

极化子单激发态的反向极化研究^{*}

高 琨 刘晓静 刘德胜 解士杰[†]

(山东大学物理与微电子学院, 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

(2005 年 1 月 14 日收到, 2005 年 3 月 7 日收到修改稿)

通过对有机高分子中极化子的单激发态进行研究, 发现该态在外电场下呈现反向极化特征, 极化规律与双激子态类似. 在强电场下, 反向极化消失, 极化子单激发态解离为一个单极化子和一个双极化子态.

关键词: 极化子态, 激子态, 反向极化

PACC: 7138, 7135, 4210N

1. 引 言

高分子聚合物具有优良的电致发光和光学非线性特性^[1], 如以聚对苯乙炔 (PPV) 族为发光材料合成的有机发光器件 (organic light-emitting diodes, OLED's) 已实用; 电化学发光电池^[2] (light-emitting electrochemical cells, LEC's) 及纯有机三极管^[3] 也已研制成功; 最近又有关于小分子 Alq₃ 以及齐聚物 sexithienyl (T₆) 作自旋极化输运材料的报道^[4-6], 从而开辟了有机自旋电子学这一新领域.

反向极化是高分子聚合物中的新现象, 其物理机理是由于有机高分子内存在较强的电子-晶格相互作用, 电子的激发导致晶格弛豫, 形成高能量的带电自陷态, 从而使其极化方向有可能与外加电场反向. 从能带结构来看, 如果高定域能级的占据电子数多于低定域能级的占据电子数, 就有可能出现极化反转现象^[7-10]. 孙鑫等人研究了聚合物的单激发和双激发过程, 指出当两个电子同时受到光激发而跃迁到导带上时, 电子-晶格相互作用造成的晶格弛豫会形成自束缚的双激子态, 具有反向极化特征. 目前对于双激子态反向极化的起因和可能的应用以及影响双激子态反向极化的因素都已做了较深刻的物理分析^[7-14]. 但是系统内两个电子同时受激跃迁的概率总是很低的, 而且双激子态极不稳定, 其寿命只有 10^{-10} s 左右^[7,8], 因此这种激发方式不容易控制, 有

必要寻找其他具有反向极化特性的激发态. 大家知道, 高分子聚合物通过掺杂或光激发, 可以形成稳定的单极化子^[15-21], 其带隙中出现两条定域能级. 如果对其进行再次激发, 则低定域能级上的电子会跃迁到高定域能级上, 从而出现高定域能级电子数多于低定域能级电子数的情况, 这正是出现反向极化的基本条件^[7-10]. Chen 等人提出聚合物中极化子的单激发态可能存在反向极化, 并通过基态简并反式聚乙炔中极化子单激发态静态极化率的数值计算, 发现它的极化率为负值^[22]. 但是简并系统内的极化子容易解离成孤子和反孤子, 受外场影响明显. 本文将重点在基态非简并系统内详细探讨这一问题, 特别研究极化子单激发态在外电场下的受激发行为, 给出更直观的电荷空间分布, 并分析其极化规律.

2. 模型和方法

高分子导电聚合物可分为基态简并与基态非简并的形式. 如反式聚乙炔 (trans-PA) 是基态简并的, 而它的同分异构体——顺式聚乙炔 (cis-PA), 是基态非简并的^[23]. 另外, 像聚对苯撑 (poly(p-phenylene)), PPP, 聚噻吩 (polythiophene, PT) 等也是基态非简并的. 基态简并聚合物中可产生孤子或带单个电荷的极化子, 极化子在外场下或光激发容易解离成孤子和反孤子; 基态非简并聚合物中不但可产生带单个电荷的极化子也可产生带两个电荷的双

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 50323006, 10474056, 90403110) 资助的课题.

[†] E-mail: xsj@sdu.edu.cn

极化子.与基态简并聚合物相比,非简并聚合物中的极化子要稳定得多,因此,本工作选定基态非简并的顺式聚乙炔为研究对象.

