

摘 要

共轭聚合物具有不同于传统半导体的特性，它们是强电-声相互作用的准一维体系，其载流子不再是简单的电子和空穴，而是伴随晶格畸变的具有内部结构的复合粒子（自旋 $1/2$ 的极化子、自旋为 0 的双极化子等），这些载流子的运输、以及正负极化子对复合成激子的过程在很大程度上决定着聚合物的电致发光性质。本论文基于一维紧束缚的 Su-Schrieffer-Heeger (SSH) 模型，采用非绝热的分子动力学的方法，针对高分子聚合物中一些尚未清楚的问题，如极化子在不同体系中的动力学性质、正负极化子的非弹性散射过程，以及电子-电子相互作用对极化子动力学性质的影响等问题进行了较详细的研究。论文结果由三部分内容构成。

1. 导电聚合物中极化子的动力学性质研究

在第三章，基于忽略了电子-电子相互作用的紧束缚的 SSH 模型和它的扩展模型，采用非绝热分子动力学的方法，我们研究了聚合物中极化子的动力学性质，研究结果表明：

(1) 极化子在电场的作用下运动，具有稳定速度，稳定速度随着电场强度(E_0)和加入方式、简并破缺参数(t_c)、电声耦合参数(α)的变化都会发生改变。这是因为这些参数的变化都会引起极化子局域度的改变和极化子中局域电荷的数量变化，极化子的局域度越弱，局域的电荷数量越少，极化子的稳定速度越大。

(2) 极化子在耦合聚合物界面的动力学对有机发光二极管中的运输和发光性质有着重要的影响，研究结果表明：极化子在聚合物耦合界面的运输依赖于影响界面处势垒高度的失配参数 Δ_c ，影响两条链间耦合长度（或强弱）的界面耦合强度参数 t_b ，以及提高极化子动能的电场强度 E_0 ，即电场强度越强、界面耦合强度越大、失配参数越小，极化子就越容易跃迁过耦合界面到相邻的聚合物链。

2. 导电聚合物中正负极化子对的非弹性散射过程

在第四章,我们还研究了正负极化子对的非弹性散射过程,发现它们的散射过程在不同的电场强度下,对于电荷和晶格缺陷是不同的,依赖于链间耦合强度。

(1) 聚合物中极化子对的非弹性散射对电场强度的依赖关系表明:

在弱场(小于 $0.1\text{mV}/\text{\AA}$)时,电荷由于量子隧穿相互抵消,但不改变符号,极化子晶格碰撞后带着剩余的电荷返回,但是它们不能分得很远,在电场作用下,可进行第二次碰撞,结合成一个整体,然后又分成一对中性的孤子对。在中等强度的电场下($0.1\text{mV}/\text{\AA} < E_0 \leq 1.2\text{mV}/\text{\AA}$),两个极化子晶格碰撞后分开,但是它们分别带着与入射时相反符号的电荷。这时它们是极化子和激子的混合物。在强场时($E_0 > 1.2\text{mV}/\text{\AA}$),依赖于初始条件和基态的简并性,两个极化子晶格可能合成一个整体,然后解离为一对荷电的孤子对;也可能形成许多弱局域的晶格振动,电荷分布在这些浅的局域态中。

(2) 在不同的电场强度下,聚合物界面处极化子对的非弹性散射对界面耦合强度的依赖关系表明:

在电场的作用下,正负极化子对在耦合界面碰撞,如果界面耦合强度较小,极化子碰撞后带着原来的电荷返回,局域在两个极化子中的电荷数量基本不变,也不改变符号。随着耦合强度的增加,电子波函数交叠程度增加,局域在两个极化子中的电荷逐渐减少,但也不改变符号,极化子晶格碰撞后带着剩余的电荷返回,它们是极化子和激子的混合物。当耦合强度很大时(例如 $E_0 = 0.1\text{mV}/\text{\AA}$, $t_b \geq 1.88\text{eV}$),正负极化子碰撞后,将在一条链上形成极化子激子,基态简并体系中,极化子激子演化成一对孤子和反孤子对,而另一条链恢复为二聚化状态。在强电场和大的耦合强度作用下时,两个极化子晶格碰撞后分开,但是它们分别带着与入射时相反符号的电荷返回时,极化子解体,变成了自由的电子和空穴。

3. 电子-电子相互作用对极化子动力学性质的影响

第五章基于一维紧束缚 SSH 模型和扩展的 Hubbard 模型,采用非绝热分子动力学方法,在非限制性 Hartree-Fock(HF)平均场近似下,我们研究了电子-电子相互作用对共轭聚合物链中荷电极化子的运动特性的影响,结果表明:电子-电子相互作用解除了

极化子能级的自旋简并；电子-电子相互作用改变了极化子的局域程度；对于 Hubbard 模型，稳定速度最大值出现在电荷密度波 (CDW) 和自旋密度波 (SDW) 的量子相变点 $U = 0$ ；对于排斥相互作用 ($U, V > 0$) 的扩展的 Hubbard 模型 (EHM)，在同一格点间相互作用 (U) 和相邻格点间相互作用 (V) 的作用下，荷电极化子在电场作用下的运动速度也发生了变化，极化子的稳定速度的最大值出现在 CDW-SDW 的量子相变点 $U \approx 2V$ 的区域附近。

关键词：共轭聚合物，极化子，电-声相互作用，电子-电子相互作用，Hubbard 模型，非弹性散射，非绝热动力学，激子。

ABSTRACT

Conjugated polymers which are different from traditional semiconductor, have some unique properties. Most of them are quasi-one-dimensional systems with strong electron-phonon interaction. Their carriers are composite particles, which are different from simply electron and hole, characterized with the surrounding distortion of lattice configuration (polaron with spin $1/2$, bipolaron with spin 0 etc.). The transport of the carriers and the process that oppositely charged polarons combine to form exciton are believed to be of fundamental importance for electroluminescence properties. In this paper, based on the tight-binding Su-Schrieffer-Heeger (SSH) model and by using a nonadiabatic molecular dynamic method, we investigated some unclear problems of polymers in details, such as polaron dynamic properties in different systems, the inelastic scattering processes of oppositely charged polarons driven by an external electric field, and the influence of electron-electron interactions on the dynamics of a charge polaron in conjugated polymers. The conclusions of this paper include three parts.

1. The dynamics of charge polaron in conjugated polymers

In the third chapter, based on the tight-binding SSH model which neglects electron-electron interactions and its extended model, and by using a nonadiabatic molecular dynamic method, dynamics of charge polaron in conjugated polymers are studied, the results show that:

(1) The polaron driven by an external electric field has a stationary velocity. It is found that the stationary velocities of polaron depend on the field strength and mode of the electric field (E_0), confinement parameter (t_e), and the electron-phonon coupling constant (α). But all these changes of stationary velocities are owing to the changes of the localization and/or the localized charges of polaron. The weaker the localization is and the fewer the localized charges are, the larger the stationary velocities are.

(2) The polaronic migration in the polymer/polymer interface is believed to be fundamental importance for the transportation and light-emitting properties of conjugated polymers in

polymer based light-emitting diodes (LED's). Our calculational results shoe that the polaronic migration at the interface dependents sensitively on the potential barrier induced by the energy mismatch in interfaces (Δ_e), the coupling interaction (t_h) which effectively reduces the potential barrier in interface, and the applied electric field strength (E_0) which provides the polaron kinetic energy to overcome the potential barrier. The stronger the E_0 is and the smaller the t_h is, as well as the lower the Δ_e is, the easier the polaron hops over the coupled interface to nearby chain.

2. The inelastic scattering dynamics of oppositely charged polarons in polymers

In the fourth chapter, we investigate the inelastic scattering dynamics of oppositely charged polarons in single polymer chain and the polymer/ polymer interface. We find that the scattering process of the charge and lattice defect is different under different strengths of electric field and the interchain coupling interactions.

(1) The results of the dynamics of oppositely charged polarons in polymer chains show that: ①At a weak field ($<0.1 \text{ mV/\AA}$), they finally scatter into an entity, which will be dissociated as a pair of neutral solitons after their first collision and separation.② At a mediate electric field ($0.1 \text{ mV/\AA} < E_0 \leq 1.2 \text{ mV/\AA}$), the oppositely charged polarons will scatter into a pair of independent particles and each of them is a mixture of a polaron and an exciton. The yield of exciton in this process depends strongly on the strength of applied electric field. ③At a stronger electric field ($E_0 > 1.2 \text{ mV/\AA}$), the two polarons will merge together and form an entity, and then the entity will dissociate into a pair of oppositely charged solitons, or they will break into a lot of small lattice vibrations, depending on different initial conditions.

(2) The results of the dynamics of oppositely charged polarons in the coupled conjugated polymer interface show that : If it is smaller coupling interactions (t_h) in interface, the oppositely charged polarons return with primitive charge after collision under the driven of an external electric field, as the t_h increases, the overlap of oppositely charges waves increase, the charges of two polarons decrease gradually, polarons return with the residual charges and signs remain, they are a pair of independent particles and each of them is a mixture of a polaron and an exciton. In degenerate polymer, continue to increase the coupling interactions

in interface (e.g. $E_0 = 0.1 \text{ mV/\AA}$, $t_h \geq 1.88 \text{ eV}$), they will form a self-trapping exciton which evolves into a charge soliton and neutral antisoliton after a long time on one chain, and other chain is dimerization. At a stronger field and bigger coupling interaction (e.g. $E_0 = 2.0 \text{ mV/\AA}$, $t_h = 2.0 \text{ eV}$), we can find that two polarons with opposite sign charges will dissociate after collision, the electron and/or hole is freely scattered in chains.

3. Effects of e-e interactions on the dynamics of polaron in conjugated polymers

In the fifth chapter, based on the one-dimensional tight-binding SSH model and the EHM, by using a nonadiabatic molecular dynamic method, we investigate the effect of electron-electron interactions on dynamics of charged polaron in a conjugated polymer chain at the unrestricted Hartree-Fock (UHF) level. The polaron energy levels which are degenerate for spin without e-e interactions are split, and the localization of polaron is changed by e-e interactions.

(1) In the simpler Hubbard model (HM), results show that the stationary velocities of polaron varies with the on-site Coulomb interaction (U). One can find that both the Coulomb attraction ($U < 0$) and repulsion ($U > 0$) restrain the polaronic motion and the stationary velocity of the polaron reaches its local extremum value at $U = 0$, where the system undergoes a quantum phase transition between charge-density-wave (CDW) for $U < 0$ and spin-density-wave (SDW) for $U > 0$.

(2) Next, we turn to considering both on-site repulsions (U) and the nearest-neighbor interactions (V), i.e., extended Hubbard model (EHM). Only positive $U, V > 0$ are considered, and the results show the stationary velocity of the polaron varies with e-e interactions. It is found that the maximum value of stationary velocities of polaron appears at $U \approx 2V$ where quantum phase transition between CDW and SDW undergoes in the extended Hubbard model.

Keywords: conjugated polymer, polaron, electron-phonon interaction, electron-electron interactions, Hubbard model, inelastic scattering process, nonadiabatic molecular dynamics, exciton.

第一章 绪论

§ 1.1 有机半导体简介

有机半导体的研究始于二十世纪六十年代^[1-7]，人们最早研究的是以三并苯（Anthracene）^[8]为代表的有机半导体。到七十年代，共轭聚合物在有机半导体中异军突起，更是引起了广泛的注意。1974年，白川英树（H.Shirakawa）等人在日本首次合成聚乙炔（polyacetylene）薄膜^[9]，像普通的聚合物一样，它还是绝缘材料。1977年，H.Shirakawa 与 A.MacDiarmid 和 A.J.Heeger 在美国宾州大学合作期间，通过掺杂使聚乙炔的电导率提高了十二个数量级，达到了 $10^3(\omega.cm)^{-1}$ ^[9,10]。如图 1.1 所示，当聚乙炔中杂质的含量 y 低于 5% 时，电导率 σ 已经提高了几个数量级，由此说明载流子的浓度大大增加，然而泡利极化率 χ 仍为零，这说明载流子没有自旋。由此可见聚乙炔中的载流子不再是一般半导体中的电子或空穴，而是 Heeger 等人提出的孤子，这些结果为导电聚合物（Conducting Polymers）的研究掀开了有机半导体历史上崭新的一页。塑料，这种传统的绝缘材料，开始进入了由无机材料占主导地位的电子学中。Heeger 等人也因为他们杰出的贡献被授予了 2000 年诺贝尔化学奖。

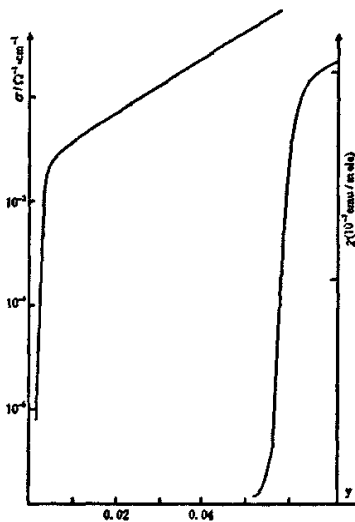


图 1.1 聚乙炔电导率 σ 和自旋极化率 χ 随掺杂率 y 的变化关系。

和小分子材料相比^[11]，高分子聚合物具有许多优良的性质，如低成本、易制作等，而且随着实验方法的不断改进和实验手段的不断提高，现在已经可以制作出非常完美的有机晶体，其性能也大大改善，电子迁移率提高了 5、6 个数量级。并在有机聚合物中实现了有机电致发光，观测到了量子霍尔效应，采用电子或空穴注入得到纯有机超导等。

1990 年，英国剑桥大学 Cavendish 实验室传出了令人振奋的新消息，Burroughs 等人首次发现了在电场中聚合物 poly (p-phenyleneVinylene) (PPV) 的电致发光特性，得到明亮的黄绿光，并制作了以 PPV 为发光材料的有机发光二极管(Organic light-emitting diodes) (OLED's)^[12]，这为有机半导体的应用打开了大门，在材料和发光器件研究领域引起了轰动，以其它聚合物或有机材料作为发光材料的有机 LED 也陆续研制成功^[13-22]。随之而来的，电化学发光电池(Light-emitting electronic cells)^[19,20]，有机显示器 (organic display panels) ^[21-23]，光电电池 (photovoltaic cell) ^[24-30]，光电探测器^[27-29]，晶体管 (transistors) ^[30-32]，光激发场效应晶体管 (light-emitting field-effect transistors) ^[33]，生物传感器 (biosensor) ^[34]，成像器件 (imaging devices) ^[36,36]，固体激光 (solid-state lasers) ^[37-40]和光子二极管 (photo -diodes) ^[41,42]。甚至以聚噻吩 (Oligothiophene) 作为基础材料的有机发光三极管也已经面世^[43-45]。特别是苯基材料，如 PPV，具有较高的发光效率^[46]及在蓝光区域发光的特点^[47]，是物理学家和化学家等重点研究对象^[48-51]。

Burroughs 等人首次用聚合物材料 PPV 薄膜作为发光层制作了单层薄膜夹心式聚合物 LED，然而，PPV 具有不可溶解性，加工性能受到限制，并且用 Al 作阴极，发光效率仅为 0.05%。Burroughs 的工作还确认了电致发光来自于单态激子的辐射衰减^[11]。随后，美国加州大学的 D.Braun 等人^[51]于 1992 年报道：用 PPV 及其衍生物制备的发光二极管(LED)，启辉电压为 3 V，得到了有效的绿色和橙黄色两种颜色的发光，但这种单层的 LED 发光效率也很低。为了降低电子注入的能垒，1993 年剑桥大学的 N.G.Greenham^[52]等人合成了分子量为 4000 的 MEH-CN-PPV，用此聚合物制备的单层结构的 LED 发射红光，与其光致发光相同，发光效率为 0.2%；而以 CN-PPV/PPV

制成的双层结构 LED 发射橙光，发光效率提高到2%，由此引起对共轭聚合物电致发光二极管(OLED)的研究热潮。这些研究工作不仅加深了对 OLED 器件发光机制的理解，而且预示着 OLED 开始走向产业化。之后，多种器件结构相继建立，比如白光 OLED^[53-55]，透明柔性 OLED^[56]，多色 OLED^[57-60]，自组装技术制作的 OLED^[61]。

电致发光器件是“三明治”结构，且最简单的是单层结构，即有机发光层被夹在上下两个电极之间^[62]。要获得低驱动电压下的高发光亮度的有机电致发光器件，一个重要的原因是要在器件中引入了载流子输运层，从而制备出双层结构的有机发光器件。双层结构是增加了一层载流子的输运层。(图 1.2 和 1.3 所示)。

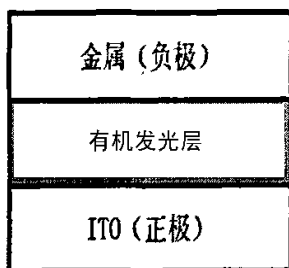


图 1.2a 电致发光器件的单层示意结构。

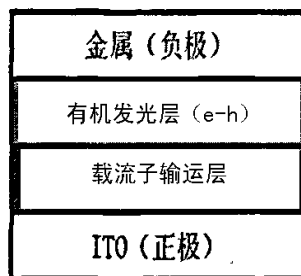


图 1.2b 电致发光器件的双层示意结构。

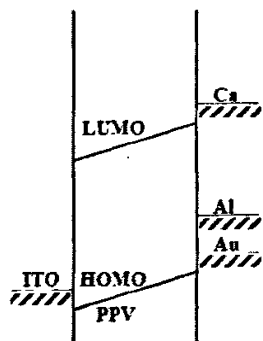


图 1.3a 单层发光器件能级示意图。

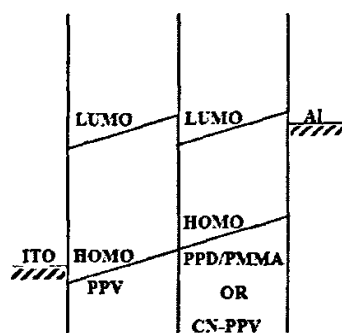


图 1.3b 双层发光器件能级示意图。

电致发光强度与载流子的浓度以及电子和空穴的复合效率成正比，随着研究的深入，为了改善电极注入空穴和电子的能力，以提高发光效率，往往引入电子输运层和空穴输运层，在两层聚合物间插入另一层聚合物实现载流子匹配注入，将器件

做成三层结构(图 1.4a),即在发光层(EML)的两侧再加入空穴传输层(HTL)和电子传输层(ETL),以及利用有机材料制备多层结构的量子阱和超晶格材料制成的以双层结构为一个发光器件单元重复而形成的周期结构(图 1.4b)^[22]。常见的电子输运材料有:PBD、Alq₃、CN-PPV 等^[62]。而常见的空穴输运材料有:芳香二胺类衍生物(TPD)、聚对苯撑乙炔(PPV)、以及聚乙烯咔唑(PVK)等^[63,64]。

在一个高效率的多层有机电致发光器件中,载流子输运层及聚合物发光层在能级上是匹配的。由于有机发光材料的多样性,在能级上导致了有机发光层与输运层之间出现多种匹配,从而丰富了有机电致发光器件的结构。

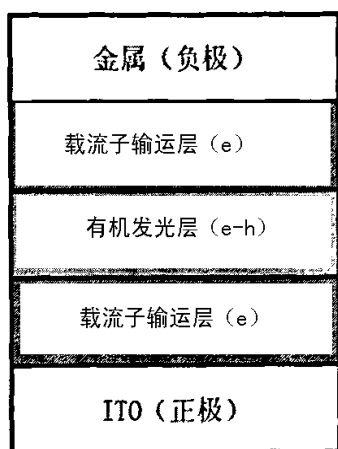


图 1.4a 电致发光器件的三层结构。

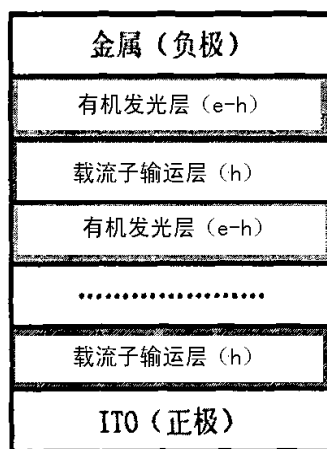


图 1.4b 电致发光器件的多层结构。

许多研究小组对有机物发光的物理机理展开了深入细致的理论研究^[62-72]。一般认为,聚合物的电致发光可以说是电荷注入和复合的结果。电致发光包括如下几个过程(图 1.5): 1. 载流子的注入(电子和空穴分别从阴极和阳极注入)和传输(注入的电子和空穴在有机层内传输); 2. 电子和空穴的复合(迁移的电子和空穴相遇复合成激子); 3. 激子的辐射发光和导出。

电致发光器件中电子和空穴从两极注入和传输时需要克服不同材料层之间的表面能垒以及材料杂质陷阱才能到达发光层复合^[72]。载流子注入到聚合物是实现电致

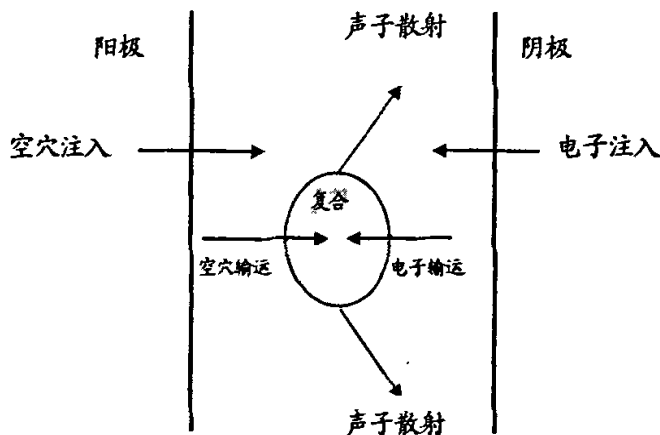


图 1.5 单层聚合物器件载流子注入、传输、复合发光示意图。

发光的一个关键，这是一个较复杂的物理过程，通常需要克服金属电极和聚合物界面间的能垒。如果能垒不匹配造成载流子的迁移率相差太大，从而使得载流子在阳极或阴极附近相遇，激子将主要以非激发辐射（如热）形式衰减而使电致发光效率大大下降。图 1.6 是电荷注入的能带示意图。图中 Φ_{Al} 是电子注入到反键带需要克服的能垒， Φ_{ITO} 是空穴注入到成键带的能垒。发光器件的阳极一般采用功函数较大的氧化铟锡 ITO 导电玻璃，它不但是良好的空穴注入材料，而且是目前最常用的透明电极，当给器件加上正向偏压时，在电场作用下，空穴和电子在有机发光层复合发光，然后通过 ITO 电极射出。而阴极一般采用功函数较小的金属，如 Al, Mg 或 Ca 等，从而能有效地向发光层注入电子，以提高发光强度和降低驱动电压。

在外电场作用下，载流子的传输就是注入的电子和空穴分别向正极和负极迁移，载流子的迁移可能发生三种情况：(1) 两种载流子相遇。(2) 两种载流子不相遇。(3) 载流子被杂质或缺陷俘获而失活。显然只有正负载流子相遇才能复合而发光，所以有机聚合物载流子的传输直接影响到有机电致发光器件的性能，载流子有效传输在很大程度上改善了器件的发光效率，而传输性能的好坏取决于有机聚合物中载流子

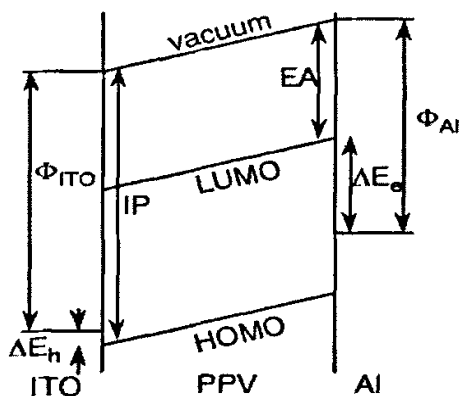


图 1.6 电荷注入的能带示意图。

的迁移率。载流子在传输过程中会受到许多因素的影响，如有机材料性质、电场强度、链间耦合等，当极化子运动到有机层和发光层界面时，在界面处受到有机层/有机层界面散射等等，这些因素会对载流子运输的速度、跃迁到发光层的几率产生很大的影响。

但是研究电致发光的最终目的是要得到高效率的发光二极管，所以迁移的电子和空穴相遇复合成激子的情况更是影响发光效率的最基本最直接的问题。但是对于有机发光器件的发光机理，目前仍存在很多争论，争论的焦点集中在迁移的电子和空穴相遇复合成激子过程，A. Heeger 主张的载流子复合发光^[70,71]，而 R.H Friend 等主张的激子发光^[25]。

一般来说发光聚合物的电致发光效率可以表示为 $\eta_{EL} = \eta_r \eta_s \eta_{PL} \eta_{out}$ ，其中 η_r 为电子空穴的复合效率， η_s 为单线态激子的产生效率， η_{PL} 为光致发光效率， η_{out} 为透射光效率^[74]。电子极化子和空穴极化子分别从阴极和阳极注入到有机发光层，由于电子-晶格相互作用，电荷注入后的聚合物产生多种非线性元激发（孤子和极化子），所以聚合物中载流子复合成激子的过程实际上是正负极化子对复合成极化子激子的过程，在多层结构中，正负极化子对在电场的作用下有多种复合成激子的过程。所以迁移的电子和空穴相遇复合成激子更是影响发光效率的最重要的因素，对电致发光效率起着重要的作用。

§ 1.2 导电聚合物

塑料，又称聚合物。70 年代前期，日本化学家白川英树教授用一种新的方法合成了黑色聚乙炔薄膜。发现碘掺杂的反式聚乙炔薄膜的电导率增加了一千万倍。然而聚乙炔有一个致命的缺陷：在空气中会迅速分解。很快人们找到了很多其它导电聚合物，聚噻吩 (polythiophenes) 是最稳定、研究最充分、最具商业价值的一种。但是已发现的各种导电聚合物中，聚乙炔的结构最为简单，对它的研究也最为彻底，因此在本文以下的讨论中，将聚乙炔作为理论模型进行研究。

§ 1.2.1 聚乙炔的结构

聚合物是很大数目 ($10^3 - 10^5$) 结构单元所组成的链状结构^[75]，聚乙炔是由 CH 单体聚合而成的线型共轭分子。每个碳原子核外有 6 个电子：2 个 1S 电子位于原子核外第一层电子轨道上；4 个电子位于第二层电子轨道上 ($2s^1$ 、 $2p_x^1$ 、 $2p_y^1$ 、 $2p_z^1$)，在碳原子的化学反应中通常是这四个电子的状态发生变化。对于聚乙炔链上的碳原子，其核外的电子轨道将发生 sp^2 杂化以方便成键^[76]，3 条 sp^2 杂化轨道位于同一平面上，轨道之间的夹角为 120° ，余下一个电子位于 $2p_z$ 轨道，垂直于 sp^2 杂化轨道所处平面。这 4 个价电子，其中有一个电子与氢原子形成 C-H 键，另外两个电子分别与左右近邻位置上的碳原子形成 σ 键。聚乙炔的主链就由这些 σ 键形成。最后一个位于 $2p_z$ 轨道上的电子通常被称为 π 电子，与两个相邻碳原子中的 π 电子形成 π 键。在整个碳链上，单键和双键交替出现，单键是长键；双键是短键。聚乙炔是由乙炔分子的碳-碳三键打开后与其它乙炔分子聚合而成的线性共轭聚合物，因此聚乙炔可以有多种同分异构体，其中最常见有两种，即反式聚乙炔 (trans-polyacetylene) 和顺式聚乙炔 (cis-polyacetylene)，如图 1.7 所示：反式聚乙炔由两个 CH 单元组成一个原胞，双键两端的两个氢原子位于双键的两侧；而顺式聚乙炔则由四个 CH 单元组成，双键两端的两个氢原子位于双键的同侧。因此，反式聚乙炔是聚乙炔所有同分异构体中最稳定的结构。

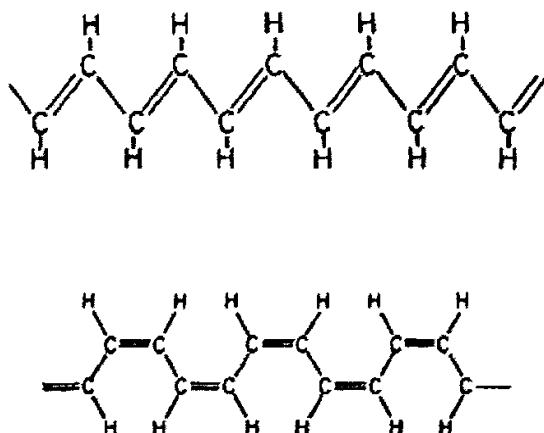


图1.7 反式聚乙炔(上)与顺式聚乙炔(下)结构示意图。

§ 1.2.2 Peierls 不稳定性

聚乙炔是准一维体系。同一条链上，相邻碳原子之间是共价键，耦合较强；不同碳链之间的耦合较弱，类似于分子晶体中的耦合。因此电子在不同链间跃迁的几率很小，基本上只能在同一条链上运动。

由前面的讨论可知，聚乙炔碳链上有两种键： σ 键和 π 键。 σ 电子波函数位于碳、氢原子平面上，定域在碳碳原子之间，不能在碳链中移动； π 电子波函数垂直于碳、氢原子平面，而相邻碳原子的 π 电子波函数相互交叠，因此 π 电子可以在碳链中移动。所以在聚乙炔中，每个碳原子都有一个电子参与导电。

因为 Peierls 相变，纯净的聚乙炔是绝缘体。尽管像碱金属一样，聚乙炔链中的每一个碳原子都可以提供一个 π 电子参与导电，然而纯净的聚乙炔是不导电的。考虑晶格常数为 a ，每个原胞一个电子的一维晶体，它将形成如图 1.8 左图所示的能带结构，第一布里渊区边界为 $1/2a$ ，第一条能带半满，体系的费米面 k_F 为 $1/4a$ 。聚乙炔链中每个碳原子之间都是等间距的，那么这样的聚乙炔的结构与碱金属完全一致，这是典型的导体的能带结构。从反式聚乙炔的结构中我们看到，聚乙炔链中单、双键是交替出现的，从直观上就可以判断，单键和双键的键长是不一样的，即聚乙炔链中碳原子的排布是非均匀的，双键的键长要短于单键，亦即在其链上，奇数位

