

简并基态高分子的极化*

龙德顺¹ 陆海云^{1,2}

(¹ 复旦大学物理系理论物理研究中心和应用表面物理国家重点实验室 上海 200433)

(² 上海技术物理研究所红外物理国家重点实验室 上海 200083)

摘 要 在基态非简并(Non-degenerate ground state, NDGS)的高分子中,非简并的两个态的能量差导致了自陷激子(Self-trapped exciton, STE)和自陷双激子(Self-trapped biexciton, STB).由于自陷双激子的极化率是负的,基态非简并的高分子中能产生光致极化反转(Photoinduced polarization reversion, PPR).最近,合成出具有优良的发光性能的共轭高分子 PDPA(双取代聚乙炔),这是一种具有简并基态的高分子,简并态之间没有能量差,激发态是孤子-反孤子对($s-\bar{s}$),而不是自陷激子和自陷双激子.本文将证明这种具有简并基态的高分子也能产生负极化和光致极化反转.

关键词 极化, 高分子, 光激发

有机分子特别是高分子的种类繁多,而且其结构易变,因而便于进行分子设计,用来制备具有一定光电功能的材料.例如,接上基团(Ratical)可产生电荷转移,用不同的基团就可形成 Donor 和 Acceptor,从而使单个分子可成为一个单元器件.单个有机分子的尺度为 1 至 10 个纳米,因此用有机分子可制备纳米器件^[1].

有机分子和高分子还具有优良的发光功能,PPV 等高分子在几伏电压下就可发出不同颜色的光(电致发光, Electroluminescence)^[2].反过来,在电场中的高分子,吸收光子后会产生极化反转(Photoinduced polarization reversion, PPR)^[3],电偶极矩的反转时间只有 150 飞秒,这是一种超快速的纳米光电开关效应,产生 PPR 的物理原因是高分子中的激子(Exciton)具有正极化率,双激子(Biexciton)具有负极化率.对于非简并基态(NDGS)的高分子,由于存在着禁闭效应(Confinement),它使电子-空穴对变成为自陷激子(Self-trapped exciton, STE)^[4],STE 吸收一个光子就变为双激子.于是带有一个 STE 的高分子吸收一个光子后,就会产生 PPR.

最近,合成出一类新型的共轭高分子 PDPA^[5],其结构是 $(CR_1=CR_2)_n$, R_1 和 R_2 是取代的苯基.实际上这是双取代聚乙炔(Disubstituted polyacetylene).这是一类性能优良的发光高分子(量子效率可达 50%).另外,还有 Polyheptadiyne,

Polygranniline^[6]等,它们都具有简并基态(DGS),不存在 Confinement,电子-空穴对不会变为 STE,而是变为相互分离的孤子-反孤子($s-\bar{s}$).乍看上去,似乎在具有简并基态的高分子中,不能产生 PPR.本文将证明,这个结论是不对的,简并基态高分子也能形成具有负极化率的激发态,从而产生 PPR.

1 简并基态高分子的激发

量子力学告诉我们,状态 ψ_i 的极化率为^[7]:

$$\alpha_i = 2 \sum_j \frac{|P_{ij}|^2}{\epsilon_j - \epsilon_i} \quad (1-1)$$

其中 ϵ_j 是能级, P_{ij} 是状态 ψ_i 与 ψ_j 之间的偶极跃迁矩阵元.由公式(1-1)可知,产生负极化的条件是:某状态 ψ_i 的能级离其下面的能级状态 ψ_j 比较近,且 P_{ij} 比较大,离其上面的能级状态 ψ_k 比较远,且 P_{ik} 比较小,则该状态的极化率为负.双激子的上能级 ψ_k 满足该条件,因而具有负极化率.

对于具有简并基态的高分子,电子-空穴对不能变成自陷激子,而是变为 $s-\bar{s}$ 对^[4].应该看到,对于实际的高分子,其链长是有限的,而且是可以控制的.因而可以用有限的链长来约束 s 和 $\bar{s}$ 之间的距离,使他们适当的相互交叠,也能在能隙中产生两个定域态 ψ_u 和 ψ_d .在分子合成时改变高分子的链长,就可调节 ψ_u 和 ψ_d 之间的能量差.从而在适当的频区产生负极化和 PPR.