以顺式聚乙炔单链为模型,沿链方向加一个均匀外电场 E ,则由外电场引起的第 n 个格点上的附

加势能为(在此忽略了格点运动引起的势能变化)

$$H'_n = eEnaC_{n,s}^+ C_{n,s}. \quad (1)$$

因此电场作用下,聚乙炔单链系统的哈密顿量为(忽略电子自旋指标)

$$H_e = - \sum_n [t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n)] + (-1)^n t_1 [C_{n+1}^+ C_n + C_n^+ C_{n+1}] + \frac{1}{2} K \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2 + \sum_n K(u_{n+1} - u_n) + \sum_n eEnaC_n^+ C_n. \quad (2)$$

上式等号右边第一项为电子的动能项,第二项为体系弹性能,第三项是为了防止开链的塌缩而加入的有效场作用^[24]. t_0 表示无电子晶格作用时最近邻电子的跃迁; t_1 为简并破缺项,体现了顺式聚乙炔的非简并基态结构^[25]; α 为电子-晶格耦合参数; u_n 为聚乙炔链第 n 个原子基团离开二聚化时平衡位置的位移; C_n^+ (C_n) 为第 n 个位置上的电子产生(湮没)算符; K 为原子基团间弹性力常数; a 是二聚化前的晶格常数.

用量子力学的微扰论把体系的总能量在平衡位置 $\{u_n^0\}$ 附近展开,令一阶项的系数为零,得到格点平衡条件为

$$u_n^0 - u_{n+1}^0 = \frac{2\alpha}{K} \sum_{\mu}^{\text{occ}} Z_{n,\mu}^0 Z_{n+1,\mu}^0 + K'/K, \quad (3)$$

其中 \sum_{μ}^{occ} 表示对所有电子占据态求和,电子波函数系数 $Z_{n,\mu}^0$ 来自零级电子本征方程

$$\begin{aligned} \epsilon_{\mu}^0 Z_{n,\mu}^0 = & - [t_0 - \alpha(u_n^0 - u_{n-1}^0)] + (-1)^{n-1} t_1 Z_{n-1,\mu}^0 \\ & - [t_0 - \alpha(u_{n+1}^0 - u_n^0)] + (-1)^n t_1 Z_{n+1,\mu}^0 \\ & + eEnaZ_{n,\mu}^0, \end{aligned} \quad (4)$$

格点净电荷密度分布为

$$\rho_n = \sum_{\mu}^{\text{occ}} |Z_{n,\mu}^0|^2 - 1. \quad (5)$$

迭代求解方程(3)和(4)可得体系在最低能态时的晶格位形分布、电子能级及其波函数、电荷密度分布和体系总能量.

3. 结果和讨论

对于顺式聚乙炔,选取参数 $a = 0.122\text{nm}$, $t_0 = 2.5\text{eV}$, $K = 2100\text{eV/nm}^2$, $K' = -51.263\text{eV/nm}$, $t_1 = 0.03\text{eV}$.当电子或空穴掺杂到聚乙炔链上后,电子-

晶格相互作用会导致极化子或双极化子等自陷态;同时电子态也会发生变化:原价带顶能级和原导带底能级从连续能带分离进入禁带,形成带隙内的定域能级 ϵ_d 和 ϵ_u ,如图 1(a).电子掺杂情况下, ϵ_d 有两个电子占据,而 ϵ_u 为单电子占据.光激发将有可能产生这样的电子跃迁: ϵ_d 上的电子获得能量跃迁至 ϵ_u ,形成高能激发态,我们称之为极化子的单激发态.计算发现,该单激发态在带隙内也只存在两条分离能级,这两条分离能级的定域性更强,如图 1(b).晶格系统则出现更强的局域缺陷,晶格位形如图 1(c)所示.电荷密度分布也发生了相应的变化,如图 1(d),发现极化子单激发态电荷密度分布出现了两个等高的峰.如果不存在禁闭项(即基态简并情况 $t_1 = 0$),计算发现电荷密度分布曲线的两峰会分开,如图 2 所示,从其晶格位形上看,它们就像一对孤子-反孤子,但每个“孤子”只约束 $\frac{1}{2}e$ 的净电荷,因此,两个“孤子”之间存在量子力学约束,并不是真正的分开.

为防止带电极化子在外场下定向运动,我们对系统施加一弱电场,以检查极化子单激发态的电荷密度行为.图 3 给出了 $t_1 = 0$,外电场分别为 $0.5 \times 10^3\text{V/cm}$ 和 $1 \times 10^4\text{V/cm}$ 时极化子单激发态的电荷转移量 $\Delta\rho_n = \rho_n(E) - \rho_n(0)$.发现在外场作用下,极化子单激发态出现明显的反向极化特征.