与偶数位上的碳原子将向相反的方向发生一个移动。这就是聚乙炔的二聚化。

二聚化之后，聚乙炔链的原胞不再是一个 CH 单元，而变成了两个 CH 单元。于是，其晶格常数也变成了 $2a$ ，第一布里渊区的边界也变到了 $k_B = 1/4a$ 处，它就与费米面完全重合了。其价带被电子完全填充，聚乙炔也变成了绝缘体。Peierls 相变很好地解释了纯聚乙炔是绝缘体的事实。从能带结构上我们可以看到二聚化的假设是非常合理的。图 1.8 右图就是二聚化之后聚乙炔的能带结构图。

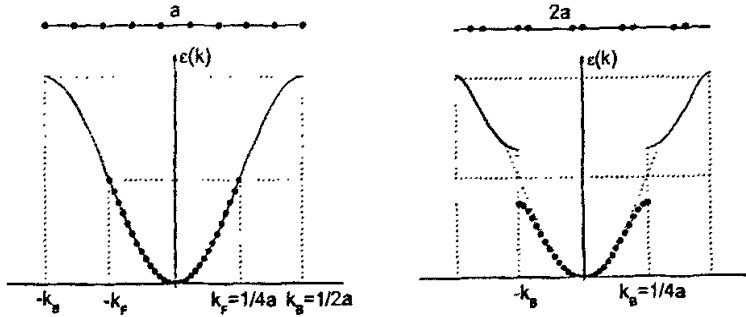


图 1.8 二聚化前(左图)和二聚化后(右图)聚乙炔的能带结构。

我们看到，在费米面上，能带分裂了，其分裂出的能隙为 2Δ ($\Delta = 0.65\text{eV}$)，所有的电子全部集中并占满了下面的价带，上面的导带则处于全空的状态。从总能量最小的原则出发，由于价带的边界向下弯曲，此时系统的总能量一定小于二聚化以前的系统总能量，从能量观点来看，二聚化非常成功。

综上所述，因为 Peierls 相变，任何一维体系的基态都不可能是导体，而是绝缘体或半导体，由能隙大小而定。导电聚合物，以聚乙炔为例，作为准一维材料，其基态是不导电的。

§ 1.2.3 聚乙炔基态的简并性和非简并性

反式聚乙炔链中的电子和晶格会发生相互耦合，使聚乙炔链发生 Peierls 相变，一半的晶格原子将向左移，而另一半则向右移。这样的移动将有两种可能的情况，即奇数位的原子向右移而偶数位的原子向左移，或者相反，奇数位的原子向左移而偶数位的原子向右移。这两种情况如图 1.9 所示。反式聚乙炔的这两种二聚化结构，

前者称为 A 相，而后者则称为 B 相。从图中我们看到，A 相与 B 相的差别其实就是把单、双键互换一下位置，也就是将原子的位移全部变一个方向而得到，因此，两相是镜面对称的，二者的能量完全相等，都是反式聚乙炔的基态。或言之，反式聚乙炔的基态是二度简并的^[75]。

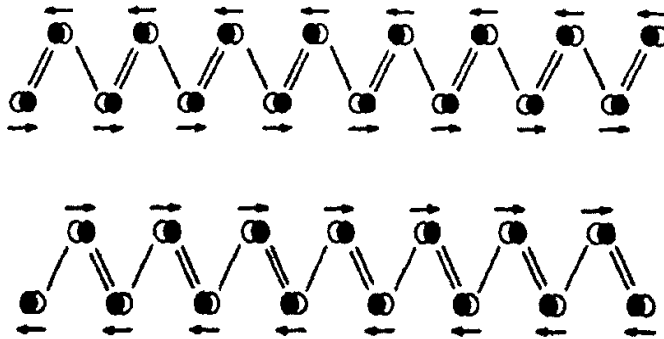


图 1.9 反式聚乙炔的对称破缺的 A 相和 B 相能量简并。

而顺式聚乙炔。同样将其中的单、双键互换，可以得到两种不同的异构体形式，如图 1.10 所示。我们看到，顺式聚乙炔的 A 相和 B 相不再是对称的结构，它们是聚乙炔两种不同的同分异构体。A 相称作顺-反式结构，而 B 相则称为反-顺式结构。两者的能量是不一致的。A 相的能量低于 B 相的能量。因此，顺式聚乙炔的基态只有一个，即它的 A 相，是非简并的。聚乙炔这两种同分异构体的链中将产生两种不同的载流子形式，反式聚乙炔由于基态存在简并，故可以产生孤子，也可产生极化子，而顺式聚乙炔由于基态是非简并的，故只可能产生极化子或双极化子。

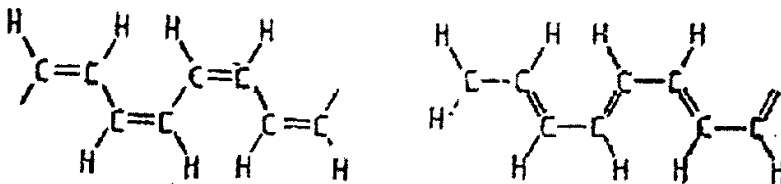


图 1.10 顺式聚乙炔的 A 相和 B 相结构示意图。

§ 1.2.4 聚合物中的载流子

纯净聚合物的基态不导电；经过适当的掺杂后，其电导率可以改变几个到几十个数量级^[74]成为导体或者半导体。研究显示，导电聚合物中的载流子不是传统的电子或空穴，而是孤子、反孤子、极化子或双极化子等复合粒子^[77-80]。

聚合物中的孤子和反孤子

对于简并基态的聚乙炔存在着能量相等的两个基态，A相和B相周期势场中的电子波函数是扩展态，电子的能带关于能隙中心对称。如果体系受到激发从外界吸收能量，原来都处于A相的整个碳链将有其中的一段激发为B相，这样就会在碳链中形成孤子扭结或畴壁，在畴壁的范围内的晶格周期性就会受到破坏，形成势场定域性，这种势场的作用类似于半导体中的杂质或缺陷形成的定域势，使电子形成定域的束缚态，在能隙的中央形成孤立的能级。在过渡区域的左半部分，A相过渡为B相，称为孤子(Soliton)；右半部分，B相过渡回A相，称为反孤子(Anti-soliton)。孤子-反孤子的晶格序参量如图1.11所示。

由于A相和B相的能量相同，激发的能量都集中在正反孤子中。形成孤子-反孤子的束缚态的前后，若体系没有掺杂，体系总的状态数不会改变，因此束缚态只能来源于导带和价带的贡献。由于体系的能带本身结构是对称的，孤子-反孤子又出现在能隙中央，所以导带和价带的能带本身的贡献各占一半。孤子激发和电子空

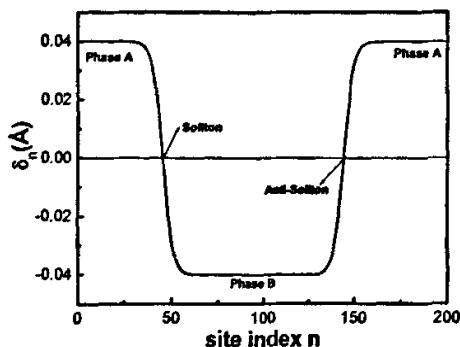


图1.11 反式聚乙炔中的孤子-反孤子对的结构。

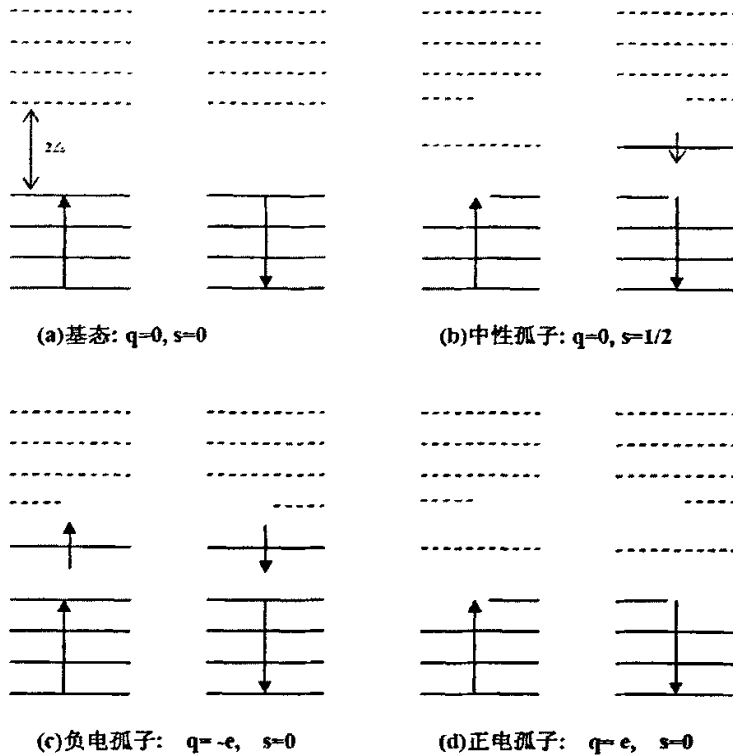


图 1.12 二聚化基态和各种孤子的能级分布。实线表示占据态，虚线表示非占据态。

向上箭头表示自旋向上的电子，向下箭头表示自旋向下的电子。

穴激发有很大不同。所以孤子是电子和晶格相互耦合的集体激发。由于聚合物中电子—晶格的强的耦合作用，孤子的这个特点也是聚合物中其它元激发的共同特点。如果在反式聚乙炔中加进施主杂质，它们可向碳链提供电子，将形成负孤子；如果在反式聚乙炔中加进受主杂质，它们将从碳链吸取一个电子，将形成正孤子。二聚化基态和各种孤子的能级分布如图 1.12 所示。

在基态非简并的聚合物中，A 相的能量比 B 相的能量低，因而非简并的聚合物中的基态是 A 相，若要形成一个孤子，则在其链上将有一大段的晶格原子是处于 B 相的，而形成 B 相也是要增加能量的，也就是说，要形成一个孤子，将牵涉到很多的晶格原子上要求额外的能量增加，这显然是无法满足的，所以顺式聚乙炔中无法产生孤子。极化子则不同，产生一个极化子并不需要增加多少额外能量就可以实现。

聚合物中的极化子

聚合物中的极化子 (Polaron) 是 Su 等^[79]研究聚乙炔的动力学过程时首次得到。1981 年, Brazovskii 等^[81]和 Campbell^[82]等利用连续模型分别得到极化子的解析解。与孤子不同, 极化子即可以在简并基态聚合物中激发, 也可存在于非简并基态聚合物中。极化子是带电孤子 (或反孤子) 和中性反孤子 (或孤子) 形成的束缚态。当两者中心位置相隔较远时, 它们相互吸引; 但两者靠的太近时, 它们之间又会出现排斥力。因此, 在它们中心距离为某一值, 吸引和排斥达到平衡, 形成极化子态 (图 1.13 是模拟的极化子晶格位形)。从极化子形成过程图 1.4 中可以清楚地看到, 孤子与反孤子相互吸引后合并在了一起, 并形成了一个晶格畸变, 电荷束缚在这个晶格畸变中称作极化子。所以说, 极化子是孤子—反孤子对演化的结果。外电场的作用下, 带电极化子会在聚合物链上移动。

极化子态的能谱结构也可以从孤子和反孤子的能带结构得到。在孤子与反孤子相隔很远时, 认为两者没有相互作用, 孤子和反孤子能谱独立, 导带和价带中各有半个状态, 而对应的束缚态简并。如果两者慢慢接近, 孤子与反孤子之间存在相互作用, 各自的“半个状态”合并成一个状态, 能谱中央的简并态开始分裂形成新的两个状态。由于孤子与反孤子的对称性, (从量子的观点, 体系的 Hamiltonian 是对称的) 这两个状态在能谱中也是对称的 (图 1.15)。数值计算结果^[80]和解析结果^[81]都显示, 新的两个状态 Ψ_+ 和 Ψ_- 相对于孤子和反孤子态分别向上和向下移动了

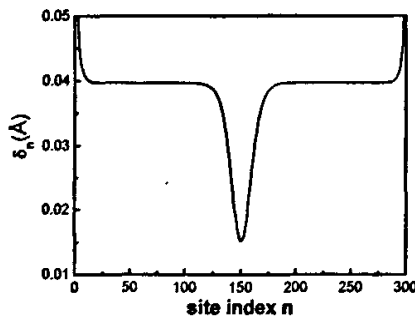


图 1.13 极化子晶格位形。

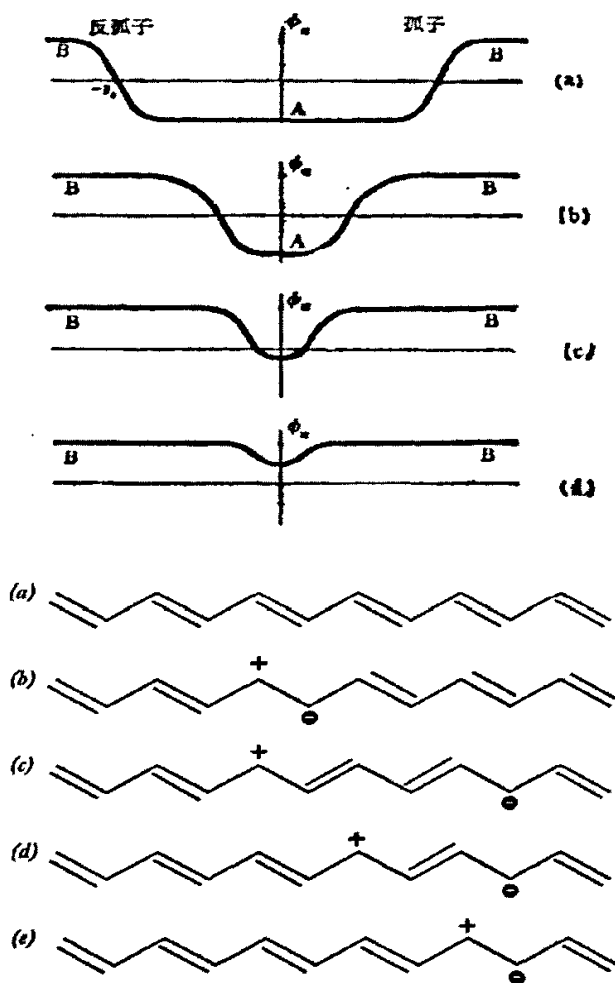


图 1.14 带电极化子的形成及移动。(a→b) 第五个碳原子移去一个电子, 形成一个正电极化子, (c→e) 显示极化子在链上的移动。

$\omega_0 = \Delta / \sqrt{2}$, 而极化子的激发能 $E_s = \frac{2\sqrt{2}}{\pi} \Delta$ 。如果体系带一个正电荷, 则形成空穴极化子, Ψ_d 上占据一个电子, Ψ_u 上没有电子占据; 反之, 如果体系带一个单位的负电荷, 则形成电子极化子, Ψ_d 上占据两个电子, Ψ_u 上占据一个电子。无论是空穴极化子还是电子极化子, 体系既有电荷又有自旋, 空穴极化子的电荷是 $+e$, 自旋是 $+\frac{1}{2}$; 电子极化子的电荷是 $-e$, 自旋是 $-\frac{1}{2}$ 。

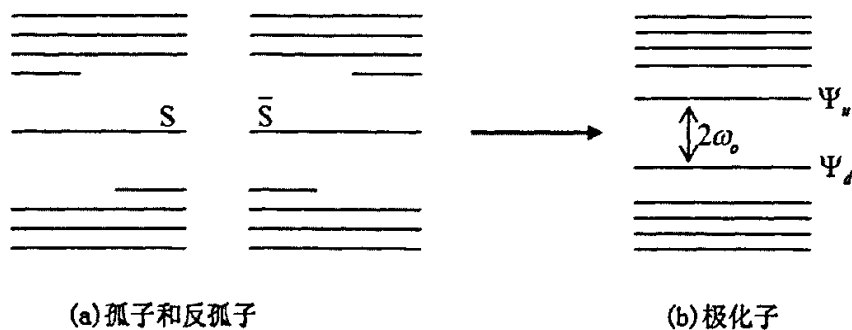


图 1.15 孤子与反孤子能谱形成极化子能谱示意图。

聚合物中的双极化子

对于非简并的聚合物，虽然不能产生孤子，但是可以产生极化子，而且可以产生多种极化子，不但存在单个电荷的极化子，还可存在带两个电荷的极化子，这种带两个电荷的极化子被称为“双极化子” (bipolaron)，这个性质也是由于基态的非简并性引起的。在基态非简并的系统中，由于两相之间存在能量差，链中可以激发起孤子—反孤子对，这一对孤子—反孤子之间存在着吸引力，它将孤子反孤子对拉在一起形成束缚态，使得孤子和反孤子不能分离，这种束缚态的现象称为“禁闭效应”。不管孤子和反孤子带什么电荷，即使两者都带同号电荷，孤子和反孤子之间的禁闭作用总是存在的，由于同号电荷之间的库仑排斥力随距离的增加要减弱，而禁闭力不随距离的增加而减弱，因而库仑排斥力是不能解除禁闭的，于是，带有相同电荷的孤子和反孤子仍然被束缚在一起。这意味着，可以存在电荷为 $\pm 2e$ 的极化子，这种孤子和反孤子都带电的极化子称为双极化子（其晶格位形如图 1.16 所示，其晶格位形要比极化子的更深更局域）。

在基态非简并的系统中，可以存在正电双极化子和负电双极化子。在基态简并系统反式聚乙炔中，只能存在孤子和电荷为 $\pm e$ 的单极化子，若使极化子带 $\pm 2e$ 电荷，它是不稳定的，要分解成两个独立运动的孤子和反孤子。图 1.17 是双极化子的能谱和电子分布示意图。

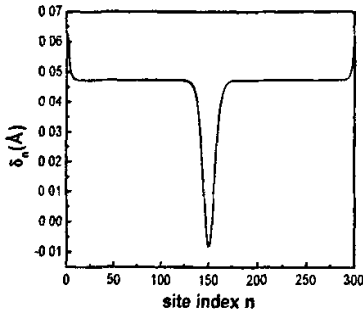


图 1.16 双极化子晶格位形。

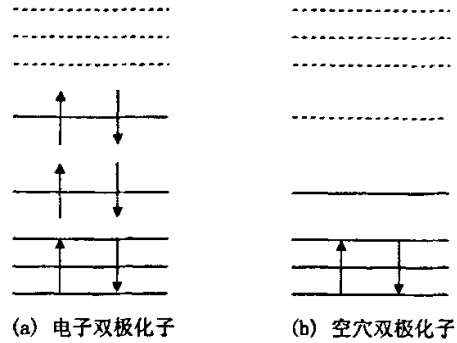


图 1.17 双极化子的能谱和电子分布示意图。

聚合物中的激子态

在绝缘体和半导体中，激子很早就被发现进行了系统地研究。在体材料中，如果自由电子被激发到导带，同时在价带内留有空穴，价带中的空穴象液体中的气泡，它会向上运动到价带顶，此时它具有最小能量，空穴与激发到导带上的电子具有相反的电荷，它们相互吸引，形成所谓的激子，激子复合时具有光致发光的重要特性。在聚合物中，若不考虑电子关联和电子的自旋，激子可以简单的认为是一个电子-空穴的束缚态，激子的形成同样会伴随着能谱的改变，原来价带顶能级和原来导带底能级从连续能带分离进入禁带中央附近，形成定域能级。其图 1.18 和图 1.19 分别表示激子的晶格位形和能级结构示意图。

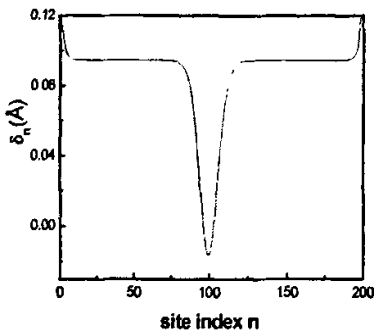


图 1.18 激子的晶格位形。

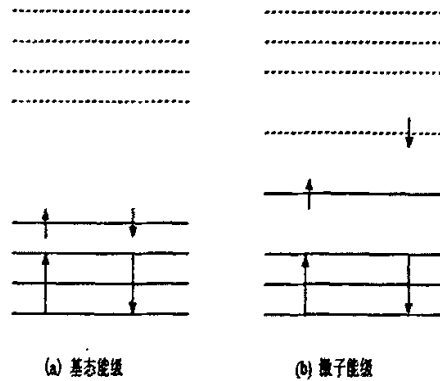


图 1.19 (a) 到 (b) 是基态形成激子态的能级示意图。

§ 1.3 研究动机

实验上对有机光电子器件的研究已有了较大的发展，但仍然有许多物理问题有待解决，例如：有机电致发光的物理机理还不十分清楚，有机电致发光的量子效率还有待提高等；共轭聚合物具有不同于传统半导体的特性，它们具有很强的电子-声子相互作用的准一维结构，其载流子不再是简单的电子和空穴，而是伴随晶格畸变的具有内部结构的复合粒子(自旋 $1/2$ 的极化子、自旋为 0 的双极化子等)，这些载流子的输运、以及正负极化子对复合成激子的过程对聚合物的电致发光性质起决定作用。本论文在 Su-Schrieffer-Heeger(SSH)模型的基础上，针对高分子聚合物中一些尚未清楚的问题，如极化子在不同体系中动力学性质、正负极化子的非弹性散射过程，以及电子-电子相互作用对极化子动力学性质的影响等问题进行了较详细的研究。论文将要研究的问题有三部分内容构成。

1. 聚合物中极化子的动力学性质

在多层发光器件的电致发光过程中，通常，电子和空穴从两极注入和传输时需要克服不同材料层之间的表面能垒以及材料杂质势阱才能达到发光层复合。注入过程中，如果能垒不匹配造成载流子的迁移率相差太大，从而使得载流子在阳极或阴极附近相遇，激子将主要以非激发辐射（如热）形式衰减，而使电致发光效率大大下降。在外电场作用下，电子（空穴）被有效注入后分别向正极和负极迁移，只有正负载流子相遇才能复合而发光，所以有机聚合物载流子的传输直接影响到有机电致发光器件的性能。载流子在传输过程中会受到许多因素的影响，如有机材料性质、电场强度、链间耦合以及界面的散射作用等等，这些因素都会对载流子输运的速度、跃迁到发光层的几率产生很大的影响。本章将致力于采用非绝热分子动力学方法，对有机聚合物中尤其是在界面体系中极化子的输运性质的进行研究。本部分工作将在第三章展开。

2. 聚合物中极化子的非弹性散射性质

研究电致发光的最终目的是要得到高效率的发光二极管，所以有机聚合物中迁移的电子和空穴相遇复合成激子的情况更是影响发光效率的最基本最直接的问题，对电致发光效率起着重要的作用。为了改善电极注入空穴和电子的能力，以提

高发光效率，往往引入电子输运层和空穴输运层，将器件做成多层结构。多层结构的发光器件可以平衡电子与空穴的注入，电子（空穴）被有效注入后在聚合物中产生负（正）极化子，只有正负极化子相遇才能复合而发光，聚合物中正负极化子对可以在同种材料的发光层复合，也可以在不同材料的界面复合，人们对有机发光器件的极化子对复合机理的理论研究工作还很少，尤其是界面处正负极化子的复合。本章将同样采用非绝热分子动力学方法，对聚合物中正负极化子的非弹性散射复合成激子的动力学过程进行较详细的研究。本部分工作将在第四章展开。

3. 电子-电子相互作用对聚合物中极化子动力学性质的影响

在对聚合物存在的载流子的研究中，最常用的是包含了电-声相互作用的 SSH 模型，然而在 SSH 模型中，没有考虑电子-电子相互作用。导电聚合物中的电子-电子相互作用与电-声相互作用一样也起着十分重要的作用。因此，电子-电子相互作用对聚合物中极化子性质有何影响，特别是对极化子动力学特性有什么影响，成了一个需要解决的物理问题。但是考虑了电子-电子相互作用后，整个体系变成复杂的量子多体问题，很难对它们精确求解。为了使问题简化，在 SSH 模型的基础上，采用（扩展的）Hubbard 来描述电子-电子相互作用^[83]。（扩展的）Hubbard 是凝聚态物理中一个经典模型，它仅仅考虑了同一格点和相邻格点间的电子-电子相互作用，模型简单，易于计算，而且该模型在凝聚态物理中取得了很大成功，本章将基于一维紧束缚 SSH 模型和扩展的 Hubbard 模型，采用非绝热分子动力学方法，在非限制性 Hartree-Fock (UHF)平均场近似下，研究了电子-电子相互作用对共轭聚合物链中荷电极化子性质的影响，尤其是对运动特性的影响，并解释稳定速度与相变的关系。本部分工作将在第五章展开。

参考文献:

- [1] L. Friedman, Phys. Rev. 133(1963).
- [2] 奥康纳. 化学基础 [M]. 高等教育出版社, (1988).
- [3] T. Holstein, Ann. Phys. 8, 343(1959).
- [4] F. J. Morin, Phys. Rev. 93, 1199(1954).
- [5] W. D. J. R. R. Heikes, J. Chem. Phys. 26, 582(1957).
- [6] J. R. A. Keller, H. E. Rast. Tunneling, J. Chem. Phys. 36, 2640(1962).
- [7] R. H. Tredgold, Proc. Phys. Soc. (London) 80, 807 (1962).
- [8] H. S. T. Ito and S. Ikeda, J. Poly. Sci. 12, 11(1974).
- [9] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, et al., J. Chem. Soc., Chem. Comm. 578(1977).
- [10] C. K. Chiang, M. A. Druy, S. C. Gau, et al., J. Am. Chem. Soc. 100, 1013(1978).
- [11] C. W. Tang, S. A. Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987).
- [12] J. H. Burroughs, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, et al., Nature 347, 539(1990).
- [13] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, et al., Nature 397, 121(1999).
- [14] D. Braun and A. J. Heeger, J. Appl. Phys. Lett. 58, 1982 (1991).
- [15] P. L. Burn, A. B. Holmes, A. Kraft, et al., Nature 356, 47 (1992).
- [16] Y. Cao, I. D. Parker, G. Yu, C. Zhang and A. J. Heeger, Nature 397, 414 (1999).
- [17] G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, et al., Nature 357, 477 (1992).
- [18] Z. L. Shen, P. E. Burrows, V. Bulovic, et al., Science 276, 2009(1997); 78, 729 (1997).
- [19] Q. Pei, G. Yu, Ch. Zhang, Y. Yang and A. Heeger, Science 269, 1086(1995).
- [20] Q. Pei, Y. Yang, G. Yu, Ch. Zhang and A. Heeger, J. Am. Chem. Soc. 118, 3922(1996).
- [21] H. Sirringhaus, N. Tessler and R. H. Friend, Science 280, 1741 (1998).
- [22] P. K. H. Ho, D. S. Thomas, R. H. Friend and N. Tessler, Science 285, 233 (1999).
- [23] A. Odabalapur, Z. ao, A. akhija, et al., Appl. Phys. Lett. 73, 142; 32, 267 (1998).
- [24] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl and A. J. Heeger, Science 270, 1789(1995).

- [25] M. Granstrom, K. Petritsch, A. C. Arias, et al., *Nature* **395**, 257(1998).
- [26] L. Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, et al., *Science* **293**, 1119(2001).
- [27] G. Yu, K. Pakbaz and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 3422(1994).
- [28] G. Yu, C. Zhang and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 1540(1994).
- [29] J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, et al., *Nature* **376**, 3902 (1995).
- [30] H. E. Katz, Z. N. Bao and S. L. Gilat, *Acc. Chem. Res* **34**, 359(2001).
- [31] B. Crone, A. Dodabalapur, A. Gelperin, et al., *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2229(2001).
- [32] C. D. Sheraw, L. Zhou, J. R. Huang, et al., *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1088(2002).
- [33] Y. Yang and A. J. Heeger, *Nature* **372**, 344(1994).
- [34] D. L. Wang, X. Gong, P. S. Hegger, et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **99**, 49(2002).
- [35] A. J. Heeger, D. J. Heeger and J. Langan, Y. Yang, *Science* **270**, 1642(1995).
- [36] H. Sirringhaus, T. Kawase, R. H. Friend, et al., *Science* **290**, 2123(2000).
- [37] F. Hide, M. A Diaz-Garcia, B. Schwartz, et al., *Science* **273**, 1833(1996).
- [38] N. Tessler, G. J. Denton and R. H. Friend, *Nature* **382**, 695(1996).
- [39] S. V. Frolov, W. Gellermann, M. Ozaki, K. et al., *Phys. Rev. Lett.* **78**, 729(1997).
- [40] M. A. Baldo, M. E. Thompson and S. R. Forrest, *Nature* **403**, 750(2000).
- [41] N. S. Saricifci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, et al., *Science* **258**, 1474(1992).
- [42] J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, et al., *Nature* **376**, 498(1996).
- [43] F. Garnier, G. Horowitz, X. Peng, et al., *Adv. Mater* **2**, 592(1990).
- [44] F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar, et al., *Science* **265**, 1684(1994).
- [45] A. Dodabalapur, L. Torsi and H. E. Katz, *Science* **268**, 270(1995).
- [46] Y. Yang, Q. Pei and A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.* **79**, 934(1996).
- [47] G. Leising, S. Tasch, F. Meghdadi, et al., *Synth. Met.* **81**, 185(1996).
- [48] G. Grem, G. Leditzky, B. Ullrich, et al., *Adv. Matter* **4**, 36(1992).
- [49] Z. G. I. Sokolik, F. E. Karasz, *Macromolecules* **26**, 1188(1993).
- [50] E. G. J. Staring, R. C. J. E. Demandt, D. Braum, et al., *Adv. Matter* **6**, 488(1994).

