

高分子中双激子态对外电场的线性响应*

赵二海 姜 浩 吴长勤 徐晓华 孙 鑫

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

(1998 年 11 月 19 日收到)

在外电场中, 非简并基态共轭高分子中的双激子具有反向极化的奇异特性. 利用响应函数求得高分子链的双激子态在任意频率下的动态极化率 $\chi(\omega)$, 并通过求 $\omega \rightarrow 0$ 极限, 给出双激子态的静态极化率 χ , 证实了 χ 确实为负值. 并与激子态和基态作了比较, 分析了分子负极化率的起因. 考察了响应函数在低频时的行为, 指出激子和双激子的激发浓度增大会导致材料折射率 $n(\omega)$ 向不同方向变化.

PACC: 7150; 6320; 7870

1 引 言

自 90 年代初发现高分子材料可以实现电致发光^[1]以来, 人们对高分子中的激子和光学性质进行了大量研究^[2-5]. 因为高分子电致发光是在电场下进行的, 激子的极化对发光过程有重要的影响. 文献[6, 7]指出, 激子和双激子在电场中的极化方向是相反的, 激子的感应电偶极矩沿电场方向(正极化), 双激子却具有奇异的极化性质, 其感应电偶极矩逆电场方向(负极化), 这似乎违反了库仑定律, 而且迄今为止, 还未观察到任何具有负极化率的分子. 从文献[6]的分析可看出, 对于基态, 任何体系的极化率必是正值, 但是对于某些特殊的激发态, 其极化率可以为负值. 这是波函数正交所产生的量子效应, 这种极化特性可以产生一种新的光致现象(photoinduced phenomenon)——光致极化反转, 它可以制成单分子的超快光电开关, 开关时间约为 200 fs. 在文献[6]中, 先根据微扰论计算高分子在静场中的电荷分布 $P(x)$, 然后确定激子和双激子的电偶极矩, 求得静态极化率 $\chi(\omega=0)$. 实际上, 通过响应函数可以直接求得任意频率下的动态极化率 $\chi(\omega)$, 这种方法更加普遍可靠, 并更有利于揭示负极化的原因. 本文用格林函数方法来计算动态极化率 $\chi(\omega)$, 并用以核实激子和双激子是否具有相反的极化性质. 从本文的结果可以看到, 当 $\omega \rightarrow 0$ 时, 用响应函数得到的结果与文献[6]一致, 这进一步证实了双激子确实是负极化的.

2 模型与方法

采用 SSH 哈密顿量^[8,9]描述有限长(格点原子数为 N)的非简并基态共轭高分子链

*国家自然科学基金(批准号: 59790050 和 19874014)和国家高技术研究发展计划(批准号: 715-010)及上海应用物理研究中心资助的课题.

$$H_0 = - \sum_{l, \sigma} t_{0-} \alpha (u_{l+1} - u_l) + (-1)^l t_e [C_{l+1, \sigma}^+ C_{l, \sigma} + \text{H. c.}] + \frac{K}{2} \sum_l (u_{l+1} - u_l)^2 - K' \sum_l (u_{l+1} - u_l), \quad (1)$$

其中 u_l 为第 l 个格点原子的位移, $C_{l, \sigma}$ 为第 l 个格点原子处自旋为 s 的 π 电子的湮没算符, t_e 用来描写非简并基态, K 为弹性常数, 最后一项是为了防止有限长开链的塌缩而引进的^[10, 11].

有外电场时, 体系的哈密顿量为

$$H_t = H_0 + H_{\text{ext}}, \quad H_{\text{ext}} = -E(t)P(t), \quad (2)$$

$P(t)$ 为体系的电偶极矩, 这里忽略了外电场在空间的变化, 因为相对于电磁波波长, 高分子链长是一小量, 并假设电场沿高分子链的方向.