* 2002-07-02 收稿, 2002-12-10 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 20074007 和 90103034)

对于有限长的高分子,其 Hamiltonian 是^[4]

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

其中 u_n 为第 n 个格点的位移, $a_{n,s}$ 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,但是对于简并基态, t_e 为零. 对有限长的开链,为了防止链的塌缩,必须加上第 3 项,这是随链长 N 变化的项. 其中的参数为 $t_0 = 2.5 \text{ eV}$, $\alpha = 41 \text{ eV/nm}$, $K = 2.1 \text{ keV/nm}^2$, 晶格常数 $a = 0.122 \text{ nm}$.

有外场的时候,设高分子链中点的电势为零,则电子在外电场中的势能为:

$$H_1 = eE \sum_{n,s} \left(na - \frac{N+1}{2} a + u_n \right) a_{n,s}^* a_{n,s} \quad (1-3)$$

因为 $u_n \ll a$, 因此 H_1 中的 u_n 可以忽略.

引入序参量 $\Phi_n = (-1)^n u_n$, 则

$$H(|\Phi_n\rangle) = H_0 + H_1 = H_e + \frac{K}{2} \sum_n (\Phi_{n+1} + \Phi_n)^2 - K'(\Phi_1 + (-1)^N \Phi_N) \quad (1-4)$$

其中 H_e 是电子部分的哈密顿量. 若以各个格点 n 上的原子波函数 $a_{n,s}^* |0\rangle$ 为基, H_e 的矩阵元为

$$H_{n,n'} = \begin{cases} -t_0 - (-1)^n \alpha(\Phi_{n+1} + \Phi_n) - (-1)^n t_e, & n' = n+1 \\ -t_0 - (-1)^{n-1} \alpha(\Phi_n + \Phi_{n-1}) - (-1)^{n-1} t_e, & n' = n-1 \\ eE \left(na - \frac{N+1}{2} a + u_n \right), & n' = n \\ 0, & n' \neq n \pm 1, n \end{cases} \quad (1-5)$$

将此矩阵对角化就可得到电子的能谱 ϵ_i 和本征态 ψ_i .

在位形 Φ_n 下体系的总能量:

$$E(|\Phi_n\rangle) = \sum_{\text{occ}} \epsilon_i + \frac{K}{2} \sum_n (\Phi_{n+1} + \Phi_n)^2 - K'(\Phi_1 + (-1)^N \Phi_N) \quad (1-6)$$

因而第 n 个原子受到的力为

$$f_n = - \frac{(\partial E / \partial \Phi_n)}{\partial \Phi_n} = - \left[\sum_{i,s} \frac{\partial \epsilon_i}{\partial \Phi_n} + \right]$$

$$K(\Phi_{n+1} + 2\Phi_n + \Phi_{n-1}) - K'(\delta_{n,1} + (-1)^N \delta_{n,N}),]$$

由 Hellman-Feynman 定理:

$$\frac{\partial \epsilon_i}{\partial \Phi_n} = \sum_i (-1)^n \langle n | i \rangle (2\alpha \langle n+1 | i \rangle - (1 - \delta_{n,N}) - 2\alpha \langle n-1 | i \rangle + (1 - \delta_{n,1}) + \langle n | i \rangle eE) \quad (1-7)$$

其中 $\langle n |$ 为第 n 个原子的波函数. 由 $f_n = 0$ 可得到晶格的稳定位形 Φ_n .

对于链长为 N 的高分子, $(s-\bar{s})$ 对的晶格位形和电子能谱随 N 而变. $N=30$ 时的晶格位形和电子能谱如图 1(a) 和图 2(a) 所示. 图 3 是能隙态 ψ_u 和 ψ_d 的波函数 ($N=50$), ψ_u 是反对称的, ψ_d 是对称的.

对于 $s-\bar{s}$ 对, ψ_u 和 ψ_d 上各有一个电子. 如果 ψ_d 上的电子吸收一个光子跃迁到 ψ_u , 这是 $(s-\bar{s})$ 对的激发态 $(s-\bar{s})^*$, 其晶格位形和电子能谱会进一步改变, 如图 1(b) 和图 2(b) 所示.

