p(2) u_{12}, \\ A_2(1|\lambda) = \int d2 p(2) h(12) u_{12}, \\ A_3(1|\lambda) = \int d2 p(2) \gamma_1(12), \\ A_4(1|\lambda) = \int d2 p(2) A_2(2) h(12), \\ A_5(1|\lambda) = \frac{1}{2} \int d2 p(2) h(12) \gamma_1(12), \\ A_6(1|\lambda) = \int d2 p(2) h(12) A_5(2),$$

其中  $\gamma_1(12) = \int d3 p(3) h(13) u_{23}$ .

$$k(12|\lambda) = \gamma(12) + \frac{1}{g(12)} [\delta(12) + \delta(21) + \zeta(12) + \xi(12)], \\ \gamma(12) = u_{12} + \gamma_1(12) + \gamma_1(21) + \gamma_2(12), \\ \gamma_2(12) = \int d3 p(3) h(13) \gamma_1(23), \\ \delta(12) = \int d3 p(3) h(13) \gamma(13) h(23), \\ \zeta(12) = \int d3 p(3) h(13) \delta(32), \\ \xi(12) = \int d3 p(3) h(13) h(23) A(3).$$

迭代初始值由单电子能带论给出

$$p(1 | \lambda = 0) = \sum_{k, s} |\phi_{k, s}(1)|^2,$$

$$g(12 | \lambda = 0) = 1 - \sum_s \frac{|\sum_k \phi_{ks}^*(1) \phi_{ks}(2)|^2}{p(1 | \lambda = 0) p(2 | \lambda = 0)},$$

其中  $\phi_{ks}$  是能级为  $k$ , 自旋为  $s$  的单电子轨道波函数。

同样, 我们可以对关联能应用卷积近似展开:

$$T_4 = T_{41} + T_{42} + T_{43},$$

其中

$$T_{41} = \frac{\hbar^2}{8m} \int d1 p(1) \int d2 p(2) \int d3 p(3) g(12) g(13) (\nabla_1 u_{12}) \cdot (\nabla_1 u_{13}),$$

$$T_{42} = \frac{\hbar^2}{8m} \int d1 p(1) \int d2 p(2) \int d3 p(3) h(23) (h(12) + g(12)) (\nabla_1 u_{12}) \cdot (\nabla_1 u_{13}),$$

$$T_{43} = \frac{\hbar^2}{8m} \int d1 p(1) \int d2 p(2) \int d3 p(3) \int d4 p(4) h(14) h(24) h(34) (\nabla_1 u_{12}) \cdot (\nabla_1 u_{13}).$$

以上即为本文所用的完整的 CBF 方法。

## 2.2 Kronig-Penny 模型

CBF 方法需要在实空间中求解密度分布函数和关联函数, 为使计算简化, 本文对品格势场用 Kronig-Penny 模型代替, 因为我们所关心的物理本质是电子关联, 单电子态的简化不影响实质。

Kronig-Penny 模型将每个格点的势场取为

$$V(x) = \begin{cases} 0, & \text{当 } -b/2 \leq x - X_n \leq b/2 \\ V_0, & \text{其他} \end{cases}$$

$b$  为势阱宽度,  $V_0$  为势阱深度, 对于单电子模型, 以上势场可严格求解<sup>[9]</sup>。

极化子由正反孤子对束缚而成, 其格点位形也可由正反孤子对描述。

$$X_n = n \times a + (-1)^{(n+2j)} \times k_0 \times c_0 \times \tanh[k_0 \times (n \times a + \gamma_0 - a)] - (-1)^n \times k_0 \times c_0 \times \tanh[k_0 \times (n \times a - \gamma_0)] - (-1)^n u. \quad (8)$$