- [51] D. Braun and A. J. Heeger, *Thin Solid Films* **216**, 96(1992).
- [52] N. C. Greenham, S C Mora tti, D D C, et al., *Nature* **365**, 628 (1993).
- [53] R. H. Jordan, A. Dodabalapur, M. Strukelj, et al., *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1192(1996).
- [54] J. R. Sheats, H. Antoniadis, M. Hueschen, et al., *Science* **273**, 884 (1996).
- [55] M. Granstrom and O. Inganas, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 147(1996).
- [56] G. Gu, Z. Shen, P. E. Burrows, et al., *Adv. Mater.* **9**, 725(1997).
- [57] J. Kalinowski, P. DiMarco, M. Cocchi, et al., *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2317(1996).
- [58] T. Mori, K. Obata, K. Imaizumi, et al., *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3309(1996).
- [59] M. Yoshida, A. Fuji, Y. Ohmori, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 397(1996).
- [60] M. Hamaguchi, A. Fuji, Y. Ohmori, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 1462(1996).
- [61] J. E. Malinsky, W. Li, H. Chou, et al., *SPIE* **3281**,148(1998).
- [62] A. Chihaya, Y. Shuzuo, T. Tetsuo, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, 269(1998).
- [63] T. R. Hebner, C. C. Wu, D. Marcy, et al., *Appl. Phys. Lett.* **72**, 519(1998).
- [64] R.H.Partridge, Electroluminescence from polyvinylcarbazole film: 3.
Electroluminescent devices. *Polymer* **24**, 748(1983).
- [65] D. Braun and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 878(1991).
- [66] A.R. Brown, N.C. Greeham, J.H. Burroughes, et al., *Chem. Phys. Lett.* **200**, 46(1992).
- [67] R.N. Marks, D.D.C. Bradley, R. W. Jackson, et al., *Synthetic Maetals* **55**, 4128(1993).
- [68] S. Karg, W. Riess, V. Dyakanov, et al., *Synthetic Maetals* **54**, 427(1993).
- [69] I. D. Parker, *J. Appl. Phys.* **75**, 1656(1994).
- [70] M. D. McGehee, A. J. Heeger, *Adv. Mater.* **12**, 828 (2000).
- [71] D. Mose, A. Dogariu, A.J. Heeger, *Phys. Rev. B* **61**, 9373 (2000).
- [72] A. R. Brown, J. H. Burroughes, N. Greeham, et al., *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2793(1992).
- [73] I. D. Parker, *J. Appl. Phys.* **75**, 1656 (1994).
- [74] A.B. Walker, A. Kamnili and S. J. Martin *J. Phys: Condensed Matter* **14**, 9825(2002).
- [75] 汉-乔治-伊利亚.高分子物理[M].上海科技出版社, (1988).

- [76] 孙鑫.高聚物中的孤子和极化子[M]. 四川教育出版社 (1987).
- [77] M. . D. Y. W. Park, A. J. Heeger and A. G MacDiarmid, *J. Chem. Phys.* **73**, 946(1980).
- [78] W. P. Su, J. R. Schrieffer and A. J. Heeger, *Phys.Rev.Lett.* **42**, 1698(1979).
- [79] W. P. Su, J. R. Schrieffer and A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* **22**, 2099(1980).
- [80] W. P. Su, and J. R. Schrieffer, *Proc. Natl. Acda. Sci. USA* **77**, 5626(1980).
- [81] S. A. Brazovkii and N. N. Kirova, *Sov. Phys. JETP Lett.* **33.4**(1981).
- [82] D. K. Campbell and A. R. Bishop, *Phys. Rev. B* **24**, 4859 (1981).
- [83] J. Hubbard, *Proc.R. Soc.London A* **276**, 238(1963).

第二章 理论模型和计算方法

早在 60 年代化学家 Pople 等^[1]就采用 Longuet-Higgins 和 Salem 的单轨道近似讨论了聚乙烯中缺陷的元激发, 目前对有机聚合物的物理特性研究的主要有两种模型:

(1) 紧束缚模型 (2) 量子化学的 *ab initio* 计算。数学处理方法包括量子变分法、微扰法、Monte-Carlo 模拟、平均场方法、格林函数方法^[2]、密度重整化群方法^[3,4]和 Coupled-Cluster 方法^[5]等, 但是真正推进共轭聚合物发展的理论模型是 Su^[31]等人在 1979 年建立的 SSH 模型, 该模型对共轭聚合物中元激发的研究取得了成功^[6-20]。SSH 模型中并没有考虑电子间的相互作用, 为了更完善的研究聚合物中载流子的性质, 后人将其推广到基态非简并系统^[21,22], 并进一步包含了电子-电子相互作用。考虑电子间的相互作用后, 体系变成复杂的量子多体问题, 很难对它们精确求解。但对于有机聚合物材料, 其能带宽度约为 10eV, 而同一格点上的电子排斥作用约为 3eV, 因此聚合物不是强关联体系。为了使问题简化, 常常采用较简单的 Hubbard 模型和扩展的 Hubbard 模型^[23]和 Hatree-Fock 平均场方法近似处理电子-电子相互作用。该模型只考虑同一格点和相邻格点间的密度关联, 模型简单, 易于计算; 而且该模型在凝聚态物理中取得了很大成功。

本章首先介绍不同材料体系中的 SSH 模型及聚合物中动力学演化方法, 在此基础上引入扩展的 Hubbard 模型描述电子相互作用, 并采用 Hatree-Fock 近似处理。

§ 2.1 SSH 理论模型及数值计算方法

§ 2.1.1 基态聚合物的 SSH 模型

描述一个体系的哈密顿量既不能太过复杂, 又不能失去其物理本质。SSH 模型正是基于以下几个近似建立起来的。

- (1) 由于碳链之间的耦合系数相对于同一条链上相邻原子之间的耦合系数小很多, 忽略碳链之间的相互作用, 把聚乙烯看成是准一维体系;
- (2) 不考虑 π 电子与 σ 电子的相互作用, 链中的 σ 电子仅仅起提供相邻碳原

子之间有效弹性常数的作用;

- (3) 采用绝热近似 (Adiabatic Approximation), 即认为电子的运动总能赶上晶格的运动, 电子的占据分布一旦确定, 在从非平衡态到平衡态过程中就不再改变;
- (4) 不考虑 π 电子之间的库仑相互作用;
- (5) 把每个 CH 基团作为一个整体, 只考虑整个基团在链方向上的位移变化;
- (6) 相邻基团的 π 电子云交叠较少, 电子比较紧的被单个基团束缚, 采用紧束缚模型近似 (Tight Bounding Approximation);
- (7) 原子晶格的质量大于电子, 其量子效应可以忽略, 原子晶格的运动用经典方法处理。

SSH 哈密顿量

体系哈密顿量是体系的总能量。聚乙炔的总能量是原子晶格能量和电子能量两部分之和。电子部分的总能量包括动能以及整个原子晶格对它作用产生的库仑势能

$$H_e = \sum_i h'_e = \sum_i \left[\frac{p_i^2}{2m} + \sum_n V(r_i - R_n) \right] \quad (2.1)$$

其中 p_i 是第 i 个电子的动量; r_i 是第 i 个电子的位置坐标; R_n 是第 n 个原子晶格的位置坐标; 第一个求和号里的第一项就是 i 个电子的动能部分, 第二项是整个原子晶格对第 i 个电子产生的库仑势。

与电子部分相似, 原子晶格部分的总能量包括动能和由于相邻晶格的距离变化产生的弹性势能

$$H_L = \frac{K}{2} \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2 + \frac{M}{2} \sum_n \dot{u}_n^2 \quad (2.2)$$

其中 K 是连接相邻原子晶格的 σ 电子产生的弹性系数; u_n 是第 n 个格点偏离等间距排列的晶格位移; M 是原子晶格的质量; 上式中的第一项是弹性势能项, 第二项是动能项。

把电子的动量 p_i 变成动量算符 $-i\hbar\nabla_i$, 而原子晶格部分仍按照经典的方法处理, 得到整个体系的哈密顿量为

$$\begin{aligned}
 H_{SSH} &= H_e + H_L \\
 &= \sum_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_n V(r_i - R_n) \right] + \frac{K}{2} \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2 + \frac{M}{2} \sum_n \dot{u}_n^2
 \end{aligned} \quad (2.3)$$

紧束缚近似

体系的哈密顿量 (2.3) 式中, 原子晶格部分采用经典的处理方式, 但电子部分包含算符, 处理起来比较困难。为此, 要做进一步近似。

先讨论单个电子在晶格势场中的运动, 其哈密顿量是 H_e^i , 省略指标 i , 电子 Schrödinger 方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_n V(r - R_n) \right] \Psi(r) = E \Psi(r) \quad (2.4)$$

当电子处于第 n 个原子晶格附近时, 受到的势能作用主要来自于 $V(r - R_n)$, 其它晶格的势能总和 $\sum_{n \neq n} V(r - R_n)$ 比 $V(r - R_n)$ 小得多, 可以视为微扰, 在零级近似下可以忽略, 方程 (2.4) 简化为第 n 个孤立晶格处的 Schrödinger 方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_n V(r - R_n) \right] \Phi_n(r) = E_0 \Phi_n(r) \quad (2.5)$$

其中 $\Phi_n(r)$ 和 E_0 分别是孤立晶格处的电子本征函数和本征能量。由于晶格处电子激发态的能量较高, π 电子只能处于最低的能级上, 因而只考虑最低的基态能级, 对应的波函数和能量就是 $\Phi_n(r)$ 和 E_0 。

每个晶格处的最低能量都是相同的, 因此不同晶格处的波函数 $\Phi_n(r)$ 相互简并。根据简并态微扰论, 方程 (2.4) 的零级近似波函数可以写成各个简并态波函数的线性组合

$$\Psi(r) = \sum_l c_l \Phi_l(r), \quad (2.6)$$

其中 c_l 是展开系数, $|c_l|^2$ 是电子出现在第 l 个原子附近的几率。把 (2.6) 式代入方程 (2.4) 中得到确定 c_l 的方程

$$\sum_l c_l \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_n V(r - R_n) \right] \Phi_l(r) = E \sum_l c_l \Phi_l(r), \quad (2.7)$$

假设不同晶格处的电子波函数交叠很少, 近似地有

$$\int \Phi_m^*(r) \Phi_l(r) dr = \delta_{m,l} \quad (2.8)$$

即不同晶格处的电子波函数基本上是相互正交的。在方程 (2.7) 两边乘上 $\Phi_m^*(r)$ 并对空间积分得

$$\sum_l c_l \int \Phi_m^*(r) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r-R_l) + \sum_{n \neq l} V(r-R_n) \right] \Phi_l(r) dr = E c_m \quad (2.9)$$

利用孤立晶格处的 Schrödinger 方程 (2.5)，方程 (2.9) 简化为

$$E_0 c_m + \sum_l c_l \int \Phi_m^*(r) \left(\sum_{n \neq l} V(r-R_n) \right) \Phi_l(r) dr = E c_m \quad (2.10)$$

当晶格 m 和 l 不是近邻时，晶格波函数 Φ_m 和 Φ_l 之间没有交叠，两者的乘积积分为零。只有当晶格 m 和 l 近邻时， Φ_m 和 Φ_l 才有一定的交叠，含有 Φ_m 、 Φ_l 的积分才不等于零，因而

$$\int \Phi_m^*(r) \left(\sum_{n \neq l} V(r-R_n) \right) \Phi_l(r) dr = \begin{cases} A & l = m \\ -t(R_m - R_l) & l = m \pm 1 \\ 0 & \text{others} \end{cases} \quad (2.11)$$

其中 $-t(R_m - R_l)$ 就是近邻晶格之间的相互作用能。将上式代入方程 (2.10) 中

$$-t(R_m - R_{m+1})c_{m+1} - t(R_m - R_{m-1})c_{m-1} = (E - E_0 - A)c_m \quad (2.12)$$

这就是确定 c_m 的方程。

当体系有 N 个电子在晶格势场中运动时，可利用二次量子化的方法得到 N 个电子的哈密顿。把式 (2.6) 中的展开系数 c_l 变成电子的湮灭算符，组合波函数 $\Psi(r)$ 相应地变成电子的场算符，其厄密共轭算符为 $\Psi^\dagger(r)$

$$\Psi(r) = \sum_l c_l \Phi_l(r); \quad \Psi^\dagger(r) = \sum_l c_l^\dagger \Phi_l^*(r) \quad (2.13)$$

其中 c_l^\dagger 和 c_l 是第 l 个晶格上电子的产生和湮灭算符，他们满足 Fermi 对易关系

$$c_l c_r^\dagger + c_r^\dagger c_l = \delta_{l,r} \quad (2.14)$$

利用场算符表达式 (2.13) 将 N 个电子的哈密顿量表示为

$$\begin{aligned}
H_e &= \int \Psi^\dagger(r) h_e \Psi(r) dr \\
&= \sum_{i,j'} c_i^\dagger c_r \int \Phi_i^*(r) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_n V(r-R_n) \right] \Phi_r(r) dr \\
&= \sum_{i,j'} c_i^\dagger c_r \int \Phi_i^*(r) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r-R_r) + \sum_{n \neq i} V(r-R_n) \right] \Phi_r(r) dr \\
&= \sum_{i,j'} c_i^\dagger c_r \int \Phi_i^*(r) \left[E_o + \sum_{n \neq i} V(r-R_n) \right] \Phi_r(r) dr \\
&= \sum_{i,j'} c_i^\dagger c_r \left[E_o \delta_{i,j} + A \delta_{i,j} - t(R_i - R_r) (\delta_{i,j+1} + \delta_{i,j-1}) \right] \\
&= (E_o + A) \sum_i c_i^\dagger c_r - \sum_i t(R_{i+1} - R_i) (c_{i+1}^\dagger c_i + c_i^\dagger c_{i+1})
\end{aligned} \tag{2.15}$$

取 $(E_o + A)$ 为能量的零点, 最终得到 N 个电子的哈密顿量

$$H_e = -\sum_n t(R_{n+1} - R_n) (c_{n+1}^\dagger c_n + c_n^\dagger c_{n+1}), \tag{2.16}$$

由于晶格离开平衡位置的位移很小, 即

$$|u_{n+1} - u_n| = (R_{n+1} - R_n) - (R_{n+1}^o - R_n^o) \ll a, \tag{2.17}$$

可以将相互作用能 $t(R_{n+1} - R_n)$ 取一级近似

$$t(R_{n+1} - R_n) = t(R_{n+1}^o - R_n^o) + \left. \frac{dt(x)}{dx} \right|_{x=a} (u_{n+1} - u_n) = t_o - \alpha (u_{n+1} - u_n), \tag{2.18}$$

其中 $t_o = t(R_{n+1}^o - R_n^o)$ 是平衡位置时近邻晶格的相互作用能; $\alpha = -\left(\frac{dt(x)}{dx} \right)_{x=a}$ 是相互

作用能随晶格距离的变化率。把 (2.18) 式代入方程 (2.16), 结合 (2.3) 式, 得到聚乙炔的哈密顿量为

$$\begin{aligned}
H_{SSH} &= H_e + H_L \\
&= -\sum_n [t_o - \alpha (u_{n+1} - u_n)] (c_{n+1}^\dagger c_n + c_n^\dagger c_{n+1}) + \frac{K}{2} \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2 + \frac{M}{2} \sum_n \dot{u}_n^2, \tag{2.19}
\end{aligned}$$

这就是 Su, Schrieffer 和 Heeger 用来理论上研究聚乙炔的哈密顿量, 其中 t_o 又称电子在近邻晶格之间的跃迁常数, α 为电子-晶格耦合常数。

方程 (2.19) 所述的 SSH 模型中并没有考虑基态的非简并性, 为了描述非简并基态聚合物, Brazovskii^[7]和 Campbell^[21]在连续模型的基础上提出了修正方案。在

进行数值计算时,可以方便地在 SSH 模型基础上加上一个消除基态 A 相和 B 相的简并的禁闭常数项 t_e 以反映基态的非简并性^[22]。修改后的 SSH 哈密顿量为

$$\begin{aligned}
 H &= H_e + H_L \\
 &= -\sum_n [t_e - \alpha(u_{n+1} - u_n) + (-1)^n t_e] (c_{n+1}^\dagger c_n + c_n^\dagger c_{n+1}) + \frac{K}{2} \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2 + \frac{M}{2} \sum_n \dot{u}_n^2,
 \end{aligned} \tag{2.20}$$

如果令 $t_e = 0$, 非简并基态情形回归到简并基态情形 (2.19) 式, 因此 (2.20) 式是普适的。

§ 2.1.2 聚合物的数值计算方法

从最简单的 SSH 哈密顿量得到聚乙炔体系自洽迭代的数值计算方法。首先选取一套任意的晶格位形 $\{u_n\}$ 作为初始条件, 从电子部分的哈密顿量出发 (晶格部分用经典的方法处理), 解得电子的一系列本征能量 $\{\varepsilon_\mu\}$ 和本征波函数 $\{Z_{i,\mu}\}$, 将能级和波函数代入为使体系能量极小所确定的自洽方程, 得到一套新的晶格位形 $\{u'_n\}$, 如此重复迭代直到体系的优化晶格位形, 能谱和波函数稳定。下面介绍这种自洽迭代方法的计算步骤。

SSH 哈密顿量 (2.19) 式中电子部分的哈密顿量 H_e

$$H_e = -\sum_n [t_e - \alpha(u_{n+1} - u_n)] (c_{n+1}^\dagger c_n + c_n^\dagger c_{n+1}), \tag{2.21}$$

它表示在晶格的位形为 $\{u_n\}$ 时所有电子在晶格势场中的总能量。设此时的电子能谱和定态波函数为 $\{\varepsilon_\mu\}$ 和 $\{\psi_\mu\}$, 则电子的本征方程为

$$H_e \psi_\mu = \varepsilon_\mu \psi_\mu, \tag{2.22}$$

在 Wannier 表象中, 电子的波函数可表示成原子波函数的线性组合

$$\psi_\mu = \sum_n Z_{\mu,n} |n\rangle; \quad |n\rangle = c_n^\dagger |0\rangle. \tag{2.23}$$

将 (2.23) 式代入本征方程 (2.22), 两边在乘以 $\langle m|$, 可得

$$-[t_0 - \alpha(u_{m+1} - u_m)]Z_{\mu, m+1} - [t_0 - \alpha(u_m - u_{m-1})]Z_{\mu, m-1} = \varepsilon_\mu Z_{\mu, m}, \quad (2.24)$$

在静态时体系的总能量是电子和晶格能量的总和。

$$E(\{u_n\}) = \sum_{occ} \varepsilon_\mu(\{u_n\}) + \frac{K}{2} \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2, \quad (2.25)$$

其中下标“occ”表示只对电子占据态求和。

$$E(\{u_n\}) = -\sum_n [t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n)](Z_{\mu, n+1}Z_{\mu, n} + Z_{\mu, n}Z_{\mu, n+1}) + \frac{K}{2} \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2$$

开链体系，为了防止链的塌缩，需要加上一个约束条件使链长保持不变^[22,34]。

$$\sum_n (u_{n+1} - u_n) = 0, \quad (2.26)$$

利用拉格朗日不定乘子法，并对 $(u_{n+1} - u_n)$ 求变分，得到另一个自洽方程

$$u_{n+1} - u_n = -\frac{2\alpha}{K} \left[\sum_{occ} Z_{\mu, n} Z_{\mu, n+1} - \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \sum_{occ} Z_{\mu, n} Z_{\mu, n+1} \right]. \quad (2.27)$$

用迭代法求解自洽方程组(2.24)和(2.27)，得到电子能谱、本征函数及静态位形。

§ 2.2 聚合物的动力学模拟

由静态的数值计算方法得到稳定状态下的载流子结构，这是研究聚合物性质的第一步，无法描述其中的非平衡过程。为了得到非平衡状态下的具体运动行为，必须采用动力学理论模拟其动力学过程，即在电子—晶格的相互作用下，各种元激发的产生、输运和衰变等过程。现在我们研究聚合物的动力学方法：

同样假定一套初始的晶格位形 $\{u_n\}$ ，解得电子能谱，从而得出体系的总能量 $E(\{u_n\})$ ，此能量就是在晶格位形 $\{u_n\}$ 下晶格原子的势能，因此第 n 个原子受到的力为 $F_n = -\partial E(\{u_n\}) / \partial u_n$ ，如果采用固定边界条件，所以 F_n 具体表达式为

$$F_n = \begin{cases} 0 & n=1 \\ 2\alpha(\rho_n - \rho_{n-1}) - K(2u_n - u_{n-1} - u_{n+1}) & 1 < n < N, \\ 0 & n=N \end{cases} \quad (2.28)$$

其中密度矩阵定义 $\rho_{n,n'} = \sum_k \psi_k^*(n,t) f_k \psi_k(n',t)$, $f_k = (0,1,2)$ 是与时间无关的分布函数, 仅由初始条件确定。在一套初始位形下, 经过逐步求解, 得到聚合物的动力学演化过程。考虑电场下的哈密顿方程

$$H = H_e + H_L + H_{ext}, \quad (2.29)$$

H_{ext} 是外场 $E(t)$ 的贡献, 外电场 $E(t)$ 在整个系统中是一个常数 (偶极近似), 作为一个标矢包括在 H_{ext} 中^[35],

$$H_{ext} = |e| \sum_n (na + u_n) (c_n^\dagger c_n - 1) E(t). \quad (2.30)$$

计算中, 为了减小系统突变的影响, 采用了一个半高斯函数的形式缓慢增加电场强度, 经过时间 T_C 后, 场强保持常数, 即^[35]

$$E(t) = \begin{cases} E_0 \exp\left(-\frac{(t-T_C)^2}{T_W^2}\right), & t < T_C \\ E_0, & t \geq T_C \end{cases}, \quad (2.31)$$

其中, $T_C = 75 \text{ fs}$ 是高斯函数的中心, $T_W = 25 \text{ fs}$ 是高斯函数的宽度, E_0 是电场强度。

计算中取的参数为^[35]: $t_0 = 2.5 \text{ eV}$, $K = 2 \text{ eV}/\text{\AA}$, $M = 1349.14 \text{ eVfs}^2/\text{\AA}^2$,

$a = 1.22 \text{ \AA}$, $\alpha = 4.1 \text{ eV}/\text{\AA}$ 。

在 $t = 0$ 时刻, 一旦我们确定了初始的晶格位形和电子分布, 那么在 $(t > 0)$ 时刻的晶格分布可以由原子的运动方程确定,

$$M\ddot{u}_n(t) = -K[2u_n(t) - u_{n+1}(t) - u_{n-1}(t)] + 2\alpha[\rho_{n,n+1}(t) - \rho_{n,n-1}(t)] - |e|E(t)(\rho_{n,n} - 1) \quad (2.32)$$

电子波函数是含时 Schrödinger 方程的解,

$$i\hbar \frac{\partial \psi_k(n,t)}{\partial t} = \sum_{n'} h_{nn'} \psi_k(n',t), \quad (2.33)$$

方程 (2.33) 中的 $h_{nn'}$ 是电子部分的 Hamiltonian 的矩阵表示,

$$h_{nn'} = \begin{cases} -t_o + \alpha(u_n - u_{n'}) + (-1)^n t_e & \text{for } n' = n-1, \\ -t_o + \alpha(u_{n'} - u_n) + (-1)^n t_e & \text{for } n' = n+1, \\ |e|E(t)(\rho_{nn'} - 1) & \text{for } n' = n, \end{cases} \quad (2.34)$$

耦合方程 (2.32) 和 (2.33) 可以用 8 阶可控步长的 Runge-Kutta 法求解^[36]。这一方法已经运用到极化子动力学^[35]和聚合物的光激发动力学过程模拟中^[37]。为了结果分析方便, 我们采用交替晶格序参量

$$\delta_n = (-1)^n (2u_n - u_{n-1} - u_{n+1})/4, \quad (2.35)$$

表示晶格位形, 格点静电荷分布为

$$\rho_n(t) = \sum_k |\psi_k(n,t)|^2 - 1. \quad (2.36)$$

§ 2.3 电子相互作用理论模型及动力学演化方法

考虑体系的电子-电子相互作用, 最常用的通常是在原模型哈密顿量的基础上加上扩展的 Hubbard 模型 (Extended Hubbard Model) ^[23], 电场下的哈密顿方程为

$$H = H_{SSH} + H_{ee} + H_{ex} \quad (2.37)$$

H_{SSH} 是含考虑电子自旋的标准哈密顿

$$H_{SSH} = -\sum_{n,s} [t_o - \alpha(u_{n+1} - u_n)] (c_{n+1,s}^\dagger c_{n,s} + c_{n,s}^\dagger c_{n+1,s}) + \frac{K}{2} \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2 + \frac{M}{2} \sum_n \dot{u}_n^2 \quad (2.38)$$

电子相互作用的哈密顿:

$$H_{ee} = \frac{U}{2} \sum_{n,s} \left(c_{n,s}^\dagger c_{n,s} - \frac{1}{2} \right) \left(c_{n,-s}^\dagger c_{n,-s} - \frac{1}{2} \right) + V \sum_{n,s,s'} \left(c_{n,s}^\dagger c_{n,s} - \frac{1}{2} \right) \left(c_{n+1,s'}^\dagger c_{n+1,s'} - \frac{1}{2} \right) \quad (2.39)$$

其中 U 和 V 是 Hubbard 项, 分别表示同一格点上自旋相反电子的相互作用和近邻格点上的电子相互作用。和 § 2.1.2 的研究方法一样, 体系的自洽方程组的形式为

$$u_{n+1} - u_n = -\frac{2\alpha}{K} \left[\sum_\mu Z_{\mu,n}^s Z_{\mu,n+1}^s - \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \sum_\mu Z_{\mu,n}^s Z_{\mu,n+1}^s \right] \quad (2.40)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\mu}^s Z_{n,\mu}^s = & \left[U \left(\rho_n^{-s} - \frac{1}{2} \right) + V \left(\sum_{s'} \rho_{n-1}^{s'} + \sum_{s'} \rho_{n+1}^{s'} - 2 \right) + |e| E(na + u_n) \right] Z_{n,\mu}^s \\ & - [VW_n^s + t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n)] Z_{n+1,\mu}^s - [VW_{n-1}^s + t_0 - \alpha(u_n - u_{n-1})] Z_{n-1,\mu}^s \end{aligned} \quad (2.41)$$

其中 $\rho_m^s = \sum_{\mu} |Z_{m,\mu}^s|^2$; $W_m^s = \sum_{\mu} Z_{m,\mu}^s Z_{m+1,\mu}^s$ 分别是格点上的电荷密度和键电荷密度。

在 $t=0$ 时刻, 一条聚合物链包含一个极化子在链的一端, 一旦我们确定了初始的晶格位形和电子分布, 那么在 $(t>0)$ 时刻的晶格分布可以由原子的运动方程确定,

$$\begin{aligned} M\ddot{u}_n(t) = & -K[2u_n(t) - u_{n+1}(t) - u_{n-1}(t)] \\ & + 2\alpha \sum_{s'} [\rho_{n,n+1}^s(t) - \rho_{n,n-1}^s(t)] - |e| E(t) \sum_{s'} \left(\rho_{n,n}^s - \frac{1}{2} \right) \end{aligned} \quad (2.42)$$

其中密度矩阵定义 $\rho_{n,n'}^s = \sum_k \psi_k^s(n,t) f_{k,s} \psi_k^s(n',t)$, $f_{k,s} = (0,1)$ 是与时间无关的分布

函数, 仅由初始条件确定。电子波函数是含时 Schrödinger 方程的解,

$$i\hbar \frac{\partial \psi_k^s(n,t)}{\partial t} = \sum_{n'} h_{nn'}^s \psi_k^s(n',t) \quad (2.43)$$

方程 (2.43) 中的 $h_{nn'}^s$ 是电子部分的 Hamiltonian 的矩阵表示,

$$h_{nn'}^s = \begin{cases} -t_0 + \alpha(u_n - u_{n'})_e - V\rho_{n,n'}^s & \text{for } n' = n-1 \\ -t_0 + \alpha(u_{n'} - u_n) - V\rho_{n,n'}^s & \text{for } n' = n+1 \\ U \left(\rho_{n,n'}^{-s} - \frac{1}{2} \right) + V \left(\sum_{s'} \rho_{n'-1,n'-1}^{s'} + \sum_{s'} \rho_{n'+1,n'+1}^{s'} - 2 \right) \\ \quad + |e| E(t) \sum_{s'} \left(\rho_{n,n'}^s - \frac{1}{2} \right) & \text{for } n' = n \end{cases} \quad (2.44)$$

参考文献:

- [1] J. A. Pople and S. H. Walmsley, *Mod. Phys.* **5**, 15(1962).
- [2] M. Rohlfing and S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1959(1999).
- [3] S. Ramasesha, S. K. Pati, H. R. Krishnamurthy, et al., *Phys. Rev. B* **54**, 7598 (1996).
- [4] Z. Shuai, J. L. Bredas, S. K. Pati, *Phys. Rev. B* **58**, 15329(1998).
- [5] Z. Shuai and Bredas, *Phys. Rev. B* **62**, 15452(2000).
- [6] W. P. Su, J.R. Schrieffer, and A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1698 (1979);
Phys. Rev. B **22**, 2099 (1980).
- [7] S. A. Brazovskii and N. N. Kirova, *Sov. Phys. JETP Lett.* **33.4**(1981).
- [8] H. Takayama, Y. R. Lin-Liu and K. Maki, *Phys. Rev. B* **21**, 2388 (1980).
- [9] S. R. Phillpot, A. R. Bishop and B. Holovitz, *Phys. Rev. B.* **40**, 1839(1989)
- [10] A. R. Bishop et al., *Phys. Rev. Lett.* **452**, 671 (1984);
- [11] M. Kuwabara, Y. Ono and A. Terai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **61**, 2412(1992).
- [12] M. Kuwabara, Y. Ono and A. Terai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **60**, 1286(1991).
- [13] Y. Ono, M. Kuwabara and A. Terai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **60**, 3120 (1991)
- [14] S. V. Rakhmanova and E. M. Conwell, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1518 (1999).
- [15] S. V. Rakhmanova and E.M. Conwell, *Synthetic Metals* **110**, 37 (2000).
- [16] J. A. Blackman and M. K. Sabra, *Phys. Rev. B* **47**, 15437(1993).
- [17] Å. Johansson and S. Stafström, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3602(2001); *Phys. Rev. B* **69**,
235205(2004).
- [18] Å. Johansson and S. Stafström, *Phys. Rev. B* **66**, 085208(2002).
- [19] C. Q. Wu, Y. Qiu, Z. An and K. Nasu, *Phys. Rev. B* **68**, 125416(2003).
- [20] Y. H. Yan, Z. An and C. Q. Wu, *Euro. Phys. J. B* **48**, 5017(2005).
- [21] D. K. Campbell and A. R. Bishop, *Phys. Rev. B* **24**, 4859 (1981).
- [22] Z. An and C. Q. Wu, *Euro. Phys. J. B* **42**, 467(2004).
- [23] J. Hubbard, *Proc. R. Soc. London A* **276**, 238(1963).