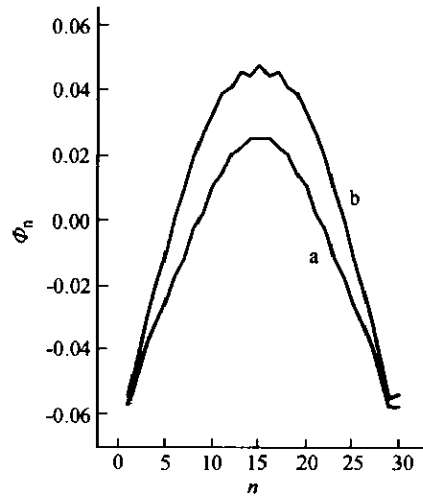


Fig. 1 Lattice configuration Φ_n with $N=30$
a) $s-\bar{s}$; b) $(s-\bar{s})^*$

比较图 2 中的 (a) 和 (b) 可以看到, 对于 $(s-\bar{s})$, 两个能隙态 ψ_u 和 ψ_d 的能量差比较大; $(s-\bar{s})^*$ 中两个能隙态的能量差比较小. 这个结果是容易理解的, 让我们观察一下图 1, 在图 1 的 (a) 和 (b) 中, 都有一个包, 包的宽度是 s 与 $\bar{s}$ 之间的距离, 当 $(s-\bar{s})$ 被激发后, 包的宽度增大, b 包比 a 包更宽. 这表示 s 与 $\bar{s}$ 之间的距离变大, 因而 ψ_u 和 ψ_d 的能级距离减少.

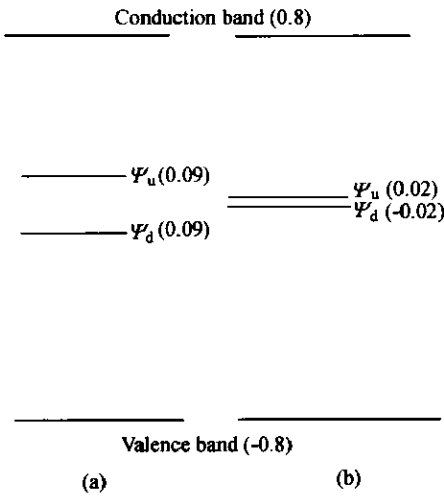


Fig. 2 Electronic spectra with $N = 30$
a) $s - \bar{s}$; b) $(s - \bar{s})^*$

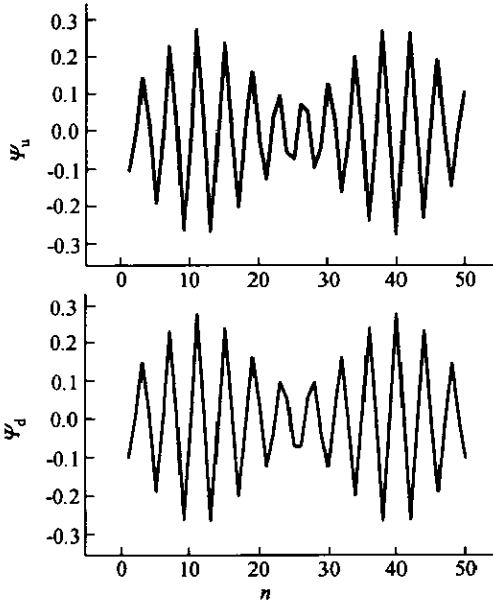


Fig. 3 Wavefunction of the two local states ψ_u and ψ_d

如上所述,当两个状态 ψ_u 和 ψ_d 靠得较近时,其上能级 ψ_u 的极化率就可以变为负的.下节将会看到, $(s - \bar{s})$ 的极化率为正, $(s - \bar{s})^*$ 的极化率为负,其原因就是由图 2 中 ψ_u 和 ψ_d 的能量差所决定的.

2 极化率

可以用两种方法来计算 $(s - \bar{s})$ 和 $(s - \bar{s})^*$ 的极化率:

(1) 加上外电场 E , 由电子波函数算出链上的电荷分布 ρ_n , 再算出分子链的电偶极矩 P . 对

于弱电场, 电偶极矩 P 与外电场 E 是线性关系, 由此可得到极化率 $\alpha = P/E$.