以上  $c_0$  为由体系所决定的常数(本文中取作  $0.004 \text{ nm}^2$ ,  $a$  为晶格常数,  $u$  为二聚化常数(通过对二聚化基态计算得到),  $k_0$  为孤子半宽的倒数,  $\gamma_0$  为两孤子间的距离的一半,  $j$  可由  $(\gamma_0/a)$  取整得到。  $k_0, \gamma_0$  还要满足约束:

$$\tanh(2k_0\gamma_0) = k_0\zeta_0,$$

$\zeta_0$  为两孤子远离时的半宽。

本文正是在这样的模型下, 通过对  $\gamma_0$  的变分, 以求能量最小的稳定状态。

## 3 结果与讨论

### 3.1 单电子模型

通过对单电子模型的模拟, 与已有的理论进行比较, 可进一步检验我们的理论方法是

否合理. 本文采用 64 个格点所组成的链, 参数取  $a=0.122 \text{ nm}$ ,  $b=0.06 \text{ nm}$ ,  $v_0=40 \text{ eV}$ ,  $k=5000 \text{ eV/nm}^2$ .

图 1 显示出当正反孤子对由完全分离—逐渐靠近—至重合的过程中, 会在某一距离处达到能量极小, 这个稳定的束缚态便是极化子构形.

图 2 绘出了极化子的序参量分布.

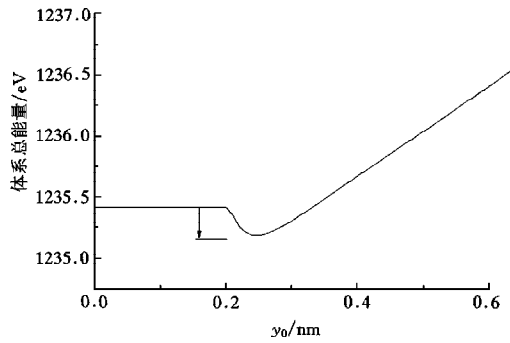


图 1 单电子 model 下极化子位形能量随孤子中心位置  $y_0$  的变化

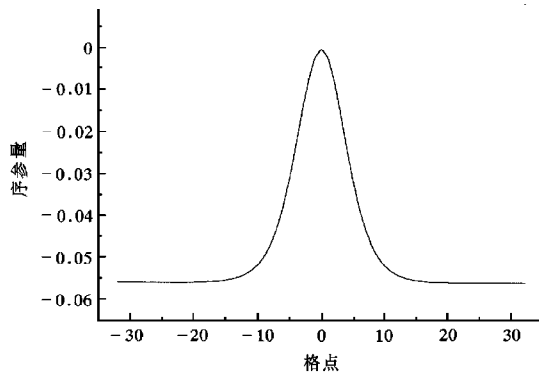


图 2 极化子位形(各格点的序参量)

图 3 至图 6 画出了两孤子不同距离时体系第 33 条能级的电子波函数, 这是一条反对称的能级, 可以清楚地看到两孤子由重合到逐渐分离的过程中, 电子波函数由广延态逐渐演变成极化子的定域态, 而后又分离, 成为正反孤子对的定域能级.

以上结果均与已有理论<sup>[2]</sup>符合.

### 3.2 电子相互作用对极化子性质的影响

1. 对定域性的影响 电子相互作用由屏蔽库仑势(3)式描述, 其屏蔽常数和作用强度因体系而异. 本文在不同的屏蔽常数  $\beta$  下研究了极化子位形中  $y_0$ ,  $k_0$  随作用强度  $u_0$  的变化. 图 7, 图 8 显示了结果.

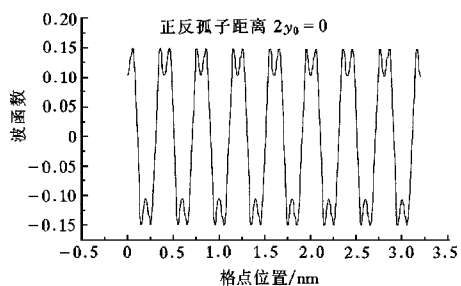


图3 电子波函数(1)

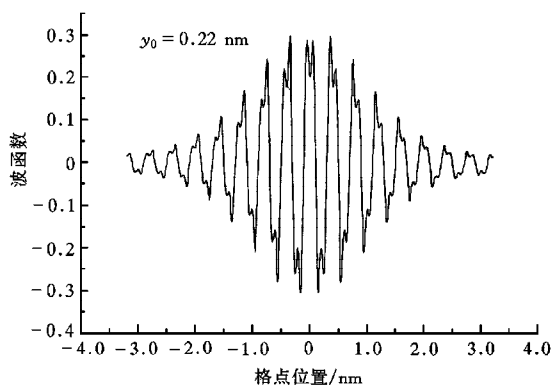


图4 电子波函数(2)