- [24] Z. G. Soos and S. Ramasesha, Phys. Rev. B **29**, 5410 (1984).
- [25] J. E. Hirsch and M. Grabowski, Phys. Rev. Lett. **52**, 1713(1984).
- [26] M. Grabowski and Daniel Hone, Phys. Rev. B **31**, 7850(1985).
- [27] Y. Y. Suzuki, P. Pincus and A. J. Heeger, Phys. Rev. B **44**, 7127(1991).
- [28] C. Q. Wu, Phys. Rev. B **47**, 4204(1993).
- [29] H. B. Pang and S. D. Liang, Phys. Rev. B **51**, 10287(1995).
- [30] F. B. Gallagher and S. Mazumdar, Phys. Rev. B **56**, 15025(1997).
- [31] William Barford, Phys. Rev. B **65**, 205118(2002).
- [32] E. H. Lieb and F. Y. Wu, Phys. Rev. Lett. **20**, 1445 (1968).
- [33] V. J. Emery, Phys. Rev. B **14**, 2989 (1976).
- [34] C. L. Wang, Z. B. Su and F. Martino, Phys. Rev. B **33**,1512 (1986).
- [35] Z. An, C. Q. Wu and X. Sun Phys. Rev. Lett. **93**, 216407 (2004).
- [36] R. W. Brankin, I. Gladwell and L. F. Shampine, RKSUITE: Software for ODE IVPS
(www.netlib.org).
- [37] A. J. Heeger, S. Kelvison, J. R. Shrieffer and W. P. Su, Rev. Mod. Phys. **60**, 781 (1988).

第三章 聚合物中极化子的动力学研究

§ 3.1 引言

1977 年科学家们发现, 掺杂的反式聚乙炔导电率可以大大的提高, 变成良导体^[29], 导电聚合物的研究就引起了人们极大的兴趣^[1-22]。许多研究小组对电致发光的物理机理展开了深入细致的理论研究^[23-27]。在电致发光的几个过程中, 通常, 电子和空穴从两极注入时如果能垒不匹配造成载流子的迁移率相差太大, 从而使得载流子在阳极或阴极附近相遇, 激子将主要以非激发辐射(如热)形式衰减而使电致发光效率大大下降。当电子和空穴分别从阴极和阳极被有效地注入后, 注入的电子和空穴在有机层内传输时需要克服不同材料层之间的表面能垒以及材料杂质陷阱才能到达发光层复合^[28], 所以有机聚合物载流子的传输直接影响到有机电致发光器件的性能。载流子在传输过程中会受到许多因素的影响, 如有机材料性质、电场强度、链间耦合以及界面的散射作用等, 这些因素都会对载流子运输的速度、跃迁到发光层的几率产生很大的影响。由此可见, 外电场作用下的电荷载流子在有机层和有机层/有机层界面之间的传输过程是影响发光效率的另一个重要因素, 对电致发光效率起着重要的作用。

由于电子-晶格相互作用, 电子或空穴注入聚合物中会产生多种非线性元激发(孤子和极化子)^[29-31](孤子仅存在于基态简并的聚合物体系中), 在理论上, 人们在理解聚合物的极化子的性质方面已取得了许多进展^[29-42]。

在低维体系中, 基于紧束缚的一维体系的 SSH 模型^[30,31]和它的扩展模型^[32]的晶格弛豫动力学方法已经广泛地用来模拟聚合物中这些非线性元激发的动力学过程^[33-42]。Conwell^[38,39]等人认为在弱场下极化子可以作为一个完好的整体运动, 而在强场下发生解离, 通过解析的求解, 可以得到极化子能够承受的最大电场值为 $6 \text{ mV}/\text{\AA}$ (解离电场)。1993 年, Blackman 和 Sabra^[40]研究了基态简并和非简并相互平行耦合的两条相同材料的聚合物链体系中极化子和双极化子的激发, 以及它们定域

性的大小与耦合强度的变化关系。2001年, Johansson 和 Stafström^[42]等人在非绝热近似下研究了基态简并、相互平行耦合、多条相同材料的耦合聚合物链体系中极化子运动与电场和耦合强度的关系, 发现在没有电场情况下, 当耦合强度比较强时, 电荷可以演化到多条链中。

2004年, Johansson 和 Stafström^[41]等人在非绝热近似下对极化子在电场下的运动行为研究发现: 对应于每个电场强度, 极化子都存在一个稳定速度值, 随着电场的增加, 稳定速度增加。在电场为 0.14 mV/Å 附近, 稳定速度值有一个从声速到超声速阶梯式的跃变, 当电场为 3.5 mV/Å 时, 极化子的速度为四倍声速, 达到最大的稳定速度。当电场高于此值时极化子解离。同时他们进一步探讨了相同材料、部分耦合、两条平行链中电场对极化子运动速度的影响, 发现极化子可以从一条链迁移到另一条链上, 而且这样的迁移依赖于电场强度。2006年, Liu 等人^[45]研究了在线性外加电场下极化子的动力学输运性质, 研究发现, 如果外加电场缓慢地加入, 即使在很大的电场下, 极化子仍可以完整地在电场下稳定运动, 且保持声速。然而当电场快速施加时, 极化子将会以超声速运动。采用分子动力学的方法, 人们还对金属/聚合物/金属结构中电荷的传导、迁移率以及聚合物中自陷激子的形成与湮灭所产生的影响进行了研究^[43,44]。

在一个高效率的多层有机电致发光器件中^[46-48], 当电子(空穴)被有效注入后, 由于电子-晶格相互作用, 注入的电子(空穴)在聚合物中形成荷电极化子, 荷电极化子在有机层传输后要到达聚合物界面, 极化子在界面的输运和极化子在界面的复合对发光特性起重要的作用^[47], 例如, 极化子是在界面受阻而聚集, 还是跃迁过界面到达发光层, 因此研究极化子在界面处的动力学性质变的重要而且必要。

本章将致力于基于一维紧束缚 SSH 模型, 在前人研究的极化子动力学工作的基础上^[49-55], 采用非绝热分子动力学方法, 对不同结构中的聚合物尤其是界面结构中极化子的动力学性质进行更详细地研究。

§ 3.2 聚合物单链上极化子的动力学性质

在这一节，我们首先模拟在电场作用下一条聚合物链上荷电极化子的动力学性质。主要研究电场 E_0 、简并破缺参数 t_c 、电-声耦合参数 α 等对极化子动力学性质的影响。从而了解极化子运动速度与极化子静态性质的关系。

§ 3.2.1 电场 E_0 强度和加入模式对极化子动力学性质的影响

在非绝热近似下，我们模拟了一条包含300个格点的聚乙炔链中极化子的动力学性质。在未加电场之前，系统掺入一个电子，这将在链中激发起一个负电极化子。我们将极化子中心的位置固定在第75格点。以此作为初始条件，电场在前75飞秒内从0以高斯形式增长到 E_0 ，然后保持常数，极化子在不同电场 E_0 下的动力学性质不同。我们以极化子的电荷中心来研究极化子的速度与声子速度 v_s ，

($v_s = \omega_0 a / 2 = \sqrt{4K/M} a / 2$ ， ω_0 是光频声子的频率) 的比值随电场的变化关系。

在计算极化子的运动速度时，用电荷密度中心的局域性来定义， $V_i = \frac{x_c(t) - x_c(t - \delta)}{\delta}$

(x_c 是电荷密度 $\rho_n(t)$ 的中心)。图 3.1 给出了极化子中心位置以及极化子运动速度与时间的变化关系，从图中可以看出，极化子在大约75fs开始运动，其晶格畸变、局域能级上的电子分布以及净电荷密度分布都无畸变地在电场作用下移动，除极化子区域外的晶格其余部分仍保持较好的二聚化，这个过程保持大约十几fs。当时间继续增加时，极化子从电场获得了较多的动能，极化子继续加速，从图 3.1 中可以看出，不同的电场会有不同的加速过程，当电场较小时，加速过程比较缓慢。但是随着时间的继续增加，极化子沿链继续运动，其散射的声子开始向整个晶格空间分布，当极化子从电场获得足够的能量，在不同的电场作用下速度出现不同的稳定值，然后在这个稳定速度附近振荡，(图 3.1 中稳定速度没有出现振荡的原因是我们采用的时间间隔比较长，对速度做了平均，这样做的目的是为了得到稳定速度的数值)。

在图 3.1 中我们只是描述了几个不同的电场下，极化子速度变化和电荷中心位置随时间的演化关系，从图中可以看出，随着电场的增加，极化子的稳定速度增大，

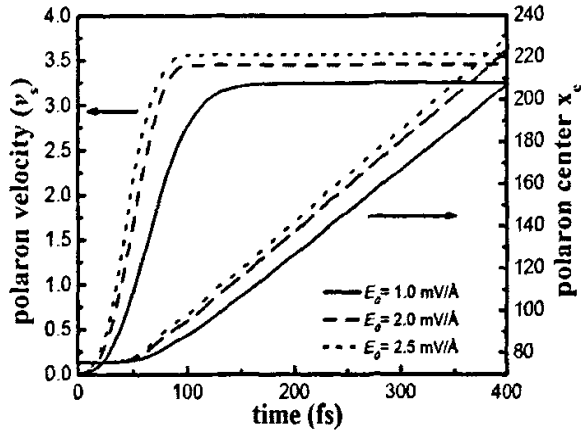


图3.1 不同的电场作用下，极化子的运动速度和极化子中心随时间的演化关系

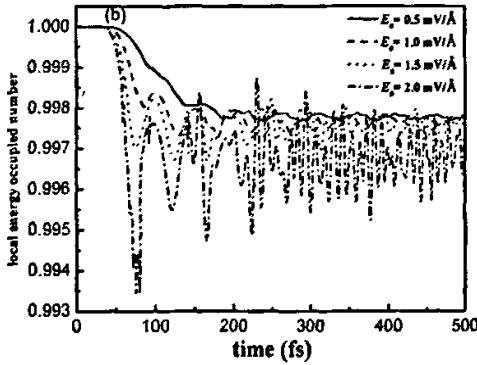
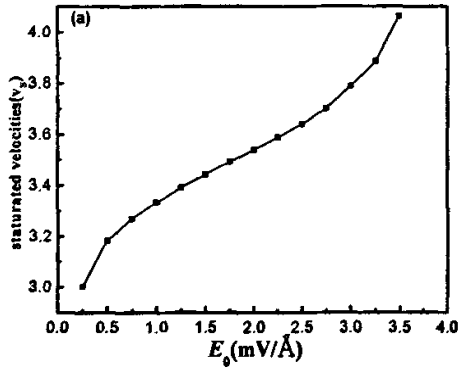


图3.2 极化子的稳定速度 (a) 和局域能级占有数 (b) 随电场强度的变化关系。

为了更详细的了解极化子在不同电场下的运动性质，现在我们研究极化子的稳定速度随电场的变化关系，极化子的稳定速度随电场的变化关系表明极化子的稳定速度依赖于电场强度的大小。即随着电场强度 E_0 的增加，极化子的稳定速度增加，在中间电场区域出现了线性区域，当电场为 3.5 mV/\AA 时，极化子的速度为四倍声速，达到最大的稳定速度。当电场高于此值时极化子解离（图 3.2a）。为了更详细的解释这个关系，我们模拟了极化子局域能级占有数随电场的变化关系（图 3.2b），发现随着电场强度的增大，被局域在极化子晶格缺陷中的电子数量减少，表明局域在极化子晶格缺陷中的局域电子被激发到导带的数量增加，这是因为随着电场的不断增加，电子获得的能量增加，极化子的局域能级更接近于导带底的能级，这使得局域能级上电子被激发到导带的数量增加。局域在极化子晶格缺陷中的电子影响着极化子的局域性和有效质量，随着局域的电子逐渐减少，极化子在稳定运动过程的局域性减小，极化子的有效质量变小，所以稳定速度随着电场的增加逐渐增大。

前面研究了在固定的电场加入方式 ($T_c = 75\text{fs}, T_w = 25\text{fs}$) 下，电场强度对稳定速度的影响，而电场加入方式可快可慢，现在我们研究电场加入方式（快慢）对极化子的稳定速度的影响，我们选取一个固定的电场强度 (0.5 mV/\AA)，在链长为 600 的聚乙炔链中，电场 E_0 以不同的高斯形式加入。从图 3.3 可以看出，随着电场加入方式的不同，极化子的稳定速度发生了变化，有一个从声速到超声速的跃迁，而且电场加入方式越慢，极化子达到稳定速度的时间越长，但是在相同的电场下，它们最终到超声速的稳定速度 $V = 0.4729 \text{ \AA/fs}$ ，这种加入方式持续到 $T_c \leq 1100\text{fs}, T_w \leq 550\text{fs}$ ，从局域能级占有数变化看，占有数的变化关系与速度的变化关系完全对应。继续增加电场到达稳定电场的时间，如果电场以更缓慢的高斯形式加入 ($T_c \geq 1200\text{fs}, T_w \geq 600\text{fs}$)，极化子有一个较小的加速过程，然后在声速 $V = 0.15 \text{ \AA/fs}$ 附近振荡，从与之对应的局域能级占有数的变化看，而此时的局域能级占有数基本不变，也就是说激发到导带的电子很少。由此可见极化子稳定速度与加入方式有关，加入方式的不同也会出现从声速到超声速的跳跃。

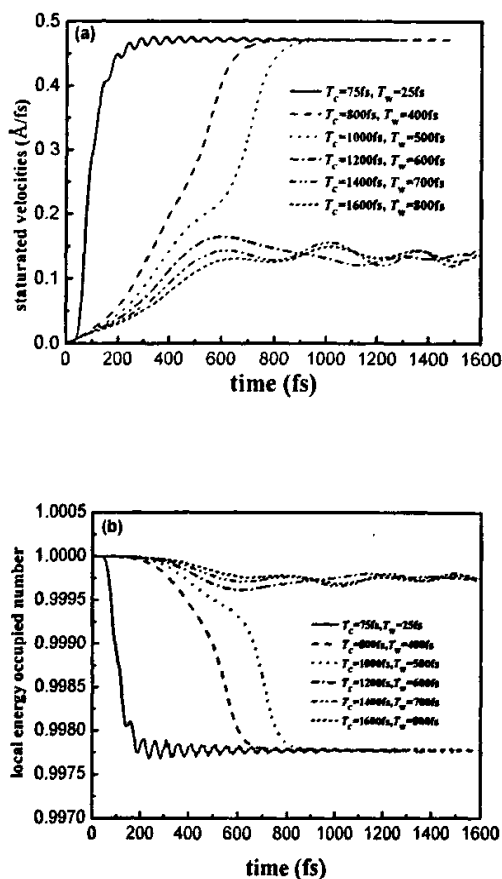


图3.3 极化子的稳定速度 (a) 和局域能级占有数 (b) 随电场方式的变化关系。

我们可以从局域在极化子中的电子数随时间的变化关系解释：电场以较快的方式加入时 ($T_c \leq 1100\text{fs}, T_w \leq 550\text{fs}$)，由于电场加入的较快，局域在极化子晶格缺陷中的电子被突然激发到导带的数量较多，局域在极化子晶格缺陷中的电子较少，极化子的有效质量减小，所以速度变大，这也是非绝热效应引起的电子瞬时激发的效果。而在缓慢加入电场的过程中，被局域在极化子晶格缺陷中的电子被激发到导带的数量基本不变，各能级占有数和静态时基本相同，这类似于绝热效应，所以被局域在极化子晶格缺陷中的电子较多，极化子在稳定运动过程的局域性增大，速度变小。这充分说明局域能级占有数是决定极化子稳定速度的重要因素。

§ 3.2.2 简并破缺参数 t_c 对极化子动力学的影响

为了更有效地研究极化子稳定速度的变化情况,我们模拟了极化子的运动速度随简并破缺参数 t_c 的变化关系,仍选取 0.5 mV/\AA 的固定电场,从图 3.4a 可以看出不同的非简并体系中,极化子的稳定速度不同,简并破缺参数 t_c 越小,极化子的束缚能 E_b 越小,所以极化子的稳定速度越大;反之,简并破缺参数 t_c 越大,极化子的束缚能越大,稳定速度越小。从图 3.4b 不同简并参数下极化子的位形变化也可以解释稳定速度随简并参数的变化关系,随着简并破缺参数的增加,非简并的两相能量差变大,极化子的二聚化增大,极化子局域在能量高的一相中,在两相之间引起的缺陷较大,极化子的宽度(我们采用半宽 γ)逐渐减小,例如,随着 t_c 从 0.02 eV 增加到 0.5 eV ,极化子的宽度 γ 由原来的 24.0 \AA 减小到 10.9 \AA ,这说明简并破缺参数的增加使得电子掺杂引起极化子的局域性增强。再看局域在极化子中的电子数随时间的变化关系(图 3.4c),随着简并破缺参数的增加,局域在极化子晶格缺陷中的电子被激发到导带的数量减少,而局域在极化子晶格缺陷中的电子较多,因此极化子有效质量增大,极化子在稳定运动过程的局域性增大,速度变小。极化子的晶格局域度是决定极化子稳定速度的另一个重要因素。

§ 3.2.3 电声耦合参数 α 对极化子动力学的影响

前面我们研究了电场 E_0 和简并破缺参数 t_c 对极化子稳定速度的影响,而电一声耦合参数 α 也是影响极化子运动的一个重要因素。从图 3.5a 可以看出不同的电一声耦合参数 α 体系中,极化子的稳定速度不同,稳定速度随着电声耦合参数 α 增加而减小。从不同电声耦合参数下极化子的位形、极化子的束缚能和极化子局域能级占有数变化来解释稳定速度随电声耦合参数的变化关系,随着电声耦合参数 α 的增加,即电子和晶格的相互作用增强,极化子的宽度 γ 逐渐减小,极化子的二聚化增大,极化子的束缚能增加,例如,随着电声耦合参数 α 从 3.9 增加到 4.4 eV/\AA ,极化子的束

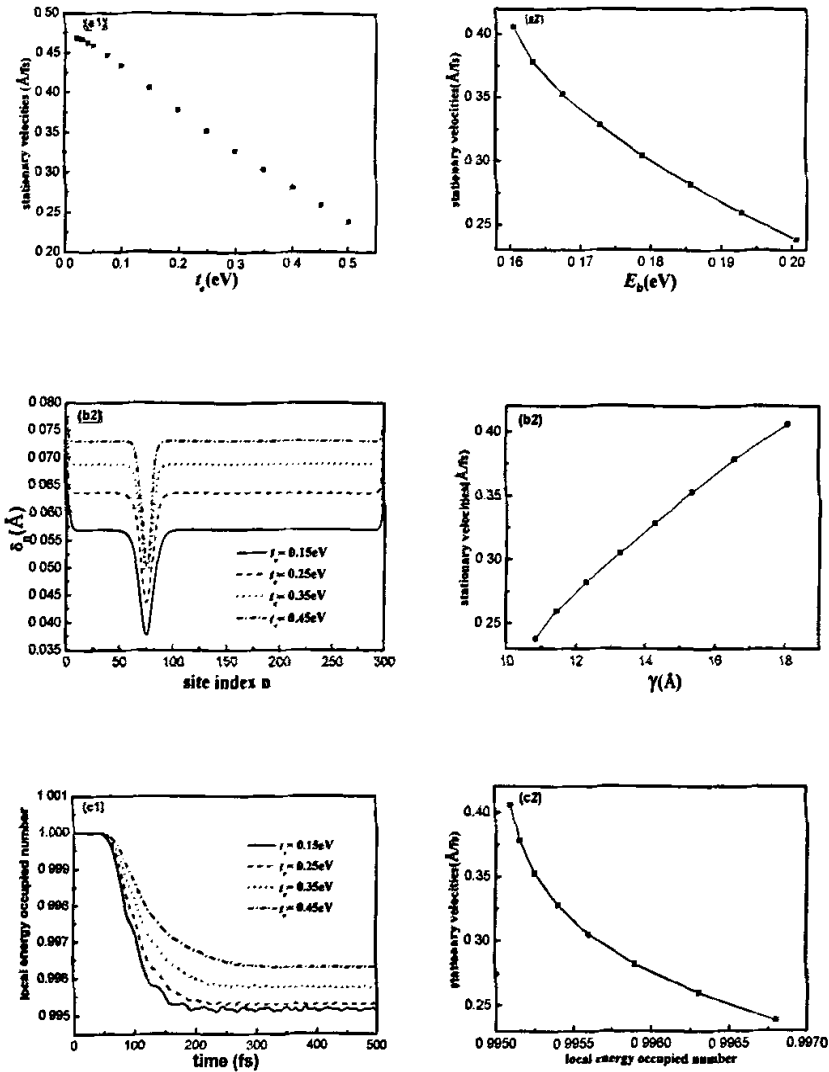


图 3.4 极化子稳定速度(a1)、晶格位形(b1)及局域能级占有数(c1)随筒并破缺参数 t_e 变化关系; 极化子稳定速度随极化子束缚能(a2)、极化子宽度(b2)及局域能级占有数(c2)的变化关系。

缚能也随 t_e 由0.15eV增加到0.37eV(图3.5a),这使局域能级上的电子更不容易跃迁,所以局域在晶格缺陷中的电子数增多,这说明电声耦合参数 α 增加也使得电子被晶格局域的程度增强,局域在晶格缺陷中的电子数增多,即极化子的有效质量变大了,所以极化子的稳定速度减小。从极化子的稳定速度与电场、筒并破缺参数

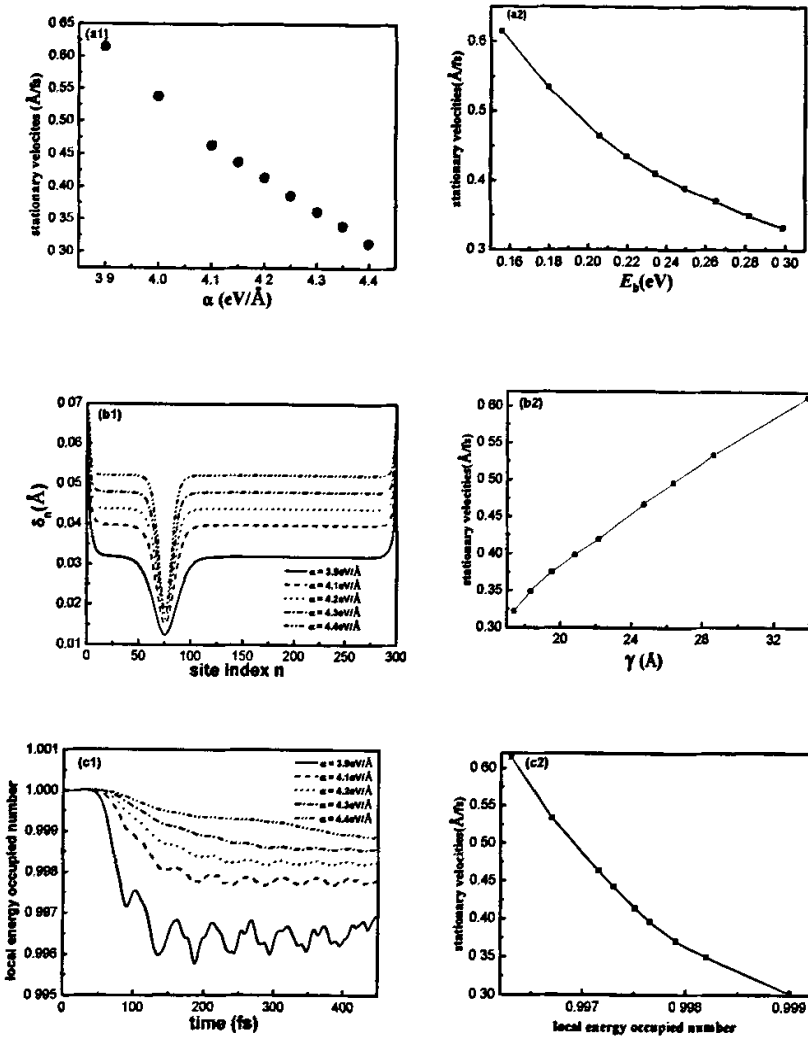


图 3.5 极化子稳定速度(a1)、晶格位形(b1)及局域能级占有数(c1)随电声耦合参数变化关系。
极化子稳定速度随极化子束缚能(a2)、极化子宽度(b2)及局域能级占有数(c2)的变化关系。

和电声耦合参数的变化关系可以看出，表征聚合物中静态极化子的三个特征量：晶格位形局域性（极化子宽度）、局域在晶格缺陷中的静电荷量以及极化子的局域能级（也可以说极化子的束缚能）决定着极化子的运动速度，只要确定了极化子的这些静态的特性，就可以确定极化子的运动性质。

§ 3.3 聚合物耦合界面中极化子的动力学性质

在前面我们研究了电子极化子在一条链中的动力学性质，但是在实际的多层发光器件中，体系是几种不同的有机材料构成，在一个高效率的多层有机电致发光器件中^[46-48]，多层结构可以平衡电子与空穴的注入，使得极化子对在发光层复合成激子的产率增加，提高了发光效率，然而，荷电极化子在有机层传输后要到达聚合物界面后，也会受到界面的影响，例如，极化子是在界面受阻而聚集，还是跃迁过界面到达发光层，极化子在界面的输运与那些条件有关系等等，因此极化子在界面中的输运性质对发光特性起重要的作用。但这方面的理论研究工作还很少。所以，现在我们来研究荷电极化子在不同材料界面中的动力学过程。

我们考虑考虑如下的界面 Hamiltonian

$$H = H_{SSH} + H_{int} + H_{ext}, \quad (3.1)$$

其中 H_{SSH} 是非简并体系的标准 SSH 哈密顿，

$$H_{SSH} = -\sum_{j,n} \left[t_o - \alpha_j (u_{j,n+1} - u_{j,n}) + (-1)^n t_e \right] (c_{j,n+1}^\dagger c_{j,n} + h.c.) \\ + \frac{K}{2} \sum_{j,n} (u_{j,n+1} - u_{j,n})^2 + \frac{M}{2} \sum_{j,n} u_{j,n}^2 + K' \sum_{j,n} (u_{j,n+1} - u_{j,n}), \quad (3.2)$$

$K' = -\frac{2}{N} \sum_{j,n} \sum_k \alpha_j \psi_k^*(j, n+1) \psi_k(j, n)$ 是为了防止链塌缩而引入的边界稳定参数，

$$t_e = 0.05eV.$$

聚合物界面之间的相互作用项 (H_{int}) 可以描述为 (t_h 是聚合物/聚合物结构的界面跃迁积分):

$$H_{int} = -t_h (c_{1,N}^\dagger c_{2,1} + c_{2,1}^\dagger c_{1,N}), \quad (3.3)$$

有机半导体具有不同于传统半导体的特性，首先，有机分子间的相互作用很弱，它们大多具有准一维结构；其次，有机材料中存在着很强的电声相互作用，电子态和晶格畸变二者相互影响，即电荷注入或光激发会诱导晶格畸变，反过来晶格畸变又影响着聚合物的能谱^[51]。对于纯净的聚合物链，其稳定的位形完全由各能级上的电子分布决定，只要电子分布确定，则不管晶格的初始位形如何，通过静态迭代，最终都能得到确定的晶格位形，并具有确定的能带结构。对于注入了一个电子而带

一个单位的负电荷的聚合物耦合界面结构，图 3.6 给出了聚合物耦合界面的能级结构示意图，在没有外电场的作用下，两条聚合物链都是纯净的二聚化的能级结构，第一条链就像一个多层的有机 LEDs 的空穴输运层（例如 PPV）的能级结构，具有 E_{g1} 的能隙宽度；第二条链就像一个多层的有机 LEDs 的电子输运层（例如 CN-PPV）的能级结构，具有 E_{g2} 的能隙宽度（ $E_{g1} > E_{g2}$ ）， $E_{g1}(E_{g2})$ 由无量纲的参数 $\lambda \equiv 2\alpha^2 / \pi K t_0$ 决定。界面能级失配参数 $\Delta_e = E_{c1} - E_{c2} = (E_{g1} - E_{g2}) / 2$ 决定着两条聚合物链界面的能级失配性（势垒的高度， Δ_e 越大，势垒越高）， $E_{c1}(E_{c2})$ 分别为第一（二）条链的导带底的能级。图 3.6 中的实线表示初始时刻在第二条链有一个电子极化子存在，随着电场的加入，能级沿着电场方向发生倾斜，但是能级结构大小基本不变。极化子在电场的作用下，如果能越过界面到达第二条链，那么第二条链的带隙中就会形成极化子能级，也就是图 3.6 中的虚线部分。

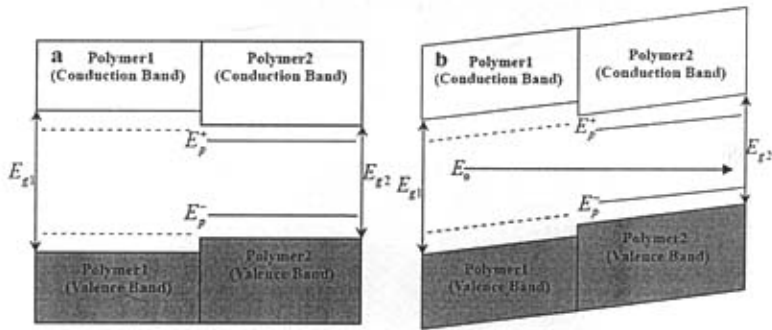


图 3.6 相互耦合的聚合物界面能带结构示意图。

§ 3.3.1 界面耦合强度 t_c 对极化子的动力学性质的影响

没有加入电场前，在耦合的聚合物界面体系中第二条链掺杂一个电子，就会在第二条链的右端激发起一个电子极化子，电荷集中在晶格所形成的缺陷中。以两条链的结构和材料是不变的（ $\lambda_1 = 0.205$ 时， $E_{g1} = 1.78\text{eV}$ ； $\lambda_2 = 0.204$ 时， $E_{g2} = 1.76\text{eV}$ ）为初始条件，在体系中加入从左向右的恒定电场 $E_0 = 2.0 \text{ mV/\AA}$ ，电子将在电场作用