对于 $N = 30$ 的链, 电场 $E = 100 \text{ V/cm}$ 时, $(s - \bar{s})$ 和 $(s - \bar{s})^*$ 的电荷分布如图 4 中的 (a) 和 (b) 所示. 电场 E 的方向是从左边指向右边, 这相当于正极在左边, 负极在右边. 对于 $(s - \bar{s})$, 图 4(a) 表明电子移向左边, 右边出现了空穴, 于是, 电偶极矩 P 指向右方. 此时, 电偶极矩 P 的方向与电场 E 的方向相同, $(s - \bar{s})$ 的极化率为正. 对于 $(s - \bar{s})^*$, 图 4(b) 表明电子移向右边, 左边出现了空穴, 于是 P 指向左方, 它与电场的方向相反, 这说明 $(s - \bar{s})^*$ 的极化率为负.

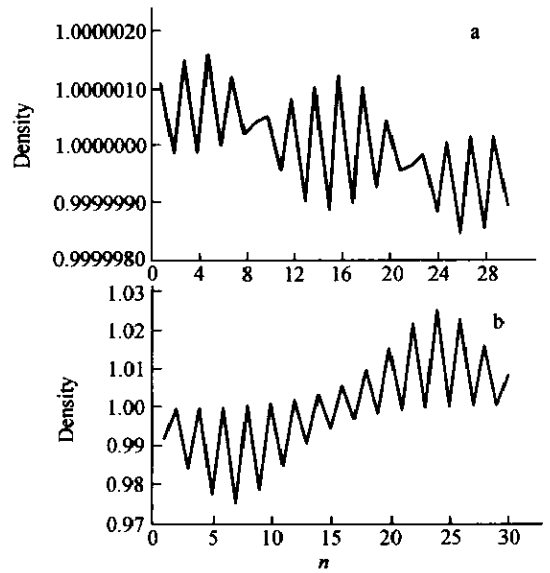


Fig. 4 Charge distributions along the chain when an electric field is applied.
a) $s - \bar{s}$; b) $(s - \bar{s})^*$

(2) 不加外电场, 用响应函数 (Response function) 直接计算极化率, 其理论方法可参见文献 [8].

对于 $(s - \bar{s})$ 和 $(s - \bar{s})^*$, 其计算结果如图 5 和图 6 所示, 它们给出了极化率随链长而变化的关系. 正如我们所料, $(s - \bar{s})$ 的极化率是正的, $(s - \bar{s})^*$ 的极化率是负的.

对于基态非简并的高聚物, 中间二能级之间的差值随链长的变化不明显, 因为非简并的两种相之间的能量差束缚了孤子反孤子对, 形成了自陷激子. 而对基态简并的高聚物, 两种相是能量相等的, 因而孤子反孤子对可以彼此独立地自由移动, 所以链长对两能级是有影响的, 因此对极化率

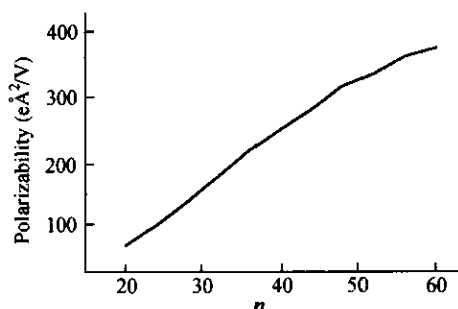


Fig. 5 Dependence of the polarizability of $(s-\bar{s})$ on the chain length N

也有影响,由图 6 中可以看出,当格点数目增加时,极化率负的绝对值越来越大,定性解释如下:

对于基态简并的高聚物,孤子反孤子有彼此分离的趋势,即中间二能级有简并的趋势,但是对于实际情况的有限链长,孤子反孤子被链长束缚了,不可能无限地分离,因而两能级也不可能真正简并.当链长变长时,孤子反孤子受到的束缚减弱了,变得更加分离,能隙态 ψ_u 和 ψ_d 之间的能级差也就相应变小,这导致了极化率变得更负.