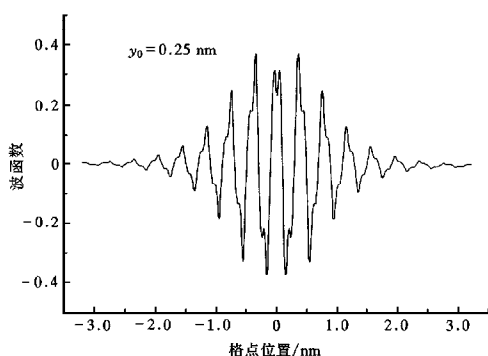


图5 电子波函数(3)

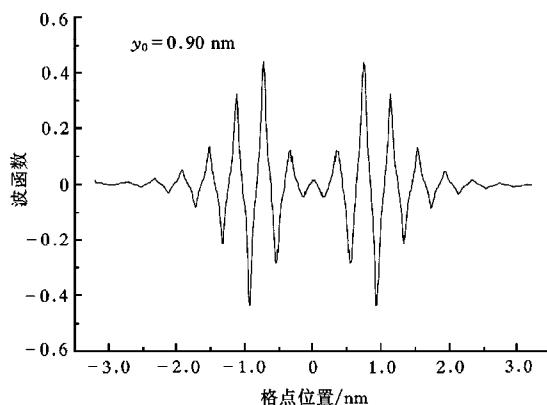


图6 电子波函数(4)

从图中可以看出弱屏蔽  $\beta \leq 0.5$  时,随着  $u_0$  增加,  $y_0$ ,  $k_0$  将减小,而当强屏蔽  $\beta > 0.5$  时,  $y_0$ ,  $k_0$  将随之增大.此变化趋势与孤子情况一致<sup>[11]</sup>.

这结果表明屏蔽对于体系确实有着至关重要的作用.当屏蔽弱时,电子相互作用使极化子的定域性增强,减小了极化子的尺度.而屏蔽强时,电子相互作用使极化子的定域性减弱,增大了极化子的尺度,对于实际材料  $\beta$  约为 1,此时,电子相互作用使元激发的尺度略有增加,这与实验相符<sup>[8]</sup>.

文献[12]指出:在二次量子化表象中,屏蔽库仑势将被表达为两部分,对角相互作用和非对角相互作用.前者反映格点电荷排斥对应于 Hubbard model 和 Extended Hubbard model,后者包含键电荷和格点电荷间的排斥以及键电荷之间的排斥,当屏蔽很弱时,对角元远远大于非对角元,屏蔽逐渐增强,非对角元与对角元的比值便迅速变大,非对角相互作用对体系的影响便也越来越重要.文献[9]已经表明,Hubbard model 之所以在二聚化和孤子的计算中失败,正是因为它忽略了非对角相互作用.