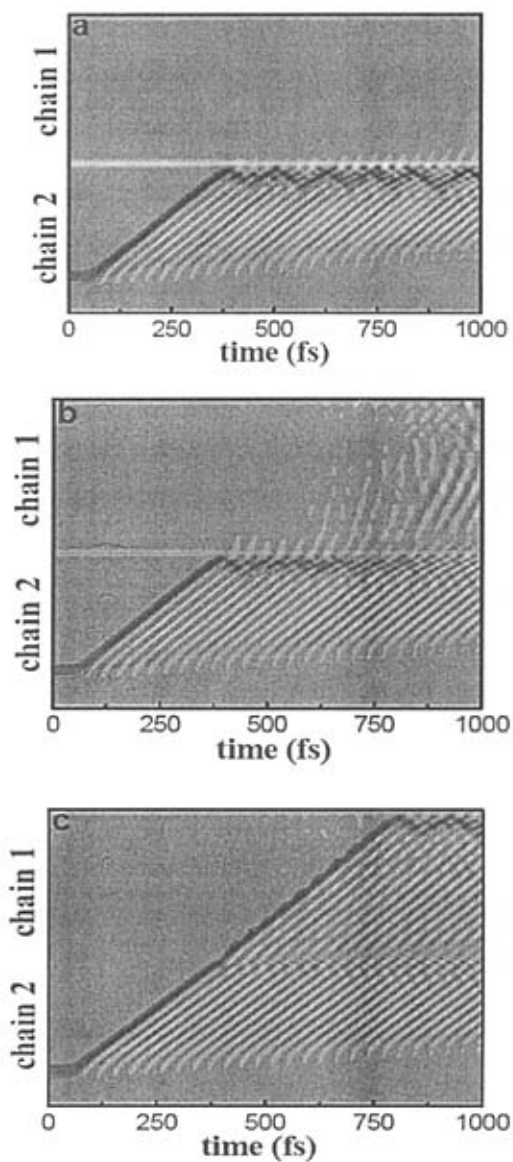


图 3.7 相同电场 ($2.0\text{mV}/\text{\AA}$) 和不同的界面耦合作用下, 一个极化子在耦合界面 ($\lambda_1 = 0.205$, $\lambda_2 = 0.204$) 材料中的交替晶格序参量 δ_n 随时间的演化关系。

(a) $t_h = 1.0\text{eV}$; (b) $t_h = 1.6\text{eV}$; (c) $t_h = 1.9\text{eV}$ 。

下沿着第二条链向第一条链的方向运动，由于电子和晶格的耦合作用，晶格也随之一起运动，当极化子运动到第二条链的链端，即界面附近，我们发现极化子在界面有不同的情况，(1) 当界面的耦合强度 t_h 较小时，例如 $t_h = 1.0\text{eV}$ ，极化子（电子和晶格）运动到第二条链的链端时，就会在界面处振荡，电子在界面处积聚，如图 3.7a 所示，只有等待很长时间（大约几个皮秒）后被极化子局域的电子才会慢慢地越过界面到达第一条链，但是被注入到第一条链的电子变得不再局域，极化子被界面的散射破坏（散射部分没有在图中标注）。(2) 我们继续增加耦合强度 t_h ，发现随着耦合强度 t_h 的增加，极化子在界面处等待的时间就会缩短，如图 3.7b 所示，耦合强度增加到 $t_h = 1.6\text{eV}$ 的时候，电子的等候时间大约为 350fs，虽然等候时间缩短了，但是被注入到第一条链的电子还是非局域的，极化子同样被界面的散射破坏，跃迁到第一条链上的电子依然是准自由的电子。(3) 再继续增加耦合强度 t_h ，当耦合强度 t_h 增加到一个临界值 $t_h^c = 1.88\text{eV}$ 时，极化子就可以从第二条链跃迁过界面到达第一条链，而且跃迁过的电子重新被局域在晶格缺陷中，形成极化子，极化子沿着第一条链继续运动（图 3.7c）。这一结果很容易理解，这是因为界面耦合强度 t_h 决定两条链之间的距离或者耦合程度，当耦合强度 t_h 较小时，两条链之间的距离较大或者耦合程度弱，因此极化子必须克服一个较宽的势垒后才能跃迁到第一条链。由此可见，界面耦合强度 t_h 是影响极化子在界面运动的一个重要因素。

另外，我们还研究了不同材料匹配和不同电场下，极化子在界面处的运动和耦合强度临界值 t_h^c 的关系（图 3.8）。研究发现随着电场 E_0 的增加， t_h^c 减小；随着势垒 Δ_e 的增加， t_h^c 增加，这一结果在下面的结论中也会有所体现。

§ 3.3.2 电场强度 E_0 对极化子的动力学性质的影响

现在我们研究当界面耦合参数 t_h 一定（例如 $t_h = 2.0\text{eV}$ ），及耦合聚合物材料不变（例如， $\lambda_1 = 0.205$ 时， $E_{g1} = 1.78\text{eV}$ ； $\lambda_2 = 0.204$ 时， $E_{g2} = 1.76\text{eV}$ ）的情况下，电场 E_0 对极化子在耦合的聚合物界面处动力学性质的影响。

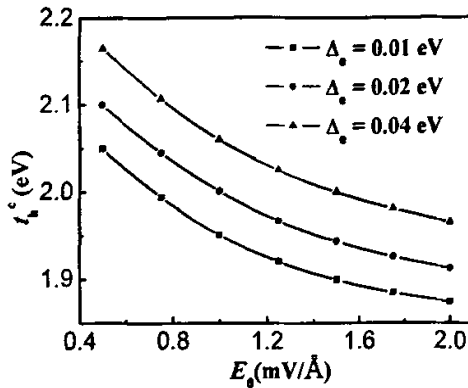


图 3.8 不同界面耦合体系中, 耦合强度临界值 t_n^c 随电场 E_0 变化关系。

随着电场的加入, 极化子就会在电场的作用下沿着第二条链运动, 当到达界面时, 不同的电场就会对极化子的运动产生不同的结果: (1) 在弱的电场 ($E_0 < 0.7$ mV/Å) 下, 极化子以一个稳定的速度在第二条链中运动, 当到达界面时, 极化子就会返回, 然后在电场的作用下再次朝界面运动, 在界面附近振荡。只有等待很长时间 (大约几个皮秒) 后, 被极化子局域的很少的电子才会慢慢地越过界面到达第一条链, 但是被注入到第一条链的电子变的不再局域, 是准自由的电子, 图 3.9a 显示了 0.5 mV/Å 电场的结果。出现这一结果的原因是电场越小, 极化子从电场获得的能量就小, 因此极化子的动能小, 不足以克服两条界面的势垒。(2) 增加电场强度到 $E_0 \geq 0.8$ mV/Å 时, 我们发现当极化子运动到第二条链端时, 要在界面附近等待几十飞秒, 然后才能跃迁到第一条链, 到第一条链后, 电子重新被局域在第一条链的晶格缺陷中, 极化子沿着第一条链继续移动。随着电场的增加, 极化子在界面处等待的时间会减短。图 3.9b 模拟了电场 $E_0 = 1.0$ mV/Å 时, 极化子的运动情况, 发现极化子运动到界面后很快就能跃迁到第一条链。(3) 当电场 $E_0 > 2.8$ mV/Å 时, 发现在第二条链上, 电子很好地局域在晶格缺陷中, 极化子在链中运动, 当跃迁过界面后, 在界面的散射及强的电场作用下, 电场拉动电子作加速运动, 由于电子质量轻, 运

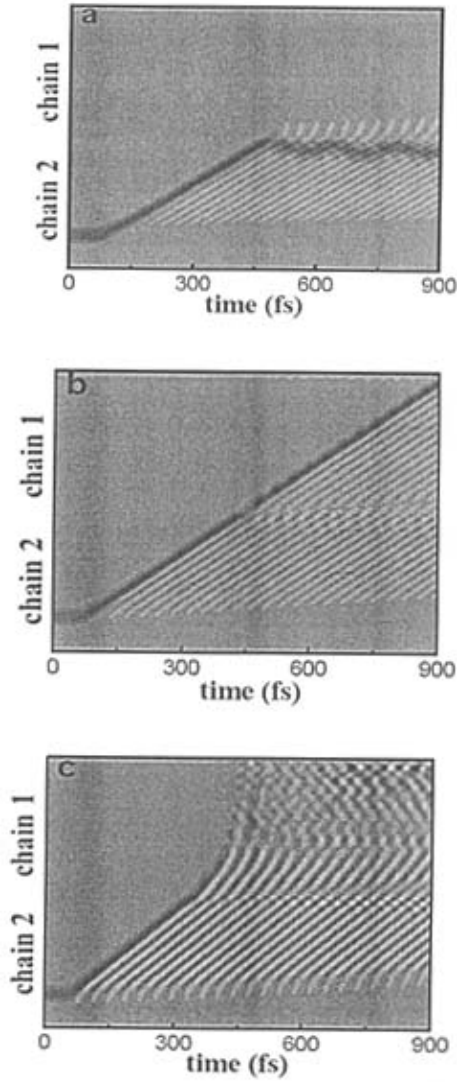


图 3.9 不同电场和相同的界面耦合作用下 ($t_h = 2.0\text{eV}$), 在界面耦合 ($\lambda_1 = 0.205$,

$\lambda_2 = 0.204$) 材料中, 极化子交替晶格序参量 δ_n 随时间的演化关系。

(a) $E_0 = 0.5\text{mV/\AA}$; (b) $E_0 = 1.0\text{mV/\AA}$; (c) $E_0 = 3.0\text{mV/\AA}$ 。

动的快，而晶格原子质量大，这样造成了被界面散射和强电场作用的电子和晶格运动不同步，电子脱离晶格的束缚而在第一条链中自由运动，类似于准自由电子。这些结果表明，电场强度 E_0 是影响极化子在界面运动的另外一个重要的因素。电场强度 E_0 可以增加极化子的动能，从而增加电子跃迁到第一条链的几率。我们还模拟了不同材料和不同耦合强度下，极化子运动随电场的变化关系，两种材料的失配性越小 (Δ_e 越小)、界面耦合强度 t_h 越大，极化子跃迁到第一条链所需要的电场强度就越小。这也和图 3.8 不同材料匹配和不同电场下，极化子在界面处的运动和耦合强度临界值 t_h^c 的关系吻合。即随着电场 E_0 的增加， t_h^c 减小。

§ 3.3.3 势垒 Δ_e 对极化子的动力学性质的影响

现在研究不同材料的失配性，即势垒 Δ_e 对耦合聚合物界面体系中极化子的动力学性质的影响。我们知道，随着由无量纲的参数 $\lambda \equiv 2\alpha^2 / \pi K t_0$ 的变化，两条链的能级结构发生变化，随着 λ 增加，能隙 E_g 增加。也就是说，两种材料 λ 不同，

$\Delta_e = E_{c1} - E_{c2} = (E_{p1} - E_{p2})/2$ 不同。例如，当 $\lambda_2 = 0.204$ 时，随着 λ_1 由 0.205 增加到 0.214， Δ_e 由 0.01eV 相应地增加到 0.08eV。 Δ_e 的值越大，两条链的能级失配性越强。在相同的电场（例如 $E_0 = 2.0 \text{ mV/\AA}$ ）和相同的界面耦合（例如 $t_h = 2.0\text{eV}$ ）作用下：(1) 如果势垒 Δ_e 很小 ($\Delta_e < 0.03\text{eV}$)，极化子可以很容易地跃迁到第一条链，如图 3.10a 所示，这是因为当极化子在第二条链时，极化子处于局域能级 $E_{p2} = 0.71\text{eV}$ ，当极化子运动到第二条链的链端时， E_{p2} 和第一条链的导带底的能级 $E_{c1} = 0.89\text{eV}$ 离得很近，也就是极化子的束缚能小，在电场的帮助下，极化子就可以通过界面跃迁到第一条链上，跃迁到第一条链上的电子诱导第一条链上的晶格发生畸变形形成新的

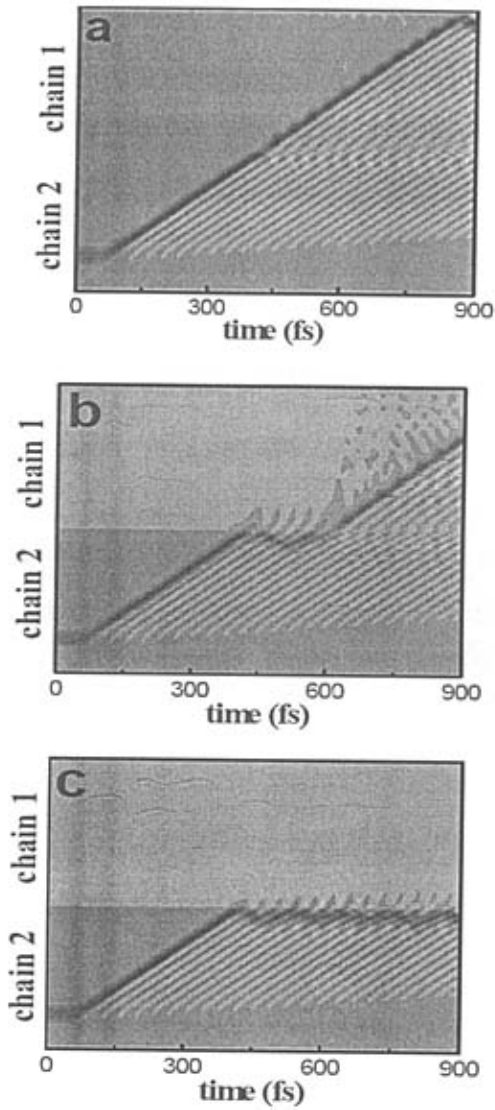


图 3.10 相同电场 ($E_0 \approx 2.0 \text{ mV/\AA}$) 和相同界面耦合作用下 ($t_h = 2.0 \text{ eV}$), 一个极化子在不同耦合界面材料中的交替晶格序参量 Δ_n 随时间的演化关系。

(a) $\Delta_c = 0.01 \text{ eV}$; (b) $\Delta_c = 0.04 \text{ eV}$; (c) $\Delta_c = 0.08 \text{ eV}$.

极化子局域态。(2) 随着势垒增加到 $\Delta_e = 0.04\text{eV}$ ，极化子运动到界面时，要在第二条链的链端振荡大约 200fs 的一段时间，在等待过程中极化子不断从电场吸收能量，在大约 600fs 后跳过界面到达第一条链（图 3.10b）。而且还发现随着 Δ_e 的增加，等待的时间就会越长，这是因为极化子必须吸收足够的能量来克服高的势垒 Δ_e ，这种行为可以持续到 $\Delta_e = 0.06\text{eV}$ 。(3) 当 $\Delta_e > 0.06\text{eV}$ 时（图 3.10 中 $\Delta_e = 0.08\text{eV}$ ），极化子在这种情况下不会跃迁到第一条链，只能在第二条链端振荡。这是因为当极化子在第二条链时，极化子处于局域能级 $E_{p2} = 0.71\text{eV}$ ，当极化子运动到第二条链的链端时， E_{p2} 和第一条链的导带底的能级 $E_{c1} = 0.94\text{eV}$ 离得较远，也就是极化子的束缚能大，极化子就不可能克服很高的势垒跃迁到第一条链上。只有继续增加电场强度到 3.0mV/\AA ，电子从电场获得较多动能，和图 3.9c 结果一样，受到界面的强的散射作用后，电场拉动电子作加速运动，这样造成了被界面散射和强电场作用的电子和晶格运动不同步，电子就脱离开晶格的束缚而在第一条链中自由运动，类似于准自由电子。可见界面处势垒 Δ_e 也对极化子在界面处的跃迁也起着关键的作用。同样，我们还模拟了不同电场和不同耦合强度下，极化子在不同的耦合材料中的运动情况，电场强度越大、界面耦合强度 t_h 越大，极化子就可以从两种失配性较大 (Δ_e 较大) 的材料之间跃迁。这也和图 3.8 不同体系材料中，耦合强度临界值 t_h^c 随电场 E_0 变化关系是吻合的。

§ 3.4 小结

基于一维紧束缚 SSH 模型，采用非绝热分子动力学方法，研究了极化子在不同材料体系中的动力学性质，这有利于我们理解载流子在有机发光材料中的输运性质，也是研究正负极化子复合成极化子激子的非弹性散射的基础。研究结果表明：

(1) 极化子在电场的作用下运动，都具有稳定速度，稳定速度随着电场 (E_0) 的大小和加入方式不同、简并破缺参数 (t_c) 和电-声耦合参数 (α) 的变化会发生改变。这些参数的改变都会引起极化子局域度和极化子局域电荷的数量变化，极化子的局域度越弱、局域的电荷数量越少，极化子的束缚能越小，极化子的稳定速度就越大。

(2) 研究电子极化子在聚合物界面处动力学性质发现：极化子在界面的输运依赖于决定两条链势垒高度的匹配参数 Δ_c 、决定两条界面耦合长度（或强弱）的耦合强度参数 t_h ，以及提高极化子动能的电场强度 E_0 ，即电场强度越强、界面耦合强度越大、两条链的失配性越小，极化子就越容易跃迁过耦合界面到相邻的聚合物链。

参考文献:

- [1] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, et al., *Nature* **347**, 539(1990).
- [2] D. Braun and A. J. Heeger, *Thin Solid Films* **216**, 96(1992).
- [3] N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, et al., *Nature* **365**, 628(1993).
- [4] Y. Hamada, *IEEE Trans. Electron Device* **44**, 1208(1997).
- [5] M. T. Bemi, M. Inbasekaran, J. O'Brien, et al., *Adv. Mater.* **12**, 1737(2000).
- [6] T. Tsutui, M. J. Yang, M. Yahiro, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 1502(1999).
- [7] R. H. Jordan, A. Dodabalapur, M. Strukelj, et al., *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1192(1996).
- [8] J. R. Sheats H. Antoniadis, M. Hueschen, et al., *Appl. Phys. Lett.* **273**, 884(1996).
- [9] M. Granstrom and O. Inganäs, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 147(1996).
- [10] G. Gu, Z. Shen, P. E. Burrows, et al., *Adv. Mater.* **9**, 725(1997).
- [11] J. Kalinowski, P. DiMarco, M. Cocchi, et al., *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2317(1996).
- [12] T. Mori, K. Obata, K. Imaizumi, et al., *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3309(1996).
- [13] M. Yoshida, A. Fuji, Y. Ohmori, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 397(1996).
- [14] M. Hamaguchi, A. Fuji, Y. Ohmori, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 1462(1996).
- [15] J. E. Malinsky, W. Li, H. Chou, et al., *SPIE* **3281**, 148(1998).
- [16] M. C. J. M. Vissenberg and M. J. M. de Jong, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4820(1996).
- [17] R. Kersting U. Lemmer, R. F. Mahrt, et al., *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3820(1993).
- [18] C. W. Tang and S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 913(1987).
- [19] A. Chihaya, Y. Shizuo, T. Tetsuo, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, 269(1988).
- [20] T. R. Hebner, C. C. Wu, D. Marcy, et al., *Appl. Phys. Lett.* **72**, 519(1998).
- [21] R.H.Partridge, Electroluminescence from polyvinylcarbazole film: 3.
Electroluminescent devices. *Polymer* **24**, 748(1983).
- [22] P. K. H. Ho, D. S. Thomas, R. H. Friend, et al., *Science* **285**, 233(1999).
- [23] D. Braun and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 878(1991).
- [24] A.R. Brown, N.C. Greeham, J.H. Burroughes, et al., *Chem. Phys. Lett.* **200**, 46(1992).

- [25] R.N. Marks, D.D.C. Bradley, R. W. Jackson, et al., *Synthetic Metals* **55**, 4128(1993).
- [26] S. Karg, W. Riess, V. Dyakanov, et al., *Synthetic Metals* **54**, 427(1993).
- [27] I. D. Parker, *J. Appl. Phys.* **75**, 1656(1994).
- [28] A. R. Brown, J. H. Burroughes, N. Greeham, et al., *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2793(1992).
- [29] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, et al., *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098 (1977).
- [30] S. A. Brazovskii and N. N. Kirova, *Sov. Phys. JETP Lett.* **33.4**(1981).
- [31] W. P. Su, J.R. Schrieffer, and A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1698 (1979);
Phys. Rev. B **22**, 2099 (1980).
- [32] H. Takayama, Y. R. Lin-Liu and K. Maki, *Phys. Rev. B* **21**, 2388 (1980).
- [33] S. R. Phillpot, A. R. Bishop and B. Holovitz, *Phys. Rev. B.* **40**, 1839(1989)
- [34] A. R. Bishop et al., *Phys. Rev. Lett.* **452**, 671 (1984);
- [35] M. Kuwabara, Y. Ono and A. Terai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **61**, 2412(1992).
- [36] M. Kuwabara, Y. Ono and A. Terai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **60**, 1286(1991).
- [37] Y. Ono, M. Kuwabara and A. Terai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **60**, 3120 (1991)
- [38] S. V. Rakhmanova and E. M. Conwell, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1518 (1999).
- [39] S. V. Rakhmanova and E.M. Conwell, *Synthetic Metals* **110**, 37 (2000).
- [40] J. A. Blackman and M. K. Sabra, *Phys. Rev. B* **47**, 15437(1993).
- [41] Å. Johansson and S. Stafström, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3602(2001); *Phys. Rev. B* **69**,
235205(2004).
- [42] Å. Johansson and S. Stafström, *Phys. Rev. B* **66**, 085208(2002).
- [43] C. Q. Wu, Y. Qiu, Z. An and K. Nasu, *Phys. Rev. B* **68**, 125416(2003).
- [44] Y. H. Yan, Z. An and C. Q. Wu, *Euro. Phys. J. B* **48**, 5017(2005).
- [45] X. J. Liu, K. Gao, J. Y. Fu, et al., *Phys. Rev. B* **74**, 172301 (2006).
- [46] N. C. Greenham, J. Shinar, J. Partee, P. A. Lane, et al., *Phys. Rev. B* **53**, (13528), 1996.
- [47] A. C. Morteani, A. S. Dhoot, J. S. Kim, et al., *Adv. Mater.* **15**, 1708 (2003)
- [48] Y. Cao, et al, *Nature* **397**, 414 (1999).

- [49] C. L. Wang, Z. B. Su and F. Martino, *Phys. Rev. B* **33**,1512 (1986).
- [50] Z. An and C. Q. Wu, *Euro. Phys. J. B* **42**, 467(2004).
- [51] Z. An, C. Q. Wu and X. Sun *Phys. Rev. Lett.* **93**, 216407 (2004).
- [52] R. W. Brankin, I. Gladwell and L. F. Shampine, RKSUITE: Software for ODE IVPS
(www.netlib.org).
- [53] A. J. Heeger, S. Kelvison, J. R. Schrieffer and W. P. Su, *Rev. Mod. Phys.* **60**, 781 (1988).
- [54] W. P. Su, J. R. Schrieffer, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **77**, 5626(1980).
- [55] Baeriswyl and K. Maki, *Phys. Rev. B* **38**, 8135(1988).

第四章 聚合物中极化子对的非弹性散射性质

§ 4.1 引言

自英国剑桥大学 J.H.Burroughs 研究小组^[1]首次用 PPV 单层有机薄膜作为发光层制作的发光器件以来, 聚合物电致发光的物理机理研究成为新的研究热点^[1-22]。在实验方面, 研究者正努力提高这些光电器件的性能, 如提高有机发光效率, 控制发光颜色等^[20]。在理论方面, 科学家们致力于研究和理解控制这些器件性能的物理机制^[23-28]。然而, 有机聚合物具有不同于传统半导体的低维和强电声耦合特性, 这使得人们对有机功能材料的电子性质以及它的电荷载流子的输运、复合发光等物理机制的了解还不十分清楚。例如按照传统的统计观点, 电致发光的量子效率与光致发光的量子效率的比值不会超过 25%。但是 Heeger 等人^[20]和 Friend 等人^[25]的实验发现这一比值可以达到甚至超过 50%, 远远大于统计观点的上限。由此, 人们一般认为单态激子比三态激子的生成效率高, 并提出了各种相关的理论模型^[23-28]。

在电致发光的物理机制研究中^[29-34]我们知道, 电致发光中的载流子的注入(电子和空穴分别从阴极和阳极注入)和注入的电子和空穴在有机层内传输(包括在有机层之间传输)对电致发光效率有很大影响, 如果载流子有机层之间传输受阻, 更会影响发光效率。注入的电子(空穴)在准一维有机聚合物的强电声耦合作用下产生极化子等元激发, 极化子包括电荷和晶格畸变两部分, 在外场的作用下, 电荷的运动必然拖着晶格畸变一起运动, 正负载流子子的碰撞、复合等物理过程中电荷和晶格的相互作用也非常重要, 因此为理解这些动力学弛豫过程的物理本质, 基于电声耦合作用的分子动力学模拟是有效的方法。

在理论上, 聚合物的载流子的输运性质研究已取得了许多进展^[35-48]。在低维体系中, 基于紧束缚的 SSH 模型^[36,37]和它的扩展模型^[38]的晶格弛豫动力学方法已经广泛的用来模拟聚合物中各种非线性元激发的形成过程。基于这一模型, 人们已经对孤子和极化子在外场驱动下的动力学做了大量的研究^[39-48]。1993 年, Blackman 和 Sabra^[46]研究了基态简并和非简并相互平行耦合的两条相同材料的聚合物体系中极化

子和双极化子的激发，以及他们的定域性的大小与耦合强度的变化关系。2001年，Johansson 和 Stafström^[47]等人在非绝热近似条件下，进一步探讨了相同材料、部分耦合、两条平行链，电场对极化子运动速度的影响，发现极化子能从一条链迁移到另一条链上，而且这样的迁移依赖于电场强度。2002年，Johansson 和 Stafström^[48]等人在非绝热近似下研究了基态简并和相互平行耦合的多条相同材料的聚合物链体系中极化子运动与电场和耦合强度的关系。Wu 等人还对金属/聚合物/金属结构中电荷的传导、迁移率以及聚合物中自陷激子的形成与湮灭所产生的影响进行了研究^[49,50]，在第三章，我们也研究了极化子在耦合界面的动力学性质。发现极化子在耦合界面的动力学性质不但与电场强度有关系，还与界面耦合强度以及两条链的匹配有关，即电场强度越强、界面耦合强度越大、两条链的失配性越小，极化子就越容易跃迁过耦合界面到相邻的聚合物链。

研究电致发光的最终目的是要得到高效率的发光二极管，所以迁移的电子和空穴相遇复合成激子的情况更是影响发光效率的最基本最直接的问题，对电致发光效率起着重要的作用。在这些有机发光器件中，电子极化子和空穴极化子分别从阴极和阳极注入到有机发光层，由于电子-晶格相互作用，电荷注入后的聚合物产生极化子，所以聚合物中载流子复合成激子的过程实际上是正负极化子对复合成极化子激子的过程，在多层结构中，正负极化子对在电场的作用下有多种复合成激子的过程，即在有机发光层中一条链复合激子；在发光层复合的过程中会受到链间耦合作用的影响；发光层中分别处于两条耦合链之间的极化子对也会复合成激子；以及在有机层界面复合成激子等。研究这些复合过程，对于我们提高发光器件的发光效率有很大帮助。但对于正负载流子碰撞、散射过程的理论研究，还缺乏足够的认识。

在前人研究的极化子动力学工作的基础上^[47-55]，本章的主要目基于一维紧束缚 SSH 模型，采用非绝热分子动力学方法，研究正负极化子对在不同聚合物材料中的非弹性散射过程。由于在这些物理过程中绝热近似不再适用，电子的瞬时激发起着非常重要的作用，因此在我们的模拟中采用了可控步长的 Runge-Kutta 方法^[51-53]，同时求解晶格的运动方程和含时的 Schrödinger 方程，充分包含了电子的瞬时激发。

聚合物中电致发光过程中，正负极化子在电场的作用下一同靠近发生非弹性散射后会产生不同的结果：如果正负极化子对耦合在一起就会形成中性激子和基态（图 4.1 (a), (b)）的混合态；如果碰撞时相互之间波函数有较大的交叠，空穴极化子和电子极化子可以交换电荷，形成图 4.1c 的极化子对或激子和荷电极化子的混合态；当碰撞时相互之间波函数有较小的交叠，那么它们将带着原来的电荷返回，还是分开的正负极化子对（图 1.18d）。下面我们分别对（1）聚合物单链上极化子对的非弹性散射，（2）链间耦合对单链上极化子对非弹性散射的影响，（3）两条耦合聚合物链上极化子对的非弹性散射，（4）聚合物界面中极化子对的非弹性散射进行讨论

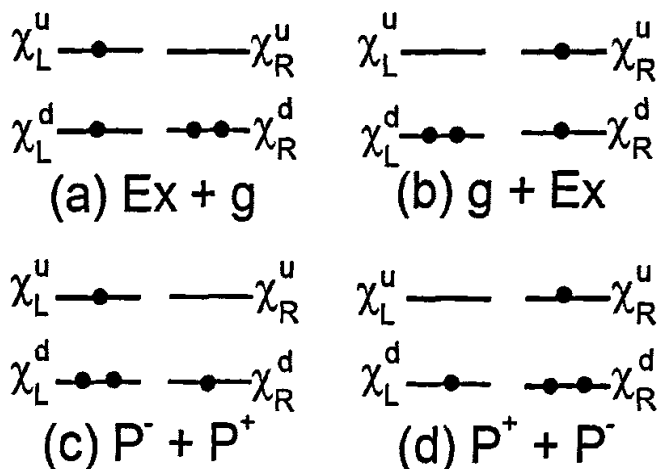


图 4.1 电子极化子和空穴极化子的复合的结构示意图。

χ_L^u, χ_L^d (χ_R^u, χ_R^d) 分别表示体系左(右)准粒子的上、下局域能级的波函数。

§ 4.2 聚合物单链上极化子对的非弹性散射

模拟正负极化子对在外场作用下的非弹性散射等物理过程。体系的总哈密顿量可仍为写为 $H = H_{SSH} + H_{ex}$ ， H_{SSH} 是标准的 SSH 哈密顿：

$$H_{SSH} = -\sum_n [t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n)] (c_{n+1}^\dagger c_n + h.c.) + \frac{K}{2} \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2 + \frac{M}{2} \sum_n \dot{u}_n^2, \quad (4.1)$$