定义动态响应函数(即推迟格林函数) $\chi(t, t')$ ^[12],

$$\delta \langle P(t) \rangle = \int dt' \chi(t, t') \delta E(t'), \quad (3)$$

其中平均值 $\langle P(t) \rangle = \langle s' | P(t) | s' \rangle, | s' \rangle$ 为我们所感兴趣的体系的本征态, $\chi(t, t')$ 的物理意义为电极化率, 易知 $\chi(t, t') = \chi(t - t')$, 且含阶梯函数 $\theta(t - t')$ 因子, 因此引入定义 $\chi''(t - t')$,

$$\chi(t - t') = 2i\chi''(t - t')\theta(t - t'). \quad (4)$$

H_{ext} 可视为微扰, 在相互作用图景 I 中, 从 H_0 开始, 绝热引入与外电场的相互作用 H_{ext} , 在线性近似下, 可得^[12]

$$\chi(t - t') = \frac{i}{\hbar} \theta(t - t') \langle s | [P_I(t), P_I(t')] | s \rangle. \quad (5)$$

考察响应函数的谱表示, 取 $t' = 0$, 在 H_0 的对角表象(能量本征值 $\hbar\omega_n$, 本征态 $|n\rangle$) 中

$$\begin{aligned} \langle s | [P_I(t), P_I(0)] | s \rangle &= \langle s | [e^{iH_0 t/\hbar} P_I(0) e^{-iH_0 t/\hbar}, P_I(0)] | s \rangle \\ &= \sum_n e^{i(\omega_s - \omega_n)t} |\langle s | P | n \rangle|^2 - \sum_n e^{-i(\omega_s - \omega_n)t} |\langle s | P | n \rangle|^2, \end{aligned} \quad (6)$$

其中 $|s\rangle$ 为我们所感兴趣的未加电场时体系的本征态, $P = P(0) = P_I(0)$ 为薛定谔图景中的电偶极矩算符.

定义 $\chi''(t)$ 的傅里叶变换 $\chi''(\omega)$, 可得

$$\chi''(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \chi''(t) = \frac{\pi}{\hbar} \sum_n |\langle s | P | n \rangle|^2 \{ \delta(\omega + \omega_s - \omega_n) - \delta(\omega - \omega_s + \omega_n) \}, \quad (7)$$

再定义 $\chi(t)$ 的拉普拉斯变换 $\chi(z) = \int_0^{\infty} dt \chi(t) e^{zt}$, 它在复平面的上半平面解析, 对于实数 ω , 定义 $\chi(\omega) = \lim_{\xi \rightarrow 0} \chi(\omega + i\xi)$, 它一般为复数, 可证明^[12] 其虚部即为 $\chi''(\omega)$

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega), \quad (8)$$

利用色散关系, 实部 $\chi'(\omega)$ 为

$$\chi'(\omega) = P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\chi''(\omega')}{\omega' - \omega} = \frac{1}{\hbar} \sum_n |\langle s | P | s \rangle|^2 \left[\frac{1}{\omega_n - \omega_s - \tilde{\omega}} - \frac{1}{\omega_s - \omega_n - \tilde{\omega}} \right], \quad (9)$$

其中 P 为积分主值.

在物理意义上, $\chi(\omega) = \frac{\delta \langle P(\omega) \rangle}{\delta E(\omega)}$, 其实部 $\chi'(\omega)$ 为电极化率, 其虚部 $\chi''(\omega)$ 为光吸收^[12].

静态极化率 χ 对应 $\omega \rightarrow 0$ 时 $\chi'(\omega)$ 的极限, 由于 $\chi''(\omega)$ 为奇函数,

$$\chi = \lim_{\omega \rightarrow 0} \chi(\omega) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \chi'(\omega), \quad (10)$$

所以对 $\omega \rightarrow 0$, χ 与 $\chi'(\omega)$ 具有相同的正负号.