反向极化强度与简并破缺参数 t_1 有关,图 4 给出了极化子单激发态电荷转移量随 t_1 的变化曲线.很明显,电荷转移量随简并破缺参数的增大而减小.这是因为对于基态非简并系统,定域能级波函数的两个峰相互重叠(如图 5 所示),简并破缺参数 t_1 越大,重叠(或禁闭)越强,因此电荷转移量越小,即反向极化强度越小,详细分析可参考双激子态的反向极

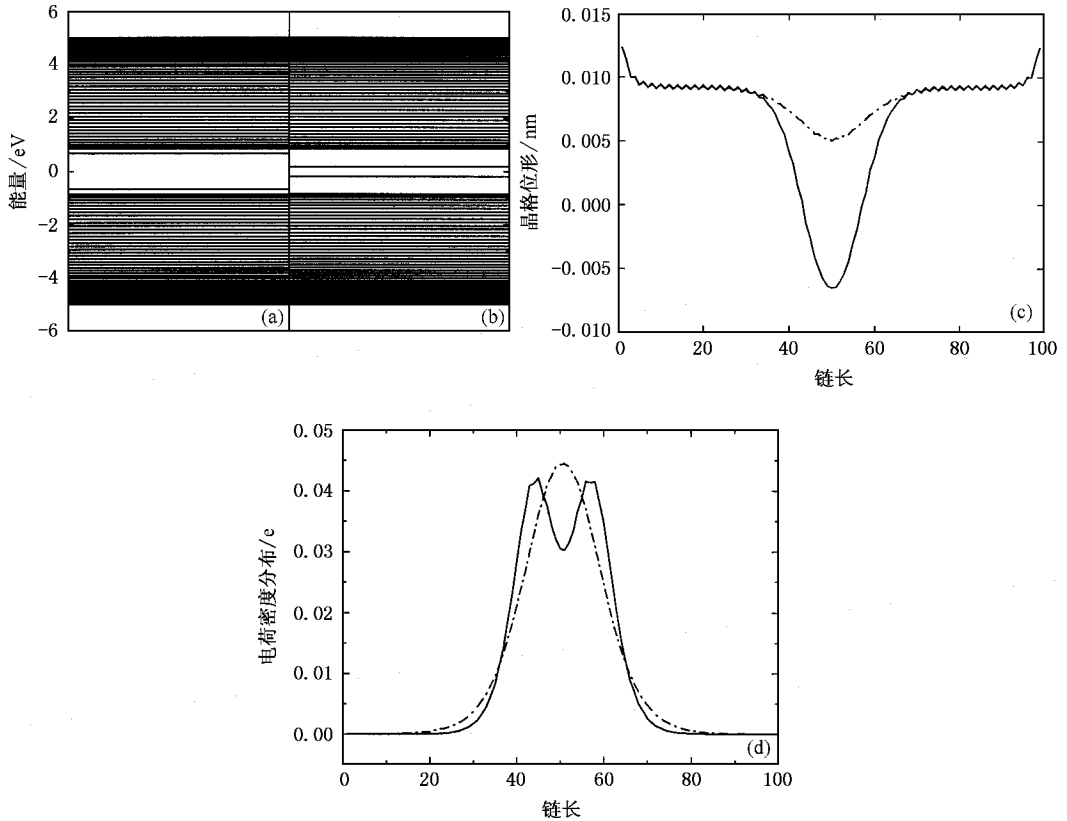
化^[7-9].

图 1 (a)极化子的能级分布示意图 (b)极化子单激发态的能级分布示意图 (c)极化子(虚线)及其单激发态(实线)的晶格位形 (d)极化子(虚线)及其单激发态(实线)的电荷密度分布

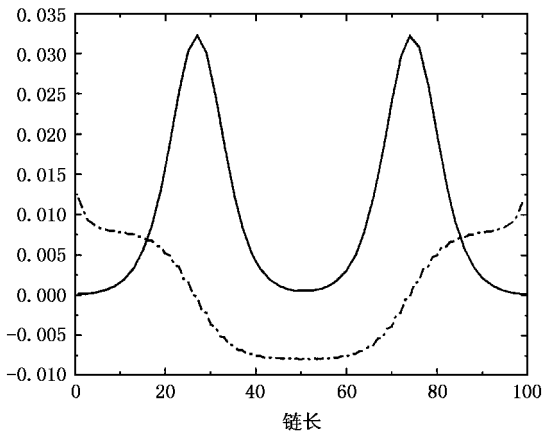


图 2 $t_1 = 0$ 时极化子单激发态的晶格位形(虚线)和电荷密度分布(实线)