在运用一个半高斯函数的形式缓慢增加电场强度^[51]之前，从阳极注入的正电荷在链

的左端诱导形成了一个空穴极化子，同时，从阴极注入的电子在链的右端诱导了一个电子极化子。这两个极化子分开的足够远，从而是相互独立的。这样的初始位形可以用通常的自洽迭代的方法解出，初始波函数可以由此位形下的本征波函数构造得到。初始位形和电荷分布在图 4.2(a2)中给出。然后，在一个从左到右的外电场作用下，空穴（电子）极化子将向右（左）运动，当两个极化子靠近后，就会发生非弹性散射。

在不同的电场强度下，极化子的碰撞过程在图 4.2 中给出。其中左边一列是交替晶格序参量 (δ_n) 的等值灰度图，描述了正负极化子对的整个运动过程。浅灰色的地方表示晶格二聚化 ($\delta_n \approx 0.4\text{\AA}$)，深灰色的区域对应极化子（或激子）的中心位置 ($\delta_n \approx 0.1\text{\AA}$)，而黑色区域表示另一个二聚化相 ($\delta_n \approx -0.4\text{\AA}$)，右边一列是等值灰度图中所示时刻的晶格位形和电荷分布 $\rho_n(t) = \sum_k |\psi_k(j, n, t)|^2 - 1$ 。从图中可以发现，碰撞前，电子（空穴）极化子在电场的作用下以常数速度运动，而且它们的速度依赖于电场强度（对应于 0.1, 0.5, 2.0 mV/Å 的电场，它们的速度分别为 0.15, 0.37, 0.5 Å/fs）。研究过程中我们还发现，在小电场情况下，电荷和晶格缺陷作为一个整体一起运动，而当电场强度超过 4.0 mV/Å 时，由于电子的运动速度比晶格离子的运动快，极化子将解体。当两个极化子的距离大约为 $60a$ (a 为晶格常数) 时，碰撞行为发生。我们发现对于电荷和晶格缺陷，它们的碰撞行为不同。当电场强度小于 1.2 mV/Å 时，两个极化子晶格缺陷在电场的作用下进一步靠近，并在大约 $40a$ 时，它们相互分开，朝着相反的方向运动。在两个极化子晶格相互靠近的过程中，它们所带的电荷将互相抵消。当两个极化子完全分开时，伴随着晶格缺陷一起运动的电荷量和符号依赖于电场强度。我们基本上认识了以下三种情况。

§ 4.2.1. 弱场情况 ($E_0 < 0.1\text{mV}/\text{\AA}$)

在图4.2(a)中给出了两个极化子在某一弱电场0.1mV/Å 的作用下的碰撞过程。发现在400fs前，两个极化子以常数速度运动，但在400fs左右，极化子的速度开始

减小，这是因为两个极化子在靠近的过程中，势能增加。为了克服这一势能的增加，它们甚至等待了一段时间以便积累足够的能量继续前进。在大约600fs，它们达到最小距离，而后分开，朝着相反的方向运动。因为在弱场情况下，它们碰撞前有较小的动能，所以这两个极化子不可能靠得很近，因而它们的波函数有较小的交叠。显然，电荷在两个极化子之间的转移依赖于它们波函数的交叠程度，结果，当两个极化子弹开时，局域在两个极化子中的电荷仅仅是量变小了，而符号没有改变。这样的两个粒子在电场的作用下不可能分开很远（这时它们分开越远，电势能越大），它们将在电场力的作用下再一次靠近，并合并成了一个粒子（极化子激子）。在基态简并的反式聚乙炔中，极化子激子是不稳定的，它将进一步解离为一对孤子对，这和光激发过程中发现的一致^[56]。

§ 4.2.2 中等强度电场情况 ($0.1\text{mV}/\text{\AA} < E_0 < 1.2\text{mV}/\text{\AA}$)

在中等强度电场下，这对相反荷电的极化子对将碰撞、散射成一对相互独立的准粒子，其中每个准粒子都是极化子和激子的混合态。以强度为 $0.5\text{mV}/\text{\AA}$ 的电场为例，图4.2(b)显示了在这一电场下，极化子对的碰撞、复合过程。从图中可以发现，由于电场的作用，这对极化子在大约75fs开始运动，并保持 $0.37\text{\AA}/\text{fs}$ 的常数速度运动。在大约240fs，两个极化子达到它们的最小距离，然后弹开，向相反方向运动，并且与碰撞前的运动有所不同，极化子缺陷的深度呈现一个大约50fs的周期性振荡。这表明，两个极化子的碰撞激发了新的声子振动模式，这和运动孤子的宽度振荡行为相似。对于电荷的变化，与弱场时的情形不一样，碰撞后，局域在两个缺陷中的电荷不仅数量减少了，而且符号也改变了。这是因为，此时的极化子对在碰撞前具有较大的速度，即动能，因此这两个极化子在碰撞时能够达到一个较小的距离，也就是说，它们的波函数可以有较大的交叠，有利于实现电荷的转移。由于局域在两个缺陷中的电荷改变了符号，因此，在电场的作用下，它们可以分开的越来越远。

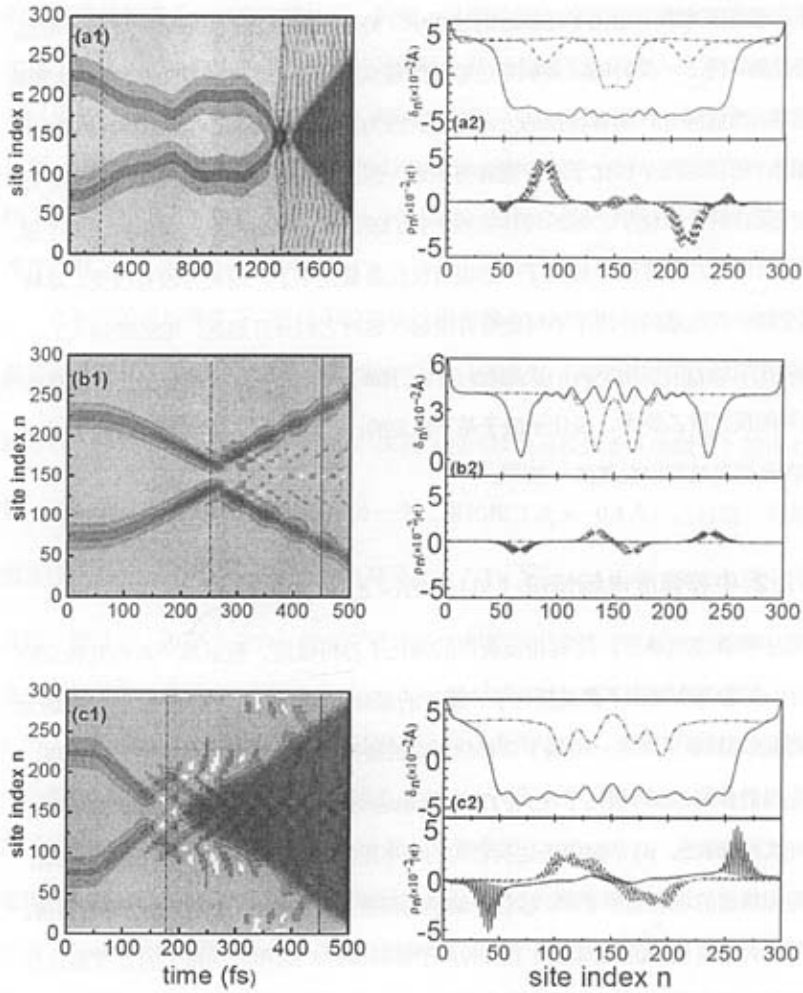


图4.2 不同电场强度下，同一条聚合物链上的正、负极化子对的非弹性散射过程。左边一列是交替晶格序参量随时间的演化过程。右边一列是在左图中所示时刻晶格位形和净电荷分布。

(a) $E_0 = 0.1 \text{ mV/\AA}$; (b) $E_0 = 0.5 \text{ mV/\AA}$; (c) $E_0 = 2.0 \text{ mV/\AA}$ 。

两个生成粒子的电子特征反映在系统的本征能级和它们的占据数上。本征能级和占据数的演化分别显示在图4.3(a)和图4.3(b)中。对应两个晶格缺陷，在能隙中存在4条局域电子态（见图4.3(a)）。我们用 ϵ_l^d (ϵ_r^d)表示对应左侧（右侧）缺陷的较低的局域能级，同时用 ϵ_l^u (ϵ_r^u)表示对应左侧（右侧）缺陷的较高的局域能级。在初始时刻， ϵ_l^u 和 ϵ_r^u (ϵ_l^d 和 ϵ_r^d)是两两简并的，这表明初始时两个极化子是完全分开的，它们之间没有波函数的交叠。随着时间的推移，它们的简并解除，一方面是由于电场导致的Stark效应（对应左边缺陷的能级 ϵ_l^u 和 ϵ_l^d 向下移动，对应右边缺陷的能级 ϵ_r^u 和 ϵ_r^d 向上移动），另一方面，当两个极化子靠近时，它们之间的相互作用也能解除能级的简并。两个极化子碰撞后，与之相应的能级也表现出振荡行为，这和极化子的深度振荡是一致的。对于分布函数，见图4.3(b)，在价带，除了 ϵ_r^d 单占据外，

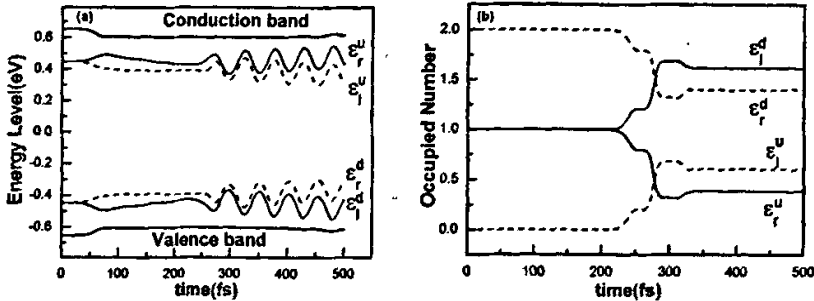


图4.3 强度为 0.5 mV/Å 的电场下，正负极化子对的非弹性散射过程中，禁带中的局域电子态(a)及其对应的占据数(b)随时间的演化。

其它能级都是双占据的，同时，在导带，只有 ϵ_r^u 是单占据的，其余能级是全空的。这和我们的初始条件是一致的，即链的左边是一个空穴极化子，右边是一个电子极化子。在两个极化子发生碰撞前，占据数基本上不随时间变化。在碰撞过程中，能级 ϵ_l^d 和 ϵ_r^u 上的占据数减小，同时，能级 ϵ_l^u 和 ϵ_r^d 上的占据数增加，初始时刻 $\epsilon_r^u > \epsilon_l^d$ ，

$\varepsilon_i^u > \varepsilon_i^d$ ，而碰撞后 $\varepsilon_i^d < \varepsilon_i^d$ ， $\varepsilon_i^u < \varepsilon_i^u$ ，这说明碰撞后缺陷中的电荷符号改变了，表明电子极化子和空穴极化子的转移。当两个晶格缺陷完全分开后，这些能级上的占据数再一次地保持常数不变（在 ε_i^d 上 ~ 1.6 ，在 ε_i^d 上 ~ 1.4 ，在 ε_i^u 上 ~ 0.6 ，在 ε_i^u 上 ~ 0.4 ）。这表明，碰撞后产生的两个准粒子是相互独立的，并且它们是极化子和激子的混合态，激子的产率是 47%。显然，在碰撞后的晶格缺陷中残存的电荷越多，极化子的分量越大，相应地，激子的分量越小。计算表明，碰撞后的残余电荷量依赖于电场强度。在图 4.4 中，我们给出了激子的产率对外电场的依赖关系。从图中可以发现，在电场为 0.6 mV/Å 时，激子的生成率最高，大约为 48%。另外我们需要指出的是，碰撞后，在较高的能级上有小量的占有率，这起源于非绝热效应引起的瞬时本征能级间的跃迁。

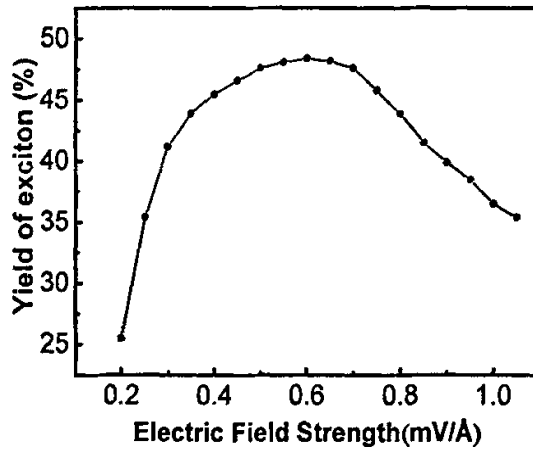


图 4.4 激子的产率对外电场的依赖关系

我们也计算了每一时刻系统的动能 ($E_k = \frac{1}{2} M \sum_n \dot{u}_n^2$)，势能 (E_p ，它包括电子能量、晶格势能和外电场能三部分) 和总能量 ($E_T = E_k + E_p$)。从能量的演化情况，我们能更好地理解极化子对的碰撞过程。各种能量随时间的演化在图 4.5 中给出，为了清楚地观察各种能量的变化，我们已经减掉了它们在初始时刻的能量值。从图中

可以看出,在前75fs极化子基本上不动,因此动能几乎不增加,然而,随着电场强度升高,电势能增加,所以系统的势能和总能量增加。当电场强度不再改变,系统的总能量保持常数,即能量守恒。随着两个极化子越来越近,势能减小,动能增加,但是,当它们接触后,势能增加,动能下降,这说明存在一个势垒阻止两个极化子复合。当两个极化子达到最小距离时,它们的速度变为零,因此动能为最小值。这也说明,这对极化子没有足够的动能来克服这一势垒,因此它们不能复合成一个整体。当这对晶格缺陷返回时,由于电荷转移,两个粒子中的电荷已经改变了符号,因此势能振荡下降,这一振荡行为同样由极化子的深度振荡引起的。

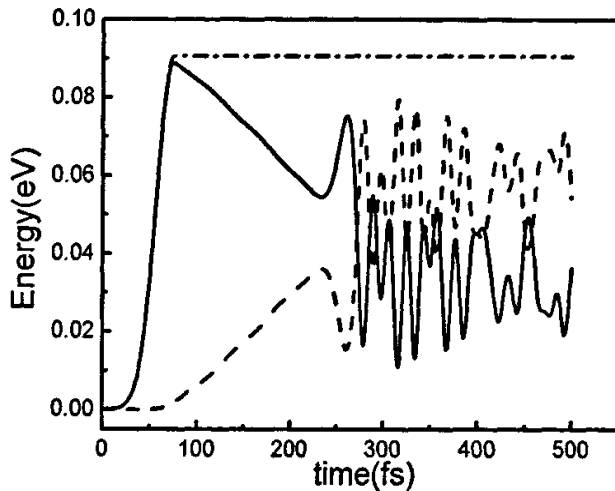


图4.5 在强度为 0.5 mV/\AA 的电场下,正负极化子对的非弹性散射过程中,能量随时间的演化。实线表示系统的势能 E_p ,虚线表示系统的动能 E_k ,点划线表示系统的总能量。

§ 4.2.3 强电场情况 ($E_0 > 1.2 \text{ mV/\AA}$)

在强电场情况下,由于两个极化子能够获得较大的动能,它们可以克服两个极化子复合的势垒,因此,在一些情况下,它们可以复合在一起,形成一个整体,接着它们在电场的作用下,又解离成荷电的孤子对。例如,图4.2(c)给出了在 2.0 mV/\AA 电场下的碰撞复合过程。但是,我们应该指出,在强场下的过程依赖于初始条件(如

两个极化子的初始距离等)，由于碰撞引起很强的晶格振动，它们可能完全解体，不再具有规则的晶格自陷结构，同时，电荷变成自由的电子和空穴，在电场的作用下，朝着链的两端迅速运动。

§ 4.3 链间耦合对单链上极化子对非弹性散射的影响

在前一节中，我们介绍了一条聚合物链中正负极化子对的非弹性散射过程。实际上，研究发现，尽管聚合物中的链间相互作用很小，但对聚合物的电子性质却有着非常重要的作用^[46,57]。因此，在这一节，我们将讨论链间耦合对单链上正负极化子对在外场作用下的非弹性散射的影响。

我们考虑如下的链间耦合 Hamiltonian^[46,57]

$$H = H_{SSH} + H_{int} + H_{ext}, \quad (4.2)$$

其中 H_{SSH} 是标准的 SSH 哈密顿，

$$H_{SSH} = -\sum_{j,n} [t_0 - \alpha(u_{j,n+1} - u_{j,n})] (c_{j,n+1}^\dagger c_{j,n} + h.c.) + \frac{K}{2} \sum_{j,n} (u_{j,n+1} - u_{j,n})^2 + \frac{M}{2} \sum_{j,n} u_{j,n}^2, \quad (4.3)$$

上式中 $j=1,2$ 为链指标。 $u_{j,n}$ 为第 j 条链上第 n 个格点偏移等间距排列的晶格位移。算子 $c_{j,n}^\dagger$ ($c_{j,n}$) 产生 (湮灭) 第 j 条链、第 n 个格点位置上的一个 π 电子。为了保持链长不变，我们仍采用固定边界条件。

两条耦合聚合物链之间的相互作用项 (H_{int}) 可以描述为：

$$H_{int} = -\sum_n [t_1 - (-1)^n t_2] (c_{1,n}^\dagger c_{2,n} + h.c.), \quad (4.4)$$

其中， $t_1(t_2)$ 表示链间的耦合强度。研究表明^[16,38,39]：对于一维无限长聚合物链，当 $t_1 > t_2$ 时，反相序列 (即一条链的双(单)键对应另一条链的单(双)键) 是能量稳定的；而当 $t_1 < t_2$ 时，同相序列 (即一条链的双(单)键对应另一条链的双(单)键) 是能量稳定的。同时，实验上发现，聚乙炔链的排列是同相序列的。因此，仅考虑 $t_1 < t_2$ 的情况。

以电场 $E_0 = 0.5 \text{ mV/\AA}$ 为例，现在讨论链间耦合对 § 4.2 节研究的同一条链上的极化子对非弹性散射的影响。两条链的排列是这样的：其中一条链长为 300 格点，在

距链的左(右)端50格点位置有一个空穴(电子)极化子,另一条长为100个格点的链与第一条链平行排列并与第一条链中间的100个格点对应。这样的一对极化子对的非弹性散射过程在图4.6中给出,图中第二条链的格点标号为301~400,它与第一条链的101~200格点一一对应。我们发现:链间耦合($t_1 = 0.1\text{eV}$, $t_2 = 0.15\text{eV}$)作用下,除了极化子在进入耦合区域后,它们的速度轻微增加外,这样的一对极化子的碰撞过程和上一节(图4.2b)中所发现的完全相同,好像第二条链不存在一样,也就是说,在一条链上的正负极化子对的碰撞、散射过程基本不受链间相互作用的影响。

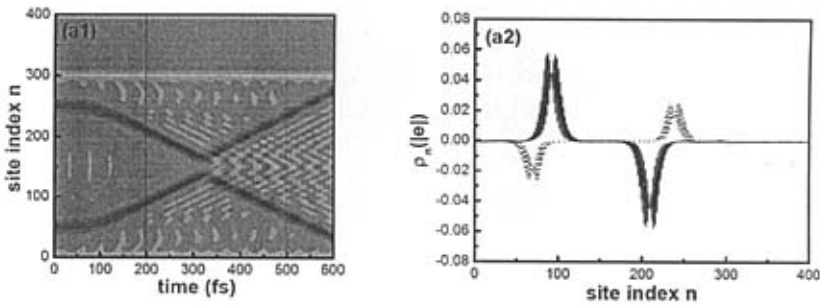


图4.6 链间耦合对同一条链上的极化子对非弹性散射的影响,左边一列(a1)格序参量随时间的演化过程。右边一列(a2)中所示时刻净电荷分布。 $t_1 = 0.1\text{eV}$, $t_2 = 0.15\text{eV}$ 。

§ 4.4 两条耦合聚合物链上极化子对的非弹性散射

在发光材料中,正负极化子对可以在一条链上复合,也可以分别位于两条耦合链上在耦合区域复合。现在,我们来研究分别处于两条耦合链上极化子对的非弹性散射过程。

在研究两条耦合聚合物链上极化子对的非弹性散射之前,首先我们先了解极化子在两条耦合聚合物链上的运动情况

§ 4. 4. 1 两条耦合聚合物链上极化子的动力学性质

有机聚合物中极化子在一条链上运动时, 会受到相邻耦合链的影响, 而且还会跃迁到相邻的耦合链上, 在非绝热近似下, 我们探讨了相同材料的两条平行链(耦合长度 $N_0 = 50$) 中, 电场对极化子运动速度的影响(图 4.7)。在弱电场 ($E_0 \leq 0.1$ mV/Å) 下, 极化子只能停留在链端, 无法克服链间势垒而运动到另一条链上去; 但是随着电场的增加(例如 $E_0 = 0.5$ mV/Å), 电子极化子获得的电场的能量也随之增加, 极化子的运动速度增大, 这样极化子在第二条链的链端等待一段时间(大约 350fs) 后, 然后跃迁到第一条链上, 由于极化子获得的能量还是较小, 极化子跃迁到第一条链上后, 只能在第一条链的链端振荡; 随着电场的增加等待的时间会减少,

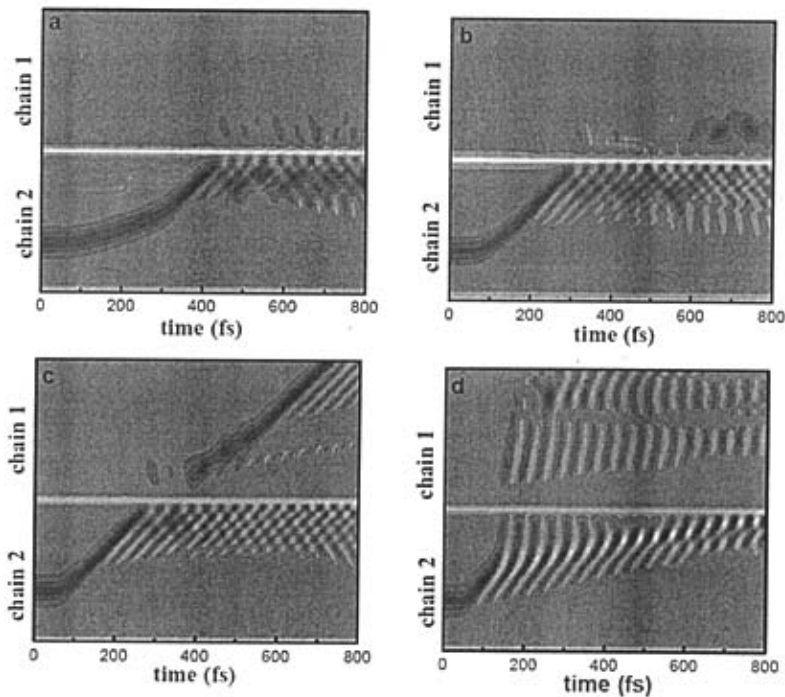


图 4.7 不同电场下, 相互耦合的两条链中, 极化子交替晶格序参量 δ_n 随时间的演化关系。

(a) $E_0 = 0.1$ mV/Å; (b) $E_0 = 0.5$ mV/Å; (c) $E_0 = 1.0$ mV/Å; (d) $E_0 = 3.0$ mV/Å.

继续增加电场到 1.0 mV/\AA ，极化子在第二条链的链端振荡一段大约120fs后，可以跃迁到第一条链上，而且电子重新局域在第一条链的晶格缺陷中形成极化子继续在电场的作用下运动；当电场继续增加（例如 $E_0 = 2.0 \text{ mV/\AA}$ ）发现极化子几乎不在链端等待，就可以完好无损地从一条链运动到另一条链上，在第一条链中无畸变地继续移动；当电场强度太大时（例如 $E_0 = 3.0 \text{ mV/\AA}$ ），极化子将被解体，但是声子的振动将传递到下一根链上去。可见在一定的耦合强度下，电场对极化子在两条耦合链之间的跃迁有着重要的作用。研究两条耦合聚合物链上极化子的动力学性质，可以帮助我们理解耦合聚合物链间极化子对的非弹性散射过程的研究。

§ 4.4.2 耦合强度对两条耦合聚合物链上极化子对的非弹性散射影响

现在我们研究两条相同材料的聚合物链极化子对的非弹性散射性质。两条聚合物链，每条包含200个格点（一条链的格点标号为1~200，另一条链的格点标号为201~400），它们有 N_0 个格点相重叠（即 $200 - N_0 + 1 \sim 200$ 与 $201 \sim 200 + N_0$ 对应）。初始时刻，在第一条链上的第50个格点位置有一个空穴极化子，在第二条链上的第350个格点位置有一个电子极化子，它们将在 0.5 mV/\AA 电场作用下在耦合链间碰撞和散射。

耦合长度固定 $N_0 = 100$ 、不同的耦合强度对极化子对的非弹性散射的影响研究发现，当耦合较弱时（图 4.8a），当正负极化子碰撞后，互相交换电荷，然后分别在两条链上形成极化子激子和极化子的混合态，一条链上激子的产率约为75%，另一条链激子的产率约为25%。当耦合强度增加（ $t_1 = 0.1 \text{ eV}, t_2 = 0.15 \text{ eV}$ 图 4.8b）强的耦合使得电子波函数交叠增大，这样将在一条链上形成自陷的极化子激子，而另一条链恢复为二聚化状态，这将有利于提高激子的产率。图 4.8c 显示，强的耦合作用使得电子（空穴）在链间来回转移，因此，电子和空穴时而在第一条链上诱导出激子，时而在第二条链诱导出激子。

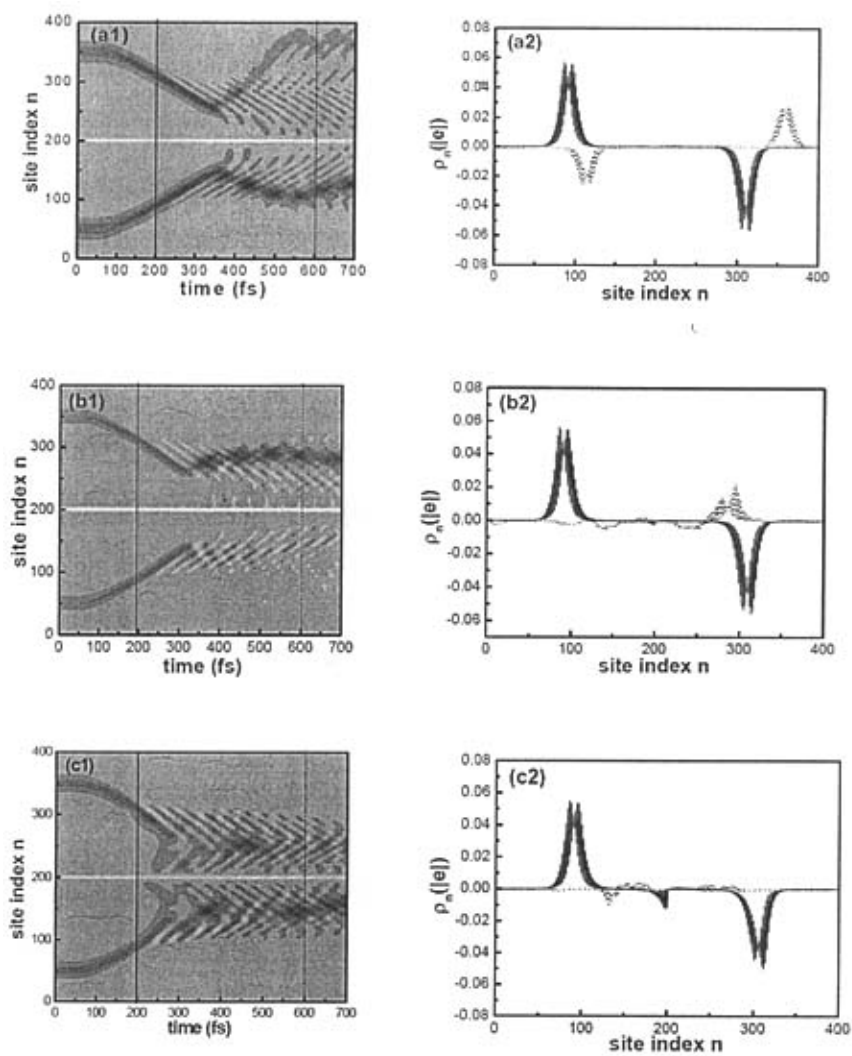


图4.8 耦合链强度 (t_1, t_2) 对两条聚合物链上极化子对的非弹性散射影响。

(a) $t_1 = 0.05\text{eV}, t_2 = 0.1\text{eV}$; (b) $t_1 = 0.1\text{eV}, t_2 = 0.15\text{eV}$; (c) $t_1 = 0.15\text{eV}, t_2 = 0.3\text{eV}$