先求出无外电场时双激子态的晶格位形 $\{|ul\rangle\}$ 和格点表象中单电子能量本征态 $\{|i\rangle\}$. 对 SSH 哈密顿量, 电偶极矩算符为

$$P = \sum_{l,\sigma} ea \left[l - \frac{N+1}{2} \right] C_{l,\sigma}^\dagger C_{l,\sigma}, \quad (11)$$

其中 N 为晶格原子个数, a 为相邻晶格原子的平均距离, e 为电子电量, 并取链的中点为坐标原点, 把 P 交换到单电子能量表象 $\{|i\rangle\}$

$$P = \sum_{j\sigma} B_{ij} C_{i\sigma}^\dagger C_{j\sigma}, \quad B_{ij} = ea \sum_l \langle i | l \rangle \langle l | j \rangle \left[l - \frac{N+1}{2} \right], \quad (12)$$

所以矩阵元 $\langle s | P | n \rangle$ 的选择规则为 $|n\rangle \propto C_{j\sigma}^\dagger C_{i\sigma} |s\rangle$, 即仅允许单电子跃迁 $|i\sigma\rangle \rightarrow |j\sigma\rangle$. $|i\sigma\rangle$ 必须为占据态, $|j\sigma\rangle$ 必须为未占据态, 且 $i \neq j$.

$$\omega_n = \omega_s + \omega_j - \omega_i = \sum_k^{\text{occu}} \omega_k + \omega_j - \omega_i, \quad (13)$$

可以得出

$$\chi''(\omega) = \frac{4\pi}{\hbar} (ea)^2 \sum_{ij} B_{ij}^2 \{ \delta(\omega + \omega_i - \omega_j) - \delta(\omega - \omega_i + \omega_j) \}, \quad (14)$$

$$\chi'(\omega) = \frac{4}{\hbar} (ea)^2 \sum_{ij} B_{ij}^2 \left[\frac{1}{\omega_j - \omega_i - \tilde{\omega}} - \frac{1}{\omega_i - \omega_j - \tilde{\omega}} \right], \quad (15)$$

$$\chi = \frac{4}{\hbar} (ea)^2 \sum_{ji} B_{ij}^2 \frac{1}{\omega_j - \omega_i}. \quad (16)$$

例如对双激子态

$$|s\rangle = C_{N/2+1,\uparrow}^\dagger C_{N/2+1,\downarrow}^\dagger C_{N/2-1,\uparrow}^\dagger C_{N/2-1,\downarrow}^\dagger \cdots C_{1,\uparrow}^\dagger C_{2,\downarrow}^\dagger |0\rangle. \quad (17)$$

类似地可对激子态和二聚化基态进行计算.

3 结果

本文的计算以顺式聚乙炔为模型, 所取参数为 $t_0 = 2.5 \text{ eV}$, $t_e = -0.05 \text{ eV}$, $\alpha = 41 \text{ eV/nm}$, $K' = 1.25\alpha$, $K = 210 \text{ eV/nm}$, $a = 0.122 \text{ nm}$, $N = 100$.

3.1 二聚化基态、激子单态和双激子态的静态电极化率

二聚化基态、激子单态和双激子态的能级图见图 1. 计算结果见表 1. 从中可以看

到, 双激子态的静态极化率 χ 为负值. 这主要是因为这时能隙中央的两个自陷能级(第 50 条和 51 条能级)靠得很近, $E_{51} - E_{50}$ 很小, 同时它们距离其他能级又很远: $E_{51} - E_{50} \approx 0.28 \text{ eV}$, 能隙 $\Delta = E_{52} - E_{49} = 1.75 \text{ eV}$; 而且它们的波函数有较大的重叠, $B_{51,50}$ 较大, 由(16)式可见, 这两个能级之间的单电子跃迁 $|51\rangle \rightarrow |50\rangle$ 对 χ 的贡献是主要的. 由于电子填充在能级上, 这一项的贡献 $\frac{4}{h} (ea)^2 B_{51,50}^2 \frac{1}{\omega_{50} - \omega_{51}}$ 为负值, 导致 $\chi < 0$.

对于基态, 任何允许的单电子跃迁对 χ 的贡献均为正值. 对于激子单态, 虽然也有从高能态 $|51\rangle$ 到低能态 $|50\rangle$ 的跃迁, 但这一负值项的贡献被 $|51\rangle \rightarrow |50\rangle$ 的跃迁抵消, 总的 χ 为正值.

由此可以看出, 分子的负极化率来源于激发态分子的特殊能级结构和电子在能级上的填充方式. 通过设计一定能级结构的分子, 将其激发到合适的激发态, 即可得到具有负极化率的分子.