对于我们的结果,可以这样理解:弱屏蔽时,对角相互作用占主导地位,它阻碍单双键

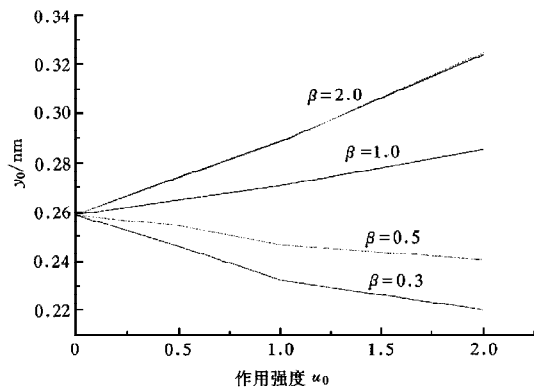


图 7 相互作用对孤子间距离的影响

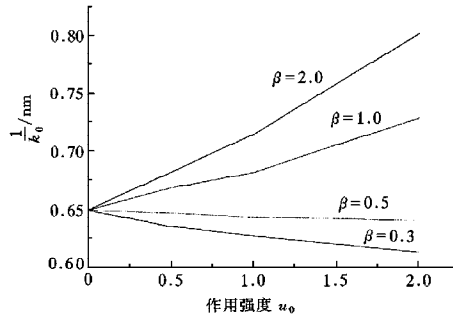


图 8 相互作用对孤子半宽的影响

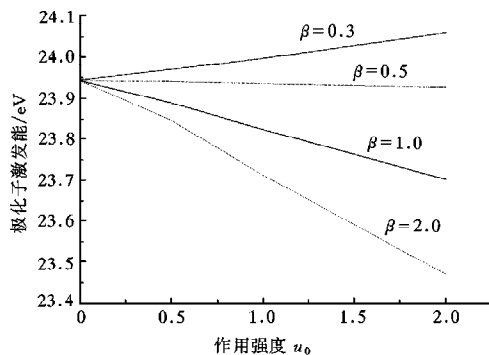


图 9 相互作用对极化子激发能的影响

的交换,将使体系趋向于二聚化,于是极化子的定域性便增强;屏蔽增强时,非对角相互作用迅速增加,它减弱单双键的差异,使二聚化变小,将使体系趋向于均匀,于是极化子的定域性便减弱。

2. 对激发能的影响 极化子的激发能由带负电体系极化子位形的能量与中性体系二聚化能量之差定义。

图 9 显示了不同屏蔽下,激发能随作用强度的变化:弱屏蔽时,激发能随作用强度增加而增加;强屏蔽时,激发能随作用强度增加而减少。

- [1] J.H.Burroughes, *et al.*, *Nature*, **347**(1990), 539.
- [2] A.J.Heeger, *et al.*, *Rev. Mod. Phys.*, **60**(1988), 781.
- [3] N.S.Sariciftci, *Primary photoexcitations in conjugated polymers: molecular exciton versus semiconductor Band model* (World Scientific, 1997).
- [4] V.Kuprievish, *Phys. Rev.*, **B40**(1989), 3882.
- [5] W.K.Wu, J.Kivelson, *Phys. Rev.*, **B33**(1986), 8546.
- [6] 解士杰、梅良模、孙鑫, *物理学报*, **40**(1991), 957 [Xie Shi-jie, Mei Liang-mo, Sun Xun, *Acta Physica Sinica*, **40**(1991), 957(in Chinese)].
- [7] E.Jeckelmann and D.baeriswyl, *Synth. Met.*, **65**(1994), 211.
- [8] S.Kuroda, H.Shirakawa, *Synth. Met.*, **17**(1987), 423.
- [9] C.Q.Wu, X.Sun, K.Nasn, *Phys. Rev. Lett.*, **59**(1987), 831.
- [10] X.Sun, M.Farjam, C.W.Woo, *Phys. Rev.*, **B28**(1983), 5599.
- [11] Y.S.Ma, C.Q.Wu, X.Sun, R.L.Fu, *Acta Physica Sinica*, **46**(1997), 353(in Chinese).
- [12] X.Sun, H.Y.Chen, C.Q.Wu, R.T.Fu, R.L.Fu, *Acta Physica Sinica*, **40**(1991), 103(in Chinese).

## ELECTRON INTERACTION AND THE POLARON IN POLYMERS\*

ZHANG CHUN MA YUN-SHENG SUN XIN

(*Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433;*

*National Laboratory of Infrared Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083*)

YE CHENG

(*Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

(Received 12 May 1998; revised manuscript received 10 August 1998)

### ABSTRACT

Currently, the extended Hubbard model, which is a good approximation only for narrow-band system, suggests that the width of polaron in polymer is heavily reduced by the electron-electron interaction. However, the polymers possess wide band, so the off-diagonal correlation cannot be neglected. We considered the effects of full electron-electron correlation on the width and the creation energy of polaron in polymer. In the case of strong screening, our results are greatly different from those of Hubbard model. This suggests that in polymer, the Hubbard model should be gone beyond.

PACC: 7138; 7190

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19874014) and the National High Technology Development Program of China (Grant No. 863-715-010) and Shanghai Center of Applied Physics.