§ 4.4.3 耦合区域对两条耦合聚合物链上极化子对的非弹性散射影响

作为一个例子，在图4.9 (a) 中给出了两个极化子在耦合区域长度 $N_0 = 10$ 耦合强度 $t_1 = 0.1\text{eV}$, $t_2 = 0.15\text{eV}$ 的作用下的碰撞过程。我们发现在 450fs 前，两个极化子以常数速度运动，但在 450fs 左右，它们达到最小距离，尔后分开，朝着相反的方向运动。由于在耦合链长 $N_0 = 10$ 较小而且耦合不太大的情况下，虽然在中强度电场 0.5mV/Å 作用下，这两个极化子可以靠得很近，但它们的波函数有较小的交叠。结果当两个极化子弹开时，局域在两个极化子中的电荷仅仅是量变小了，而符号没有改变。但是在相同的耦合强度 $t_1 = 0.1\text{eV}$, $t_2 = 0.15\text{eV}$ 的作用下 (图4.9b)，增加耦合链的长度到 $N_0 = 50$ ，结果发现：处于不同链上的极化子的非弹性散射不同于图4.2b 显示的同一条链上两个极化子的碰撞过程，当它们在电场的作用下相互靠近到间距大约在 50 个格点附近，然后在一条链上形成自陷的极化子激子，而另一条链恢复为二聚化状态。这可能因为在这种情况下，两个极化子的复合有较小的势垒。同时，我们需要指出，有一小部分电荷 (大约10%) 成为自由电荷。也就是说，在链间极化子对的非弹性散射过程中，激子的产率大约是90%。因此，与同一条链上正负极化子对的非弹性散射相比，链间极化子对的非弹性散射过程，有较大的激子生成率，并且它们对外电场有较小的依赖性。

§ 4.5 聚合物界面中极化子对的非弹性散射

在有机发光材料中，采用单层薄膜夹心式发光二极管的效率很低，发光效率仅为0.05%，于是人们开始想办法改善有机聚合物材料以提高发光效率^[1]，1993年剑桥大学的 N.G.Greenham^[51]等人合成了分子量为4000的 MEH-CN-PPV，用此聚合物制备的单层结构的 LED 发射红光，与其光致发光相同，发光效率为0.2%；而以 CN-PPV/PPV 制成的双层结构 LED 发射橙光，发光效率提高到2%。因为电致发光强度与载流子的浓度以及电子和空穴的复合效率成正比，随着研究的深入，为了改善电极注入空穴和电子的能力，以提高发光效率，往往引入电子输运层和空穴输运

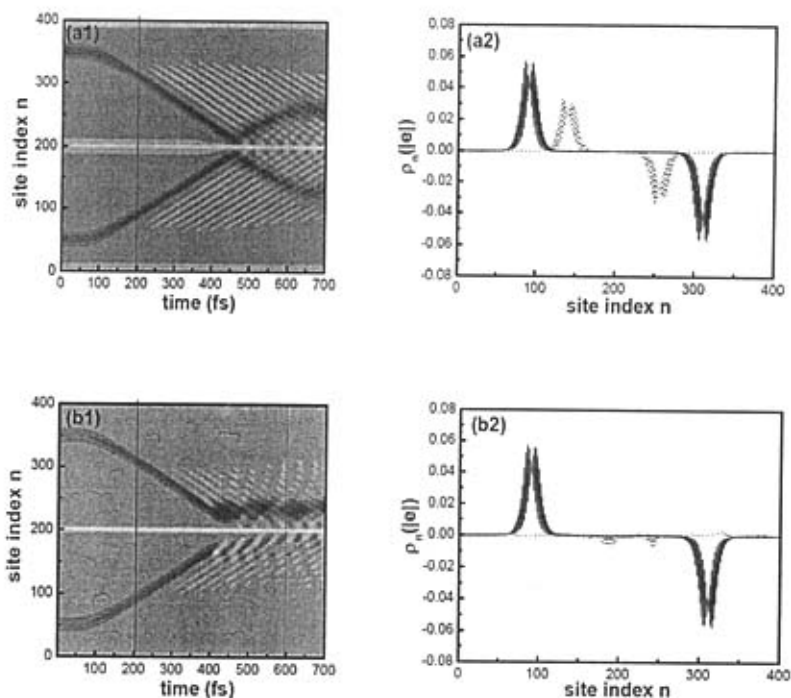


图4.9 耦合链长度 No 对两条聚合物链上极化子对的非弹性散射影响, 左边一列是交替晶格序参量随时间的演化过程。右边一列是在左图中所示时刻净电荷分布。

(a) $No = 10$; (b) $No = 50$ 。

层, 将器件做成三层结构和以双层结构为一个发光器件单元重复而形成的周期结构。多层结构的发光器件可以平衡电子与空穴的注入, 使得极化子对在发光层复合成激子的产率增加, 提高了发光效率, 然而, 除此之外, 极化子对复合成激子的过程也会受到界面的影响, 也就是说电子和空穴复合成激子的过程也可以在耦合界面处发生^[22] (图 4.10 所示), 但是这方面的理论研究工作还很少。所以, 现在我们来研究处于不同材料界面处极化子对的非弹性散射过程。

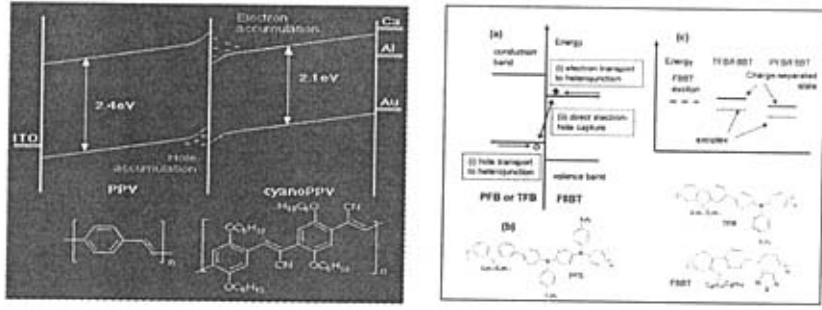


图 4.10 聚合物界面中电子空穴在界面复合结构示意图

和第三章研究极化子在耦合界面的动力学性质一样，体系的总哈密顿量为 $H = H_{SSH} + H_{int} + H_{ext}$ ，其中 H_{SSH} 是非简并体系的标准 SSH 哈密顿，

$$H_{SSH} = -\sum_{j,n} \left[t_o - \alpha_j (u_{j,n+1} - u_{j,n}) + (-1)^n t_e \right] (c_{j,n+1}^\dagger c_{j,n} + h.c.) + \frac{K}{2} \sum_{j,n} (u_{j,n+1} - u_{j,n})^2 + \frac{M}{2} \sum_{j,n} \dot{u}_{j,n}^2 + K' \sum_{j,n} (u_{j,n+1} - u_{j,n}), \quad (4.5)$$

$H_{int} = -t_h (c_{1,N}^\dagger c_{2,1} + c_{2,1}^\dagger c_{1,N})$ 描述聚合物界面之间的相互作用项 (H_{int})。对于聚合物界面体系，每条链包含 150 个格点（第一条链的格点标号为 1~150；第二条链的格点标号为 151~300），它们对头连接，没有格点重叠（即 150 与 151 连在一起，耦合强度 t_h ）。初始时刻，在第 50 个格点位置有一个空穴极化子，在第 250 个格点位置有一个电子极化子，它们是一对分开的静止的正负极化子对，初始位形可以用通常的自洽迭代的方法解出，初始波函数可以由此位形下的本征波函数构造得到。一旦我们确定了初始的晶格位形和电子分布，那么在 ($t > 0$) 时刻的晶格分布可以由原子的运动方程确定。

下面研究它们在 E_0 的电场作用下碰撞、散射。聚合物能级结构及能隙宽度 E_g 可由无量纲的参数 $\lambda \equiv 2\alpha^2 / \pi K t_0$ 决定。对于电致发光器件，我们采用某种结构参数 $\lambda_1 = 0.209, \lambda_2 = 0.204$ 为例进行研究，对于其它相同结构 ($\lambda_1 > \lambda_2$) 不同材料的耦合界面 (λ_1, λ_2 大小不同)，将在下一节进行讨论。这样第一条链就像一个多层的有机

LEDs 的空穴输运层 (例如 PPV) 的能级结构, 具有 E_{g1} 的能隙宽度。另一条链就像一个多层的有机 LEDs 的电子输运层 (例如 CN-PPV) 的能级结构, 具有 E_{g2} 的能隙宽度; $E_{g1} > E_{g2}$ 。

这对分开的静止正负极化子对分开的足够远, 是相互独立的, 在一个从左到右的外电场作用下, 空穴 (电子) 极化子将向右 (左) 运动, 当两个极化子靠近后, 就会发生非弹性散射。在不同的电场强度 E_0 和不同的耦合强度 t_h 下, 模拟了极化子的碰撞过程。其中图 4.11 左边一列是交替晶格序参量 δ_n 的等值灰度图, 描述了正负极化子对的整个运动过程。两个浅灰色的地方表示两条不同链的晶格二聚化 ($\delta_1 \approx 0.0418 \text{ \AA}$ $\delta_2 \approx 0.0400 \text{ \AA}$), 深灰色的区域对应极化子 (或激子) 的中心位置 ($\delta_1 \approx 0.0158 \text{ \AA}$ $\delta_2 \approx 0.0152 \text{ \AA}$), 而白色区域表示弱耦合 t_h 引起的界面的链间键长增加 (例如, $t_h = 0.1 \text{ eV}$ 时, $\delta_n \approx 0.0605 \text{ \AA}$)。从图 4.11 中可以发现, 碰撞前, 电子 (空穴) 极化子以常数速度运动, 而且它们的速度依赖于电场强度。当两个极化子碰撞行为发生时, 发现对于电荷和晶格缺陷, 它们的碰撞行为不同。

§ 4.5.1 弱电场情况 ($E_0 \leq 0.1 \text{ mV/\AA}$)

在弱电场的模拟中, 我们在图 4.11 中给出了两个极化子在 0.1 mV/\AA 的电场作用下的碰撞过程。发现在弱电场下且界面耦合强度 t_h 比较小 (例如 0.1 eV) 时, 极化子对以振荡的速度运动, 它们达到最小距离在两条链的界面处碰撞后分开, 朝着相反的方向运动, 然后返回在界面处振荡, 我们研究格点上净电荷分布发现, 在碰撞过程中, 局域在两个缺陷中的电荷数量基本不变。这是因为在弱电场的作用下, 它们在碰撞前有较小的动能, 而且界面耦合强度 t_h 比较小, 这样极化子对的波函数重叠很小, 电荷不会发生太大的转移。但是随着界面耦合强度 t_h 的增加, 两个极化子

碰撞后向相反的方向运动，虽然极化子对还是在链端振荡，但是在碰撞过程中，由于 t_h 的增加会引起两条链的界面耦合加强，势垒变窄，正负极化子对的波函数交叠增大，这样会有部分正负电荷复合，局域在缺陷中的电荷数量逐渐减小，但是符号没变，每一个晶格缺陷都是极化子和激子的混合态。继续增加界面耦合强度 $t_h \geq 1.88eV$ ，当空穴极化子和电子极化子碰撞后，第一条链上的空穴极化子会受到第二条链上的电子极化子的诱导后，注入到第二条链，并在第二条链上形成极化子激子。在前面我们曾研究过单个极化子在耦合界面的动力学性质，在相同结构 ($\lambda_1 = 0.209, \lambda_2 = 0.204, E_{g1} > E_{g2}$ ，空穴极化子处于 E_{g1} 的聚合物链，而电子极化子处于 E_{g2} 的聚合物链) 中，由于界面的势垒，如果耦合界面处没有电子(空穴)极化子的诱导，单个空穴(电子)极化子不会跃迁到相邻链上，(图 4.12)。但是当两个极化子对碰撞时，空穴极化子在界面被电子极化子诱导后就会跃迁过界面到第二条链，并和电子极化子复合成极化子激子。在基态简并的反式聚乙炔中，极化子激子不稳定，晶格位形显示它将进一步解离成带相反电荷的一对孤子。而在基态非简并的体系中(图 4.13)，极化子激子比较稳定。

§ 4.5.2 中等强度电场情况 ($0.1mV/\text{\AA} < E_0 \leq 1.2mV/\text{\AA}$)

图 4.14 显示的是中等强度的电场(例如 $E_0 = 0.5mV/\text{\AA}$) 情况，我们发现在小的界面耦合强度((图 4.14a) $t_h = 0.1eV$; (图 4.14b) $t_h = 1.0eV$) 时，极化子对的非弹性散射情况与弱电场的情况基本一样，即极化子对在链端振荡，界面耦合强度 $t_h = 0.1eV$ 比较小时，电荷也不会发生太大的变化；随着界面耦合强度 t_h 的增加(例如 $1.0eV$)，会有部分正负电荷复合，局域在缺陷中的电荷数量逐渐减小。和图 4.2b 研究的一条聚合物链中极化子对的碰撞相比，在耦合界面碰撞后缺陷中的电荷符号没变，这是因为虽然电场强度增加，但是界面耦合强度与一条链上的耦合强度相比还是很弱，这样这两个极化子不可能靠得很近，因而它们的波函数有较小的交叠。

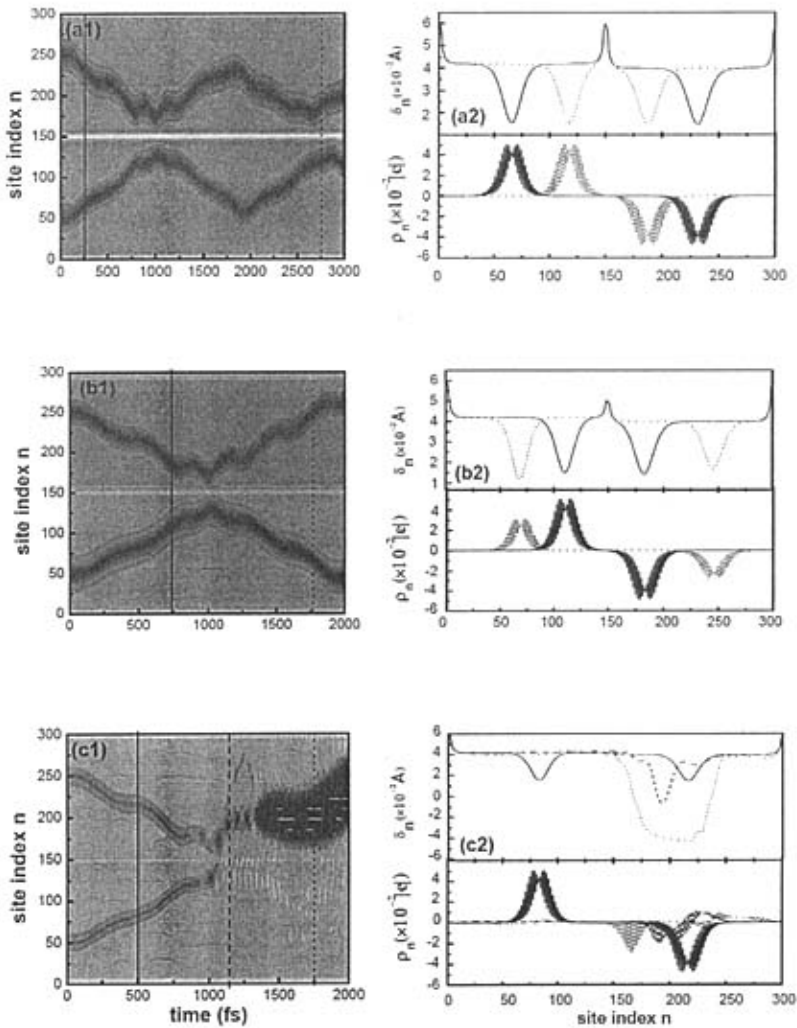


图 4.11 弱电场 ($E_0 = 0.1 \text{ mV/\AA}$) 和不同耦合强度下, 基态简并体系的耦合界面中正负极化子对的非弹性散射过程。左边一列是交替晶格序参量 δ_n 随时间的演化过程。右边一列是在左图所示时刻的晶格位形和净电荷分布图。(a) $t_h = 0.1 \text{ eV}$; (b) $t_h = 1.5 \text{ eV}$; (c) $t_h = 2.0 \text{ eV}$ 。

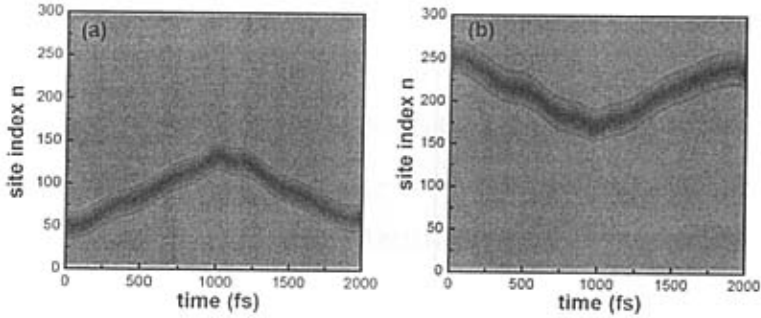


图 4.12 弱电场 ($E_0 = 0.1 \text{ mV/\AA}$) 强耦合强度 ($t_h = 2.0 \text{ eV}$) 下, 基态简并体系的耦合界

面中的单个正极化子 (a) 和负极化子 (b) 的交替晶格序参量 δ_n 随时间的演化过程。

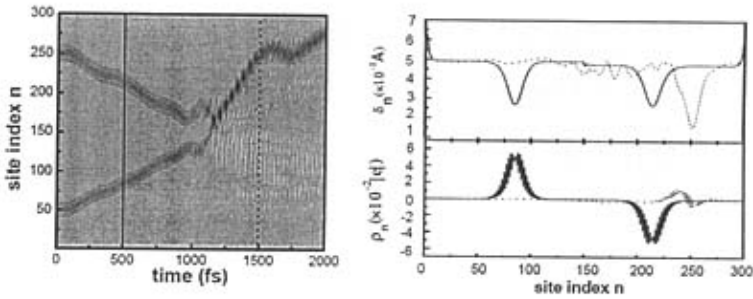


图 4.13 弱电场 ($E_0 = 0.1 \text{ mV/\AA}$) 强耦合强度 ($t_h = 2.0 \text{ eV}$) 下, 在基态非简并

($t_e = 0.05 \text{ eV}$) 的耦合界面体系中正负极化子对的非弹性散射过程。左边一列是交替晶格序参

量 δ_n 随时间的演化过程。右边一列是在左图所示时刻的晶格位形和净电荷分布图。

由于符号没变, 这样的两个粒子在电场的作用下不可能分开很远, 它们将在电场力的作用下再一次靠近, 在链端振荡。

继续增加界面耦合强度 t_h 到 $\geq 1.5 \text{ eV}$ (图 4.14c), 发现碰撞后, 情况发生了改变, 随着中强度电场的加入, 极化子在大约 75fs 开始运动, 在大约 350fs 处碰撞后, 发生了有趣的现象, 从晶格位形图可以看出, 碰撞后将在第二条链上形成自陷的极化子激子和少量空穴极化子的混合态, 而另一条链上恢复为二聚化状态, 并出现了一些

散射的声子和准自由的电子。在前面我们曾研究了单个极化子在耦合界面的动力学性质,在这种结构($\lambda_1 = 0.209, \lambda_2 = 0.204, E_{g1} > E_{g2}$, 空穴极化子处于 E_{g1} 的聚合物链, 而电子极化子处于 E_{g2} 的聚合物链)中, 即使没有电子极化子在界面处诱导, 空穴极化子也可以跃迁到第二条链上, 而电子极化子在界面的势垒作用下不会跃迁到第一条链上去。所以在强的界面耦合作用和中强度电场的作用下的碰撞, 只有很少的电子被诱导到第一条链, 成为自由电子, 这条链呈现二聚化状态。而跃迁到第二条链上的空穴极化子和剩余的电子极化子形成极化子激子和空穴极化子的混合态。在基态简并的反式聚乙炔中, 电荷密度的出现了两个峰, 这表明空穴极化子在演化成了孤子-反孤子对。

生成粒子的电子特征也可以反映在系统的本征能级的占据数上。对应两个晶格缺陷, 在能隙中存在 4 条局域电子态, 我们用 $\varepsilon_l^d(\varepsilon_r^d)$ 表示对应左侧(右侧)缺陷的较低的局域能级, 同时用 $\varepsilon_l^u(\varepsilon_r^u)$ 表示对应左侧(右侧)缺陷的较高的局域能级。在初始时刻, 对于分布函数, 见图 4.15, 在价带, 除了 ε_l^d 单占据外, 其它能级都是双占据的, 同时, 在导带, 只有 ε_r^u 是单占据的, 其余能级是全空的。这和我们的初始条件是一致的, 即链的左边是一个空穴极化子, 右边是一个电子极化子。在两个极化子发生碰撞前, 占据数基本上不随时间变化。但碰撞后, 不同的界面耦合会发生不同的情况 (a) 当耦合比较弱时, 碰撞前后各个局域能级的占有数基本保持不变, 这和我们看到的晶格和电荷密度随时间的演化行为(图 4.14b)是一致的。(b) 当界面耦合强度增加到 1.0eV 时, 碰撞后的电荷占据会发生变化, 在碰撞过程中, 能级 ε_l^d 和 ε_r^u 上的占据数减小, 同时, 能级 ε_l^u 和 ε_r^d 上的占据数增加, 但是碰撞前后都是 $\varepsilon_l^u > \varepsilon_l^d, \varepsilon_r^u > \varepsilon_r^d$ 情况, 这说明碰撞后缺陷中的电荷符号没有改变, 电子极化子和空穴极化子只有复合没有转移。当两个晶格缺陷完全分开后, 这些能级上的占据数再一次地保持常数不变(在 ε_l^d 上 ~1.2, ε_r^d 上 ~1.8), 在 ε_l^u 上 ~0.1, 在 ε_r^u 上 ~0.9)。

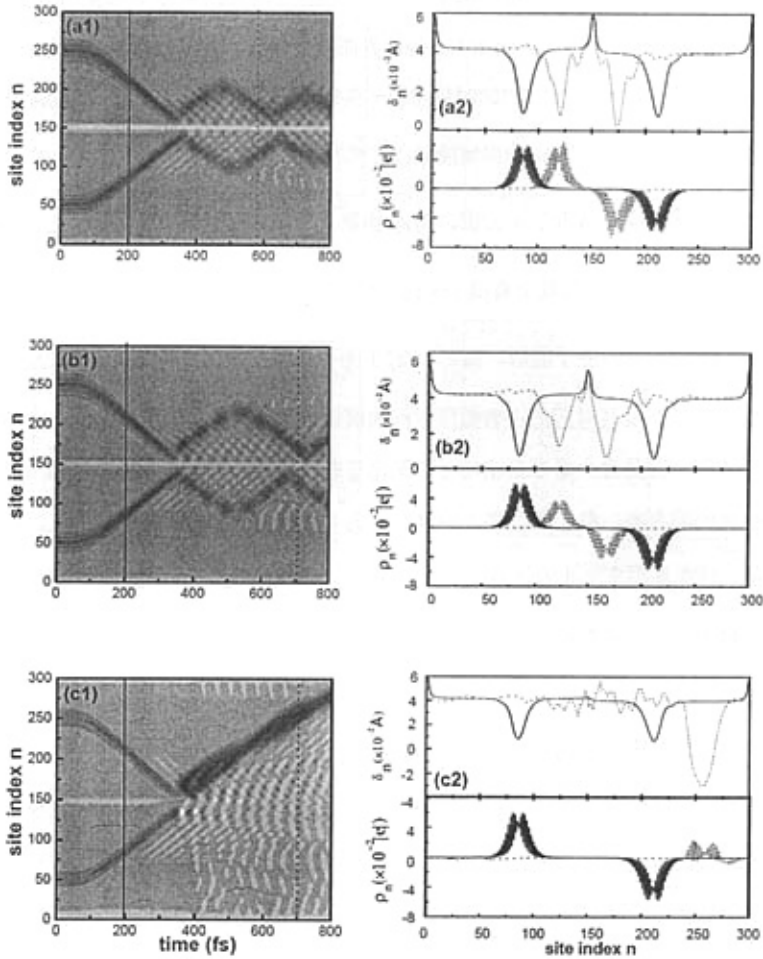


图 4.14 中强度电场 ($E_0 = 0.5\text{mV/\AA}$) 不同耦合强度下, 基态简并体系的耦合界面中正负极化子对的非弹性散射过程。左边一列是交替晶格序参量 δ_n 随时间的演化过程。右边一列是在左图所示时刻的晶格位形和净电荷分布图。(a) $t_h = 0.1\text{eV}$; (b) $t_h = 1.0\text{eV}$; (c) $t_h = 2.0\text{eV}$ 。

这表明,碰撞后产生的两个准粒子是相互独立的,并且它们是极化子和激子的混合态。显然,在碰撞后的晶格缺陷中残存的电荷越多,极化子的分量越大,相应地,激子的分量越小。(c)从图 4.15c 强的界面耦合作用下禁带中局域能级电子占有数随时间的演化可以看出,初始时刻左边一条链是空穴极化子而右边一条链是电子极化子,当碰撞后,禁带中的局域能级占有数发生了变化,原来两条能级中的 ε_i^d 由原来的双占据变成了接近于单占据,而 ε_j^d 由原来的单占据变成了双占据;而另外两条能级 $\varepsilon_i^u, \varepsilon_j^u$ 占据只是数量上有很小变化。从禁带中局域能级的变化可以看出, ε_i^d (ε_j^u) 变成两条更深度的激子能级,而 ε_j^d (ε_i^u) 更接近于价带顶(导带底)的能级,禁带中局域电子态及其对应的占有数随时间的演化都说明,原来的正负极化子对碰撞后变成了第一链是含少量准自由电子二聚化基态,而第二链是由大量激子和少量空穴极化子的混合态,激子的产率大约90%。占有数的变化和模拟位形的演化过程是吻合的。而在基态非简并的体系中(图 4.16, 简并破缺参数 $t_c = 0.05\text{eV}$),极化子激子比较稳定,不会解离成正负孤子对。

§ 4.5.3 强电场情况 ($E_0 > 1.2\text{mV/\AA}$)

在强电场的情况下(图 4.17),两个极化子能获得较大的动能,所以极化子振动幅度增大,但是在较强耦合情况下,极化子对的非弹性散射过程除了局域在缺陷中的电荷数量减小的比弱电场和中性电场的多外,符号也没变。而在强耦合作用(例如 $t_h = 2.0\text{eV}$)下,使得它们的波函数交叠充分,碰撞会引起很强的晶格振动,极化子解体,电荷不再局域在规则的晶格自陷结构中,而是自由的电子和空穴。

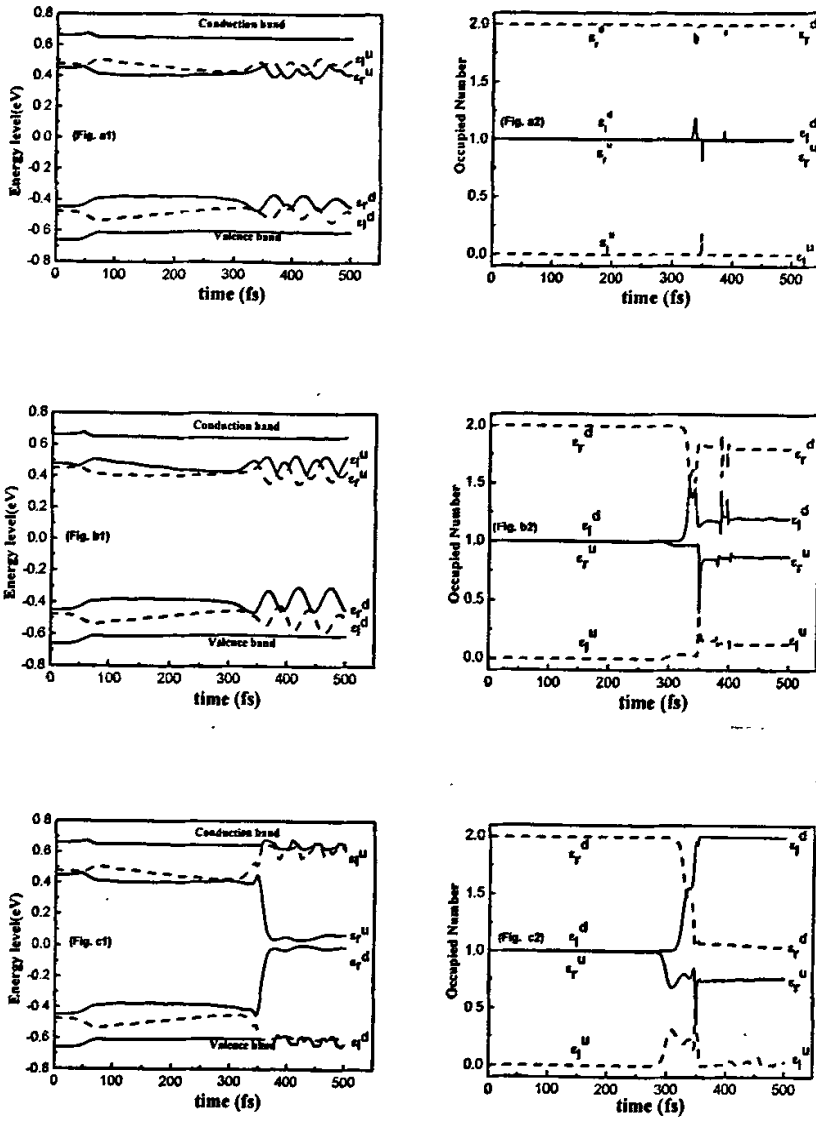


图 4.15 中强度 ($0.5 \text{ mV/\text{Å}}$) 电场不同的界面耦合强度下, 正负极化子对的非弹性散射过程中禁带中的局域电子态及其对应的占据数随时间的演化。

(a) $t_h = 0.1 \text{ eV}$; (b) $t_h = 1.0 \text{ eV}$; (c) $t_h = 2.0 \text{ eV}$.