3.2 二聚化基态、激子单态和双激子态的 $\chi'(\omega)$ 和 $\chi''(\omega)$ 在低频时的行为

由(14)和(15)式, 响应函数(电极化率)虚部 $\chi''(\omega)$ 为 ω 的奇函数, 实部 $\chi'(\omega)$ 为 ω 的偶函数. $\chi''(\omega)$ 为一系列 $\delta(\omega - \omega_k)$ 函数之和, 在频率 $\omega = \omega_k$ 处, 将发生光吸收, 这时实部 $\chi'(\omega)$ 发散.

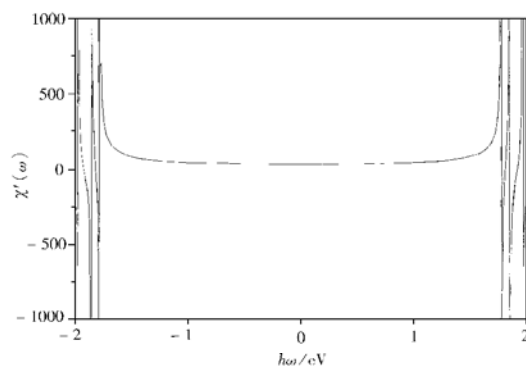


图2 二聚化基态的 $\chi'(\omega)$ 在低频时的行为

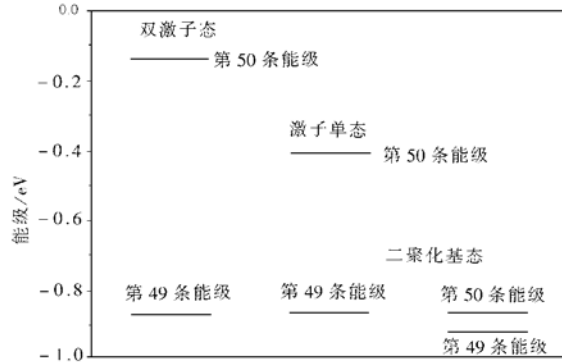


图1 二聚化基态、激子单态和双激子态的能级

表1 二聚化基态、激子单态和双激子态的静态极化率计算结果

	二聚化基态	激子单态	双激子态
静态极化率 $4(ea^2)/h$	33	82	-258

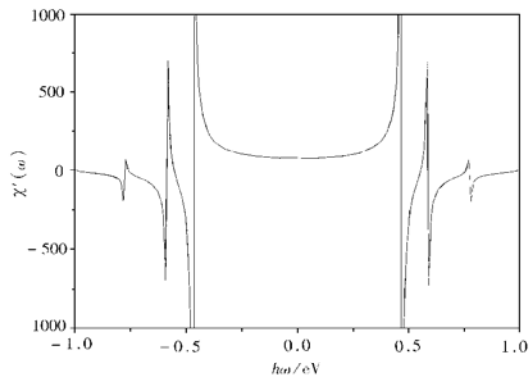


图3 激子单态的 $\chi'(\omega)$ 在低频时的行为

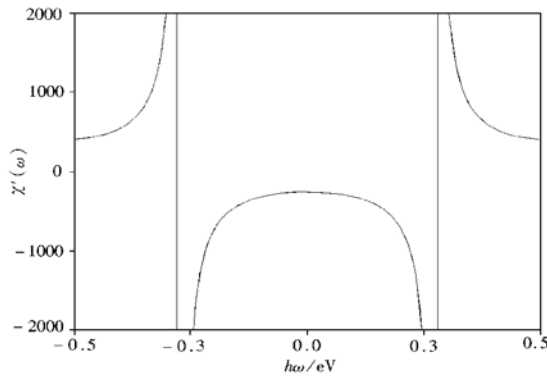


图 4 双激子态的 $\chi''(\omega)$ 在低频时的行为

二聚化基态、激子单态和双激子态的 $\chi''(\omega)$ 在低频时的行为有重要的区别, 见图 2—图 4.