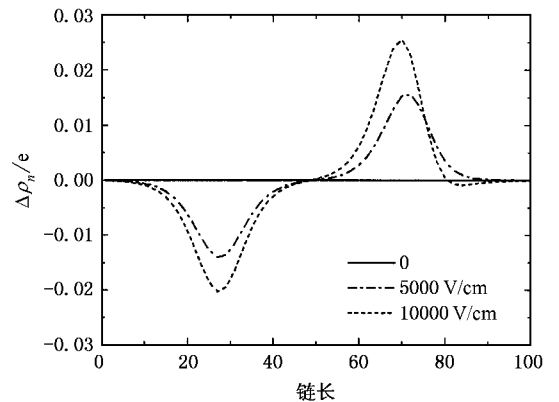


图 3 $t_1 = 0$ 外电场分别为 0.5×10^3 V/cm 和 1×10^4 V/cm 时极化子单激发态的电荷转移 $\Delta\rho_n$

极化子单激发态是一种亚稳态,当电场达到某一临界值时,这种反向极化将会被破坏,形成正向极化.计算发现,这种正向极化实际上是相互解离的一个正电单极化子和一个负电双极化子.图 6 给出了

解离后的电荷密度分布和晶格位形,单极化子和双极化子在外电场的作用下相互远离,各自运动到链端.在本文的参数选取下,得到极化子单激发态的解离电场为 3.62×10^5 V/cm,此时解离为一正电单极化

子和一负电双极化子.

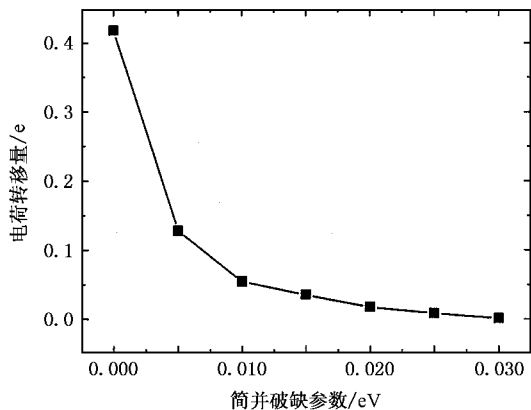


图4 电场为 5×10^4 V/cm 时, 电荷转移量随简并破缺参数的变化

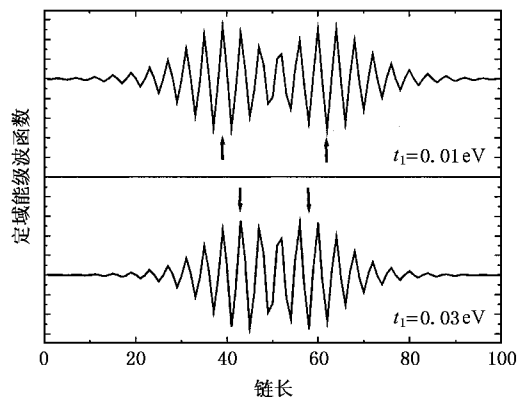


图5 极化子单激发态定域能级波函数

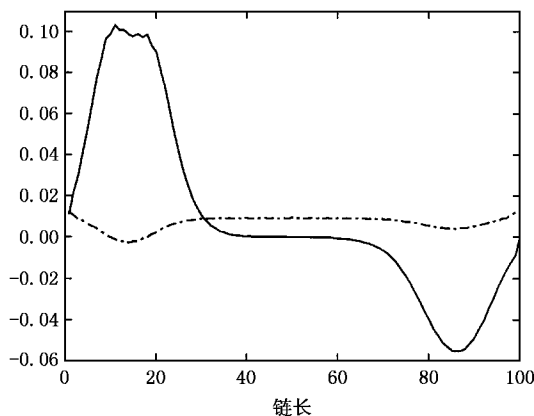


图6 极化子单激发态解离后的电荷密度分布(实线)和晶格位形(虚线), 电场为 3.62×10^5 V/cm

4. 结 论

双激子态具有反向极化的特性,但是这种状态极不稳定,而且系统内两个电子同时受激跃迁的概率总是很低的,因此本文试图寻找其他具有反向极化特性的激发态.基于此,对极化子单激发态进行了理论研究,发现极化子单激发态在外电场下具有反向极化特征.由于只需单电子激发,这种反向极化应

比双激子态的反向极化更容易实现.极化子单激发态在较强的电场下将会解离,形成一个单极化子和一个双极化子.需要指出的是,由于极化子在外电场下会运动,本文只是通过弱场下的计算揭示了极化子反向极化的特征,对其激发态的详细研究应在动力学状态下进行.