对于 PDPA 一类新的共轭高分子,由于具有简并基态,光激发所产生的电子-空穴对会变成孤子-反孤子对 $(s-\bar{s})$.由于实际分子的链长是有限的,孤子与反孤子不能分得很远.当链长缩短时,

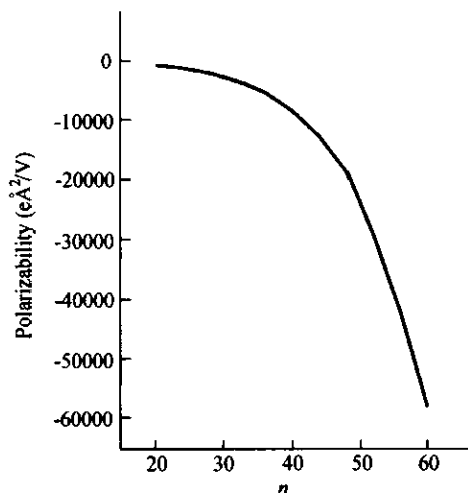


Fig. 6 Dependence of the polarizability of $(s-\bar{s})^*$ on the chain length N

孤子与反孤子的重叠会在能隙中产生两个束缚态 ψ_u 和 ψ_d , ψ_u 和 ψ_d 上各有一个电子.此种孤子-反孤子对 $(s-\bar{s})$ 的极化率是正的.当 $(s-\bar{s})$ 吸收一个光子变为 $(s-\bar{s})^*$ 时,原来在 ψ_d 上的一个电子跃迁到 ψ_u 上, ψ_u 和 ψ_d 之间的能量差减小,使得 $(s-\bar{s})^*$ 的极化率变为负值.因此当 $(s-\bar{s})$ 吸收一个光子变为 $(s-\bar{s})^*$ 时,高分子的极化率从正变为负,它的电偶极矩反转了方向,这就是光致极化反转.

REFERENCES

- 1 Voss D. Nature, 2000, 407: 442 ~ 443
- 2 Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, Marks R N, MacKay K, Friend R H, Burn P L, Holmes A B. Nature (London), 1990, 347: 539 ~ 540
- 3 Sun X, Fu R L, Yonemitsu K. Phys Rev Lett, 2000, 84: 2830 ~ 2832
- 4 Kivelson S, Schrieffer J R, Su W P. Rev Mod Phys, 1988, 60: 781 ~ 850
- 5 Gontia I. Phys Rev Lett, 1999, 82: 4058 ~ 4061
- 6 Coplin K A. Phys Rev Lett, 1994, 72: 3706 ~ 3709
- 7 Bonin K D, Kresin V V. Electric Dipole Polarizabilities of Atoms, Molecules and Clusters. Singapore: World Scientific, 1997
- 8 Zhao Erhai (赵二海), Jiang Hao (姜浩), Wu Changqin (吴长勤), Xu Xiaohua (徐晓华), Sun Xin (孙鑫). Acta Physica Sinica (物理学报), 1999, 48: 2110 ~ 2115

POLARIZATION OF DEGENERATE-GROUND-STATES POLYMERS

LONG Deshun¹, LU Haiyun^{1,2}

(¹ Research Centre for Theoretical Physics and State Key Lab of Surface Science, Fudan University, Shanghai 200433)

(² National Lab of Infrared Physics Shanghai Institute of Technical Physics, Shanghai 200083)

Abstract There are two kinds of conjugated polymers, the degenerate-ground-state (DGS) polymers and the non-degenerate (NDGS) ones. For the latter, the confinement effect induces self-trapped excitons (STE) and biexciton (STB)s, and produces photoinduced polarization reversion (PPR), when the polymer is photoexcited. Some new kinds of polymers such as PDPA have been synthesized recently. This kind of polymers has degenerate-ground-states and does not possess confinement effect and self-trapped exciton. However, the length of the real polymer chain is finite, the soliton and antisoliton in the polymer chain cannot be separated far away. It is proved that such soliton-antisoliton pair in DGS polymers can also produce negative polarization and photoinduced polarization reversion.

Key words Polarization, Polymer, Photoexcitation