对于较小的 ω , 尚未发生光吸收, $\chi''(\omega) = 0$. 此时, 对双激子态, $\chi''(\omega) = \chi''(\omega) < 0$, 说明对低频交变场, 被激发至双激子态的顺式聚乙炔链, 其极化电场与外电场有 π 相位差, 因此当双激子激发浓度增大时, 顺式聚乙炔材料的折射率 $n(\omega)$ 将减小. 相反地, 基态和被激发至激子单态的顺式聚乙炔链, $\chi''(\omega) = \chi''(\omega) > 0$. 由于激子态的 $\chi''(\omega)$ 大于基态的 $\chi''(\omega)$, 当激子激发浓度增大时, 顺式聚乙炔材料的折射率 $n(\omega)$ 将增大. 这些性质都与双激子态的静态极化率 χ'' 为负值有直接联系.

4 小 结

利用线性响应理论, 求得了高分子链的双激子态对任意频率的外电场的动态极化率 $\chi''(\omega)$, 证实了双激子态的静态极化率 χ'' 确实为负值, 而激子态和基态的静态极化率为正值, 并比较了它们的大小. 分析指出, 通过设计能级结构, 将其激发到合适的激发态, 可以期望在分子以外的其他体系(如量子阱)中, 实现负极化. 同时, 在低频时通过测量材料折射率 $n(\omega)$ 与双激子(及激子)激发浓度的关系, 可以得到双激子态具有负极化率的间接证据.

- [1] J. H. Burroughes *et al.*, *Nature*, **347**(1990), 539.
- [2] V. A. Shakin, *Phys. Rev.*, **B50**(1994), 4306.
- [3] Y. Shimoi, S. Abe, *Phys. Rev.*, **B52**(1994), 14113.
- [4] Z. Shuai, J. L. Bredas, *Phys. Rev.*, **B52**(1995), 13730.
- [5] Z. G. Yu, R. T. Fu *et al.*, *Phys. Rev.*, **B52**(1995), 4849.
- [6] 傅柔励、叶红娟、李 蕾等, 物理学报, **47**(1998), 94 [Fu Rou-li, Ye Hong-juan, Li Lei *et al.*, *Acta Physica Sinica*, **47**(1998), 94(in Chinese)].
- [7] 赵二海、傅荣堂、孙 鑫等, 物理学报, **47**(1998), 2031 [Zhao Er-hai, Fu Rong-tang, Sun Xin *et al.*, *Acta Physica Sinica*, **47**(1998), 2032(in Chinese)].
- [8] W. P. Su, J. R. Schrieffer, A. J. Heeger, *Phys. Rev.*, **B22**(1980), 2099.
- [9] S. A. Brazovskii, N. N. Kirova, *JETP Lett.*, **33**(1981), 4.
- [10] S. Kivelson *et al.*, *Phys. Rev.*, **B25**(1982), 4173.
- [11] W. P. Su, *Solid State Commun.*, **35**(1980), 899.
- [12] P. M. Chaikin *et al.*, *Principle of Condensed Matter Physics*(Cambridge University Press, Cambridge, 1995), Chap. 7.

THE LINEAR RESPONSE OF BIEXCITON TO EXTERNAL ELECTRICAL FIELD IN POLYMER*

ZHAO ER-HAI JIANG HAO WU CHANG-QIN XU XIAO-HUA SUN XIN

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

State Key Laboratory of Infrared Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083)

(Received 19 November 1998)

ABSTRACT

In external electrical field, the self-trapping biexciton in non-degenerate ground state conjugated polymer has an abnormal characteristic-its static polarizability was found to be negative. We calculated the dynamic response function $\chi(\omega)$ of biexciton. By putting ω to the zero limit, we got the static polarizability χ which proved to be negative. We compared it with that of self-trapping exciton and ground state and gave some analysis on the origin of negative polarizability. Finally, we investigated the behavior of $\chi(\omega)$ when ω is small, and deduced that if more biexcitons are excited, the $n(\omega)$ of the material will decrease, whereas if more excitons are excited, the $n(\omega)$ will increase.

PACC: 7150; 6320; 7870

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 59790050 and 19874014), and by the Foundation of High Technology Research and Development Plan of China (Grant No. 715-010), and Shanghai Center of Applied Physics, China.