感谢复旦大学孙鑫教授和陈良善博士生对本工作的指导.

- [1] Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R *et al* 1990 *Nature* **347** 539
 [2] Pei Q, Yu G, Zhang C *et al* 1995 *Science* **269** 1086
 [3] Garnier F, Horowitz G, Peng X *et al* 1990 *Adv. Mater.* **2** 592
 [4] Dediu V, Murgia M, Maticotta. F C, Taliani C and Barbanera S 2002 *Solid State Commun* **122** 181

- [5] Xiong Z H, Wu Di, Vardeny Z V and Jing S 2004 *Nature* **427** 821
 [6] Fu J Y, Ren J F, Liu D S and Xie S J 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1989 [in Chinese] 付吉永、任俊峰、刘德胜、解士杰 2004 物理学报 **53** 1989
 [7] Sun X, Fu R L, Yonemitsu K *et al* 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 2830

- [8] Sun X , Fu R L , Yonemitsu K and Nasu K 2001 *Phys. Rev. A* **64** 032504
- [9] Fu R L and Sun X 2000 *Progress in Physics* **20** 243
- [10] Fu R L , Ye H J , Li L *et al* 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 94 (in Chinese) 傅柔励、叶红娟、李 蕾等 1998 物理学报 **47** 94]
- [11] Chen K , Zhao E H , Sun X and Fu R L 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1778 (in Chinese) 陈 科、赵二海、孙 鑫、傅柔励 2000 物理学报 **49** 1778]
- [12] Wang L X , Liu D S , Wei J H *et al* 2002 *Journal of Chemical Physics* . **116** 6760
- [13] Wang L X , Liu D S and Xie S J 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 362 (in Chinese) 王鹿霞、刘德胜、解士杰 2002 物理学报 **51** 362]
- [14] Gao K , Fu J Y , Liu D S and Xie S J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 183 (in Chinese) 高琨、付吉永、刘德胜、解士杰 2005 物理学报 **54** 183]
- [15] Heeger A J , Kivelson S , Schrieffer J R *et al* 1988 *Rev. Mod. Phys.* **60** 781
- [16] Geraldo M S 2000 *Phys. Rev. B* **61** 10777
- [17] Rakhmanova S V and Conwell E M 2000 *Synthetic Metals* **110** 37
- [18] An Z , Wu C Q and Sun X 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 216407
- [19] Rakhmanova S V and Conwell E M 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 1518
- [20] Johansson A and Stafstrom S 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 3602
- [21] Wang L X , Zhang D C , Liu D S , Han S H and Xie S J 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2547 (in Chinese) 王鹿霞、张大成、刘德胜、韩圣浩、解士杰 2003 物理学报 **52** 2547]
- [22] Chen L S , Li S and Sun X 2003 *Synthetic Metals* **135—136** 507
- [23] Heeger A J , Kivelson S , Schrieffer J R and Su W P 1988 *Rev. Mod. Phys.* **60** 781
- [24] Stafstrom S and Chao K A 1984 *Phys. Rev. B* **29** 7010
- [25] Shimo Y and Abe S 1994 *Phys. Rev. B* **49** 14113

Inversed polarization of the single excited state of polaron*

Gao Kun Liu Xiao-Jing Liu De-Sheng Xie Shi-Jie[†]

(School of Physics and Microelectronics , Shandong University , Jinan 250100 , China ;
State Key Laboratory of Crystal Materials , Shandong University , Jinan 250100 , China)

(Received 14 January 2005 ; revised manuscript received 7 March 2005)

Abstract

The single excited state of a polaron in polymers has been studied. It was found that its polarization is negative under an external electric field. The single excited state of a polaron has a similar behavior with that of a biexciton. The inversed polarization will disappear under a strong electric field and the single excited state of a polaron will dissociate into a polaron and a bipolaron.

Keywords : polaron state , exciton state , inversed polarization

PACC : 7138 , 7135 , 4210N

* Project supported by the National Science Foundation (Grant Nos. 50323006 , 10474056 , 90403110).

[†] E-mail : xsj@sdu.edu.cn