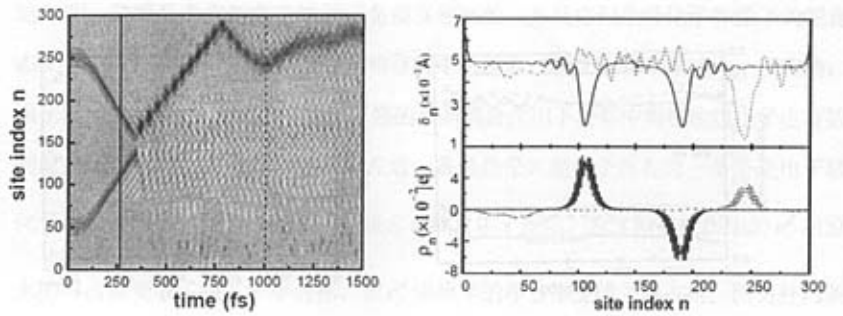


图 4.16 中强度电场 (0.5 mV/\AA) 强耦合强度 ($t_h = 2.0\text{eV}$) 下, 在基态非简并 ($t_e = 0.05\text{eV}$) 的耦合界面中正负极化子对的非弹性散射过程。左边一列是交替晶格序参量 δ_n 随时间的演化过程。右边一列是在左图所示时刻的晶格位形和净电荷分布图。

§ 4.5.4 界面势垒 Δ_e 对聚合物界面中极化子对的非弹性散射影响

前面我们研究了某一特定耦合界面材料中 ($\lambda_1 = 0.209, \lambda_2 = 0.204$, $\Delta_e = 0.04\text{eV}$) 极化子对在界面的非弹性散射性质, 现在研究不同材料的失配性, 即势垒 Δ_e 对耦合聚合物界面体系中极化子对非弹性散射的影响。

我们知道, 随着无量纲的参数 $\lambda \equiv 2\alpha^2 / \pi K t_0$ 的变化, 两条链的能级结构发生变化, 随着 λ 增加, 能隙 E_g 增加。也就是说, 两种材料 λ 不同, $\Delta_e = E_{c1} - E_{c2} = (E_{g1} - E_{g2})/2$ 不同。例如, 当 $\lambda_2 = 0.204$ 时, 随着 λ_1 由 0.205 增加到 0.220, Δ_e 由 0.01eV 相应地增加到 0.12eV。 Δ_e 的值越大, 两条链的能级失配性越强。以相同的电场 (例如 $E_0 = 0.5 \text{ mV/\AA}$) 和相同的界面耦合 (例如 $t_h = 2.0\text{eV}$) 作用为例, 我们来研究势垒 Δ_e 对耦合聚合物界面体系中极化子对非弹性散射的影响。图 4.18 的结果表明: (1) 如果势垒 Δ_e 很小 ($\Delta_e \leq 0.02\text{eV}$), 两个极化子达到界面附近碰

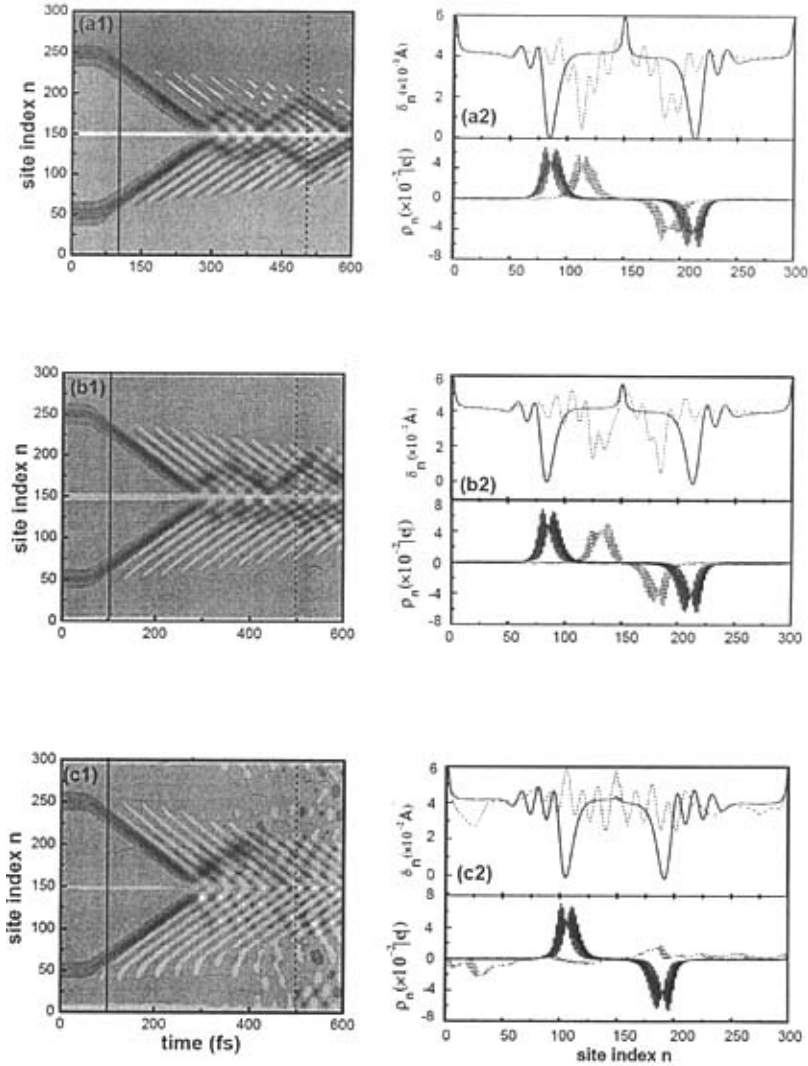


图 4.17 强电场 ($2.0\text{mV}/\text{\AA}$) 不同耦合强度下, 耦合界面中正负极化子对的非弹性散射过程。左边一列是交替晶格序参量 δ_n 随时间的演化过程。右边一列是在左图所示时刻的晶格位形和净电荷分布图。(a) $t_h = 0.1\text{eV}$; (b) $t_h = 1.0\text{eV}$; (c) $t_h = 2.0\text{eV}$ 。

撞后，然后弹开，向相反方向运动，并且与碰撞前的运动有所不同，极化子缺陷的深度呈现一个的周期性振荡。对于电荷的变化，研究发现，碰撞后局域在两个缺陷中的电荷不仅数量减少了，而且符号也改变了，每个准粒子都是极化子和激子的混合态，而且第二条链激子的产率大。这是因为，此时的极化子对在碰撞前具有较大的速度，即动能，因此这两个极化子在碰撞时能够达到一个较小的距离，也就是说，它们的波函数可以有较大的交叠，有利于实现电荷的转移，势垒的作用使得空穴转移的要比电子转移的多。由于局域在两个缺陷中的电荷改变了符号，因此，在电场的作用下，它们可以分开的越来越远。研究发现，随着 Δ_e 增加，激子产率随之增加（图 4.19）。

(2) 当势垒增加到 ($0.02 < \Delta_e \leq 0.05\text{eV}$) 时，随着电场的加入，极化子对在界面附近处碰撞后，发生了有趣的现象，从晶格位形图可以看出，碰撞后将在第二条链上形成大量自陷的极化子激子和少量空穴极化子的混合态，而另一条链上恢复为二聚化状态，并出现了一些很少的散射声子和准自由的电子，而且激子的产率也是随着势垒的增加而增加。这两种情况下激子产率增加的原因是随着势垒的增加， ε_1^d 与 ε_2^d 及 ε_1^a 与 ε_2^a 能级差越来越大， ε_2^a 上电子越迁到 ε_1^a 几率减少；相反， ε_2^d 上电子越迁到 ε_1^d 几率增加，所以激子产率增加。当 ε_2^d 上电子越迁到 ε_1^d 上使得 ε_1^d 上接近于双占据，而 ε_2^d 接近于单占据时，这时就会在第二条链上形成大量的自陷的极化子激子，此时激子产率最大。

(3) 当继续增加势垒 ($\Delta_e > 0.05\text{eV}$)，碰撞后激子产率反而随着势垒的增加而减小。激子产率减小的原因是随着势垒的增加， ε_1^d 越来越接近于 ε_2^{mp} （第二条链的价带顶的能级），这时，不但 ε_2^d 上的电子可以跃迁到 ε_1^d 上，而且 ε_2^{mp} 也可以跃迁到 ε_1^d ，使得 ε_1^d 单占据的几率减小，所以激子产率降低。

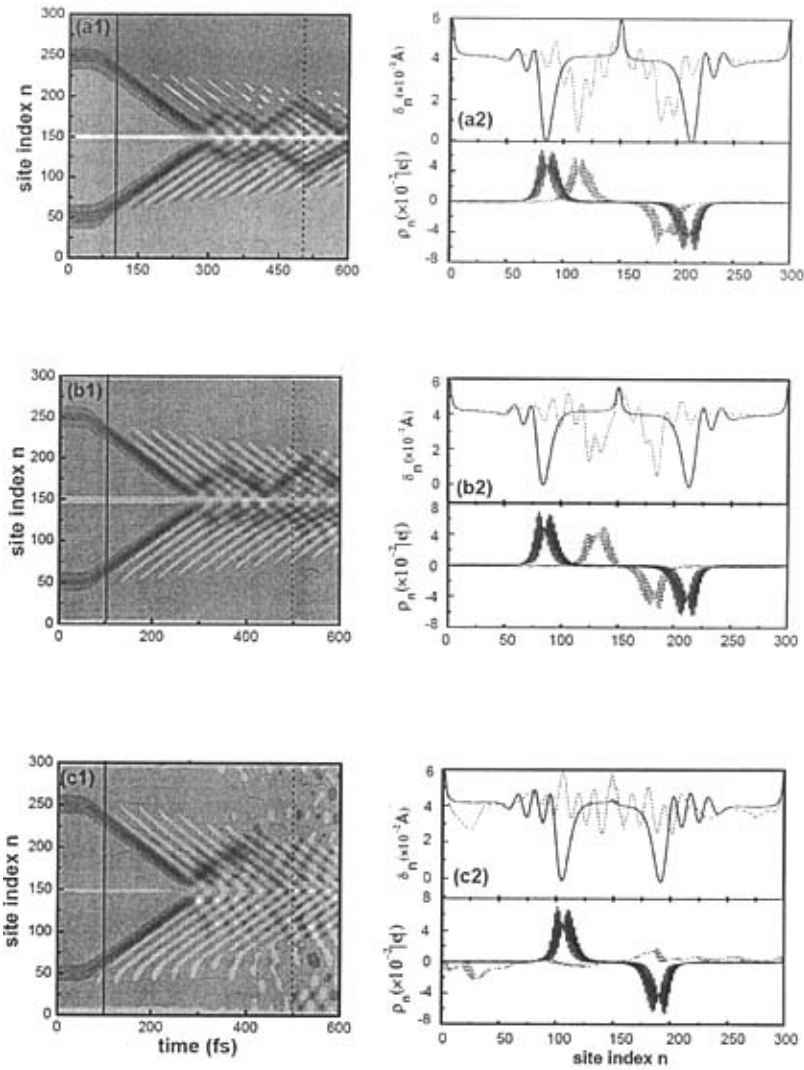
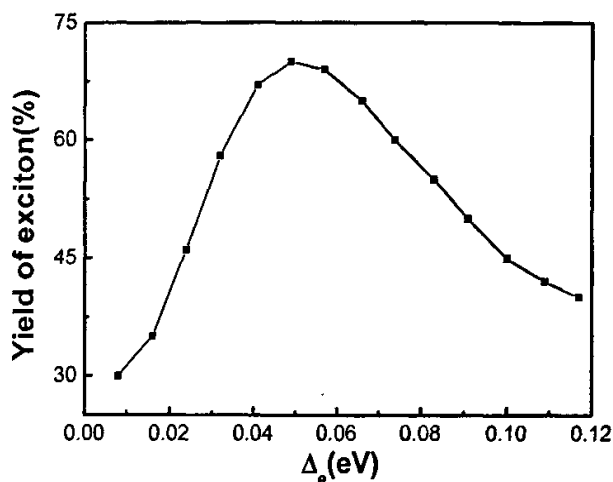


图 4.18 中强度电场 ($E_0 = 0.5\text{mV/\AA}$) 和相同耦合强度下 ($t_b = 2.0\text{eV}$), 基态简并的不同耦合材料中正负极化子对的非弹性散射过程。左边一列是交替晶格序参量随时间的演化过程。右边一列是在左图所示时刻的晶格位形和净电荷分布图。

(a) $\Delta_c = 0.01\text{eV}$, (b) $\Delta_c = 0.04\text{eV}$, (c) $\Delta_c = 0.08\text{eV}$

图 4.19 激子产率随势垒 Δ_0 的变化

§ 4.6 小结

基于一维紧束缚 SSH 模型, 采用非绝热分子动力学方法, 研究了不同的聚合物结构中正负极化子对非弹性散射的动力学性质, 发现它们的散射过程在不同的电场强度下, 对于电荷和晶格缺陷也是不同的, 并且依赖于链间(界面)耦合强度。

1. 聚合物单链上极化子对的非弹性散射对电场强度的依赖关系表明:

(1) 在弱场(小于 0.1 mV/\AA)时, 电荷由于量子隧穿相互抵消, 但不改变符号, 极化子晶格碰撞后带着剩余的电荷返回, 但是它们不能分得很远, 在电场作用下, 可进行第二次碰撞, 结合成一个整体, 然后又分成一对中性的孤子对。

(2) 在中等强度的电场下($0.1 \text{ mV/\AA} < E_0 \leq 1.2 \text{ mV/\AA}$), 两个极化子晶格碰撞后分开, 但是它们分别带着与入射时相反符号的电荷。这时它们是极化子和激子的混合体。

(3) 在强场时(大于 $E_0 > 1.2 \text{ mV/\AA}$), 依赖于初始条件和基态的简并性, 两个极化子晶格可能合成一个整体, 然后解离为一对荷电的孤子对; 也可能形成许多弱局域的晶格振动, 电荷分布在这些浅的局域态中。

2. 在不同的电场强度下, 聚合物界面中极化子对的非弹性散射对界面耦合强度的依赖关系表明:

在弱场($\leq 0.1 \text{ mV/\AA}$)时, 如果界面耦合强度较小(例如 $t_h = 0.1 \text{ eV}$), 局域在两个极化子中的电荷基本不变, 也不改变符号, 极化子晶格碰撞后带着原来的电荷返回。随着耦合强度的增加, 电子的波函数交叠程度增加, 局域在两个极化子中的电荷逐渐减少, 但也不改变符号, 极化子晶格碰撞后带着剩余的电荷返回, 它们是极化子和激子的混合体。当界面耦合强度继续增加到 $t_h \geq 1.88 \text{ eV}$ (例如 $t_h = 2.0 \text{ eV}$)时, 将在一条链上形成极化子激子和少量空穴极化子的混合态, 极化子激子并演化成一对孤子和反孤子对, 而另一条链恢复为含少量准自由电子的二聚化状态。在中强度电场(例如 0.5 mV/\AA)时, 和弱电场的演化情况一样。当界面耦合强度到 $t_h \geq 1.5 \text{ eV}$ 就会出现在一条链上形成极化子激子和少量空穴极化子的混合态, 而另一条链恢复为含少量准自由电子的二聚化状态。在强电场(例如 2.0 mV/\AA)且大的耦合强度 $t_h = 2.0 \text{ eV}$ 时, 就会发现两个极化子晶格碰撞后分别带着与入射时相反符号的电荷分开, 但是极化子解体, 电荷不再局域在晶格缺陷中, 而是准自由的电子和空穴。由此可见, 在耦合界面体系中, 耦合强度对正负极化子对复合成极化子激子的起着关键作用。不同耦合界面材料中极化子对在界面的非弹性散射性质表明, 界面势垒 Δ_i 也是影响激子产率的一个重要因素。

参考文献:

- [1] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, et al., *Nature* **347**, 539(1990).
- [2] D. Braun, A. J. Heeger, *Thin Solid Films* **216**, 96(1992).
- [3] N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, et al., *Nature* **365**, 628(1993).
- [4] N. C. Greenham, J. Shinar, J. Partee, P. A. Lane, et al., *Phys. Rev. B* **53**, (13528), 1996.
- [5] M. W. Wu and E. M. Conwell, *Condmat* **28**, 970709, (1997)
- [6] T. Tsutui, M. J. Yang, M. Yahiro, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 1502(1999).
- [7] M. T. Bemiu, M. Inbasekaran, J. O'Brien, et al., *Adv. Mater.* **12**, 1737(2000).
- [8] R. Kersting, U. Lemmer, R. F. Mahrt, et al., *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3820(1993).
- [9] M. Granstrom and O. Inganäs, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 147(1996).
- [10] G. Gu, Z. Shen, P. E. Burrows, et al., *Adv. Mater.* **9**, 725(1997).
- [11] J. Kalinowski, P. DiMarco, M. Cocchi, et al., *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2317(1996).
- [12] T. Mori, K. Obata, K. Imaizumi, et al., *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3309(1996).
- [13] M. Yoshida, A. Fuji, Y. Ohmori, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 397(1996).
- [14] M. Hamaguchi, A. Fuji, Y. Ohmori, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 1462(1996).
- [15] J. E. Malinsky, W. Li, H. Chou, et al., *SPIE* **3281**, 148(1998).
- [16] M. C. J. M. Vissenberg and M. J. M. de Jong *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4820(1996).
- [17] F. L. Zhang, Y. S. Wang, X. H. Yang, et al., *J. Luminescence* **87**, 1149, (2000).
- [18] N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, et al., *Nature* **365**, 628 (1993).
- [19] A. C. Morteani, A. S. Dhoot, J. S. Kim, et al., *Adv. Mater.* **15**, 1708 (2003)
- [20] Y. Cao, A. J. Heeger, et al, *Nature* **397**, 414 (1999).
- [21] P. K. H. Ho, D. S. Thomas, R. H. Friend, et al., *Science* **285**, 233(1999).
- [22] A. C. Morteani, A. S. Dhoot, J. S. Kin, et al., *Adv. Mater.* **15**, 1708(2003).
- [23] Z. Shuai, et al., *Phys. Rev. Lett.* **84**, 131 (2000).
- [24] A. Ye, Z. Shuai, and J. L. Bredas, *Phys. Rev. B* **65**, 5208 (2002).
- [25] M. Wohlgenannt, et al, *Nature* **409**, 494 (2001).

- [26] K. Tandon, S. Ramasesha, S. Mazumdar, Phys. Rev. B, (in press).
- [27] M. N. Kobrak, E. R. Bittner, Phys. Rev. B **62**, 11473 (2000).
- [28] S. Karabunarliev, E. R. Bittner, arXiv:cond-mat/0206015, (2002).
- [29] D. Braun and A. J. Heeger, Appl. Phys. Lett. **59**, 878(1991).
- [30] A.R. Brown, N.C. Greeham, J.H. Burroughes, et al., Chem. Phys. Lett. **200**, 46(1992).
- [31] R.N.Marks, D.D. C. Bradley, R. W. Jackson, et al., Synthetic Metals **55**, 4128(1993).
- [32] S. Karg, W. Riess, V. Dyakanov, et al., Synthetic Metals **54**,427(1993).
- [33] I. D. Parker, J. Appl. Phys. **75**, 1656(1994).
- [34] A. R. Brown, J. H. Burroughes, N. Greeham, et al., Appl. Phys. Lett. **61**, 2793(1992).
- [35] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, et al., Phys. Rev. Lett. **39**, 1098 (1977).
- [36] S. A. Brazovkii and N. N. Kirova, Sov. Phys. JETP Lett. **33.4**(1981).
- [37] W. P. Su, J.R. Schrieffer, and A. J. Heeger, Phys. Rev. Lett. **42**, 1698 (1979);
Phys. Rev. B **22**, 2099 (1980) .
- [39] H. Takayama, Y. R. Lin-Liu and K. Maki, Phys. Rev. B **21**, 2388 (1980).
- [39] S. R. Phillpot, A. R. Bishop and B. Holovitz, Phys. Rev. B. **40**, 1839(1989).
- [40] A. R. Bishop et al., Phys. Rev. Lett. **452**, 671 (1984).
- [41] M. Kuwabara, Y. Ono and A. Terai, J. Phys. Soc. Jpn. **61**, 2412(1992).
- [42] M. Kuwabara, Y. Ono and A. Terai, J. Phys. Soc. Jpn. **60**, 1286(1991).
- [43] Y. Ono, M. Kuwabara and A. Terai, J. Phys. Soc. Jpn. **60**, 3120 (1991).
- [44] S. V. Rakhmanova and E. M. Conwell, Appl. Phys. Lett. **75**, 1518 (1999).
- [45] S. V. Rakhmanova and E.M. Conwell, Synthetic Metals **110**, 37 (2000).
- [46] J. A. Blackman and M. K. Sabra, Phys. Rev. B **47**, 15437(1993).
- [47] Å. Johansson and S. Stafström, Phys. Rev. Lett. **86**, 3602(2001).
- [48] Å. Johansson and S. Stafström, Phys. Rev. B **66**, 085208(2002).
- [49] C. Q. Wu, Y. Qiu, Z. An and K. Nasu, Phys. Rev. B **68**, 125416(2003).
- [50] Y. H. Yan, Z. An and C. Q. Wu, Euro. Phys. J. B **48**, 5017(2005).

- [51] Z. An, C. Q. Wu and X. Sun Phys. Rev. Lett. **93**, 216407 (2004).
- [52] R. W. Brankin, I. Gladwell and L. F. Shampine, RKSUITE: Software for ODE IVPS
(www.netlib.org).
- [53] A. J. Heeger, S. Kelvison, J. R. Schrieffer and W. P. Su, Rev. Mod. Phys. **60**, 781 (1988).
- [54] D. K. Campbell and A. R. Bishop, Phys. Rev. B **24**, 4859 (1981).
- [55] Z. An and C. Q. Wu, Euro. Phys. J. B **42**, 467(2004).
- [56] P. Su and Schrieffer, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **77**, 5626 (1980).
- [57] D. Baeriswyl and K. Maki, Phys. Rev. B **38**, 8135(1988).

第五章 电子相互作用对聚合物中极化子性质的影响

§ 5.1 引言

有机材料发光需要在外加电场下在有机层注入电子或空穴, 由于电子-晶格相互作用, 电荷注入后的聚合物产生多种非线性元激发如孤子和极化子等^[1]。基于紧束缚的 SSH 模型^[2,3]和它的扩展模型^[4]的晶格弛豫动力学方法已经广泛的用来模拟聚合物中各种非线性元激发的动力学过程^[5-14]。Ono 等人系统地研究了反式聚乙炔中荷电孤子的动力学, 包括由于孤子运动引起的能量、孤子宽度和电荷分布变化^[8-10]。他们发现孤子在运动过程中保持它们的形状, 而且得到孤子的最大速度为 $2.7v_s$ (v_s 是声速)。Conwell 等人研究了单链上极化子的运动, 并发现在强场下极化子将解体为自由运动的电荷和振动的晶格^[11,12]。2001 年 Johansson 和 Stafström^[13]等人在非绝热近似下给出了基态简并聚乙炔链中极化子运动的最大速度是 $v_{\max} \approx 4v_s$, 同时他们进一步探讨了链间耦合对极化子运动速度的影响, 发现极化子能从一条链迁移到另一条链上, 而且这样的迁移依赖于电场强度。2004 年 Johansson 和 Stafström^[14]等人在非绝热近似下给出了基态简并聚乙炔链中极化子运动的稳定速度随电场的变化关系, 结果表明, 当电场小于临界电场 $E_c = 0.14 \text{ mV/\AA}$ 时, 极化子的稳定速度小于声速 v_s , 在电场临界值有一突变, 当电场大于临界值时, 极化子的稳定速度突变到大约 3 倍的声速。因此, 包含了电-声相互作用的 SSH 模型无论是在描述聚合物中元激发的静态电子结构方面, 还是描述它们的动力学性质上都已取得了很大成功。

然而在 SSH 模型中, 没有考虑电子-电子相互作用。导电聚合物中的电子-电子相互作用与电声相互作用一样也起着十分重要的作用。因此, 电子-电子相互作用对聚合物中极化子性质有何影响, 特别是对极化子动力学特性有什么影响, 成了一个需要解决的物理问题。但是考虑了电子-电子相互作用后, 整个体系变成复杂的量子多体问题, 很难对它们精确求解。为了使问题简化, 我们将在 SSH 模型的基础上, 采用 (扩展的) Hubbard 来描述电子-电子相互作用。(扩展的) Hubbard 是

凝聚态物理中一个经典模型，它仅仅考虑了同一格点和相邻格点间的电子-电子相互作用，模型简单，易于计算，而且该模型在凝聚态物理中取得了很大成功，尤其对研究孤子和极化子的静态性质研究^[16-23]。

采用 Hubbard 模型和扩展的 Hubbard 模型，人们采用不同的方法研究了聚合物中的电子结构性质，Soos 和 Ramsesla^[16]用含 Hubbard 的电子-电子相互作用理论对几个原子的 polyenes 的基态和低激发态进行了准确的研究。Hirsch 和 Grabowski^[17]采用量子蒙特卡罗 (QMC) 方法发现，电子相互作用使得孤子的产生能减小，因而孤子的激发态更容易形成。一些研究者还研究了电子相互作用对光生孤子态的静态性质^[18]、窄带结构中极化子的电导率^[19]能量^[20]的影响，以及电子相互作用下的聚合物二聚化、激发态的局域自旋、电荷密度和光谱吸收等^[21-23]性质，取得了较好的结果。

基于忽略电-声相互作用的 $T-U$ Hubbard 模型，人们还对量子相变进行了研究^[24-36]，用 Bethe ansatz 方法^[24]可以求有限和无限格点的解析解。强相互作用和弱相互作用理论预测了对于所有的 U ，电荷密度波 (CDW) 和自旋密度波 (SDW) 的量子相变发生在 $U=0$ 点^[25]。对于排斥相互作用 ($U, V > 0$)，研究发现，当 V/U 趋于较大值时，体系处于电荷密度波 (CDW) 相，而当 V/U 趋于较小值时，体系处于自旋密度波 (SDW) 相^[26,27]，弱相互作用的 density-matrix-renormalization-group (DMRG)、Variational Cluster Perturbation Theory (V-CPT)、Novel Functional Renormalization Group (FRG) 以及 Hartree-Fock 近似变分方法发现相变发生在 $U \approx 2V$ 区域附近^[28-33]。

然而，即使采用简单的扩展 Hubbard 模型，求解也相当困难，特别是多体动力学问题。因此，我们在研究电子-电子相互作用对极化子动力学性质的影响时，采用平均场近似，用非限制的 Hartree-Fock (UHF) 近似变分方法求解动力学演化方程。UHF 也是人们经常采用的一种方法，得到了许多有意义的结果^[37-44]。Sun 等人^[42]利用 UHF 近似变分方法和含电子-电子相互作用的 EHM 模型研究了激子的光致反向极化。Pinheiro 等^[43]采用 SSH 模型和扩展的 Hubbard 模型，在 UHF 平均场近似下，研究了一个掺杂的共轭聚合物链中荷电极化子和双极化子的动力学性质。Lima 等人^[44]还研究了呼吸子对双极化子的影响。

基于一维紧束缚 SSH 模型和扩展的 Hubbard 模型^[45,46], 本章采用非绝热分子动力学方法^[47, 48], 在非限制性 Hartree-Fock(UHF)平均场近似下, 研究了电子-电子相互作用对共轭聚合物链中荷电极化子性质的影响, 尤其是对运动特性的影响, 解释了相变与稳定速度的关系。

§ 5.2 电子相互作用对极化子静态性质的影响

§ 5.2.1 电子相互作用对极化子位形的影响

为了研究电子相互作用对极化子不稳定性的影响, 我们首先研究电子相互作用对极化子静态位形的影响。研究发现, 电子-电子相互作用下, 极化子的位形比不加电子相互作用时更加局域 (图 5.1)。例如, 当电子-电子相互作用项 $U = 2.0\text{eV}, V = 1.0\text{eV}$ 时, 极化子的晶格位形变得比不计电子相互作用时略窄了 6~7 个格点、略深了 30%。电子-电子相互作用还使得二聚化 u 增强, 例如, 电子-电子相互作用使二聚化从 $U, V = 0$ 时的 $u = 0.040 \text{ \AA}$ 增加到 $U = 2.0\text{eV}, V = 1.0\text{eV}$ 时的 $u = 0.049 \text{ \AA}$ 。

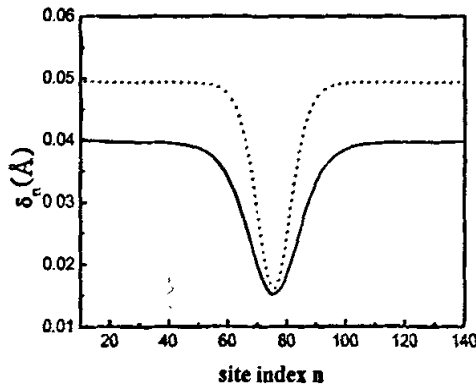


图 5.1 极化子的晶格位形 $U, V = 0$ (实线), $U = 2.0\text{eV}, V = 1.0\text{eV}$ (虚线);

§ 5.2.2 电子相互作用对极化子能级和局域能级电子波函数的影响

电子相互作用不但影响着极化子的静态位形结构，同样也会对极化子的能带结构和局域能级电子波函数产生影响。在没有考虑电子相互作用 ($U, V = 0$) 时，我们发现在能隙中极化子的局域能级是基态简并的(图 5.2a)。但考虑了 Hubbard 模型后, $U, V \neq 0$ ，能级简并性被破坏，电子能级不再呈对称结构，而是分裂成 E_p^{up}, E_p^{dw} 两个能级。图 5.2b 和图 5.2c 分别表示考虑电子相互作用后上自旋和下自旋的能级，例如，当 $U = 2.0\text{eV}, V = 1.0\text{eV}$ 时，原来简并的局域能级 $E_p = 0.70\text{eV}$ 分裂成自旋向上的能级 $E_p^{up} = 0.97\text{eV}$ 和自旋向下的能级 $E_p^{dw} = 1.15\text{eV}$ ，能隙由原来的 $E_{gap} = 1.74\text{eV}$ 变宽到 $E_{gap} = 2.54\text{eV}$ 。从极化子局域能级图上还可以看出极化子束缚能的变化，例如：当不考虑电子-电子相互作用时，极化子的束缚能 $E_b = 0.16\text{eV}$ ，当 $U = 2.0\text{eV}, V = 1.0\text{eV}$ 时， $E_b = 0.31\text{eV}$ 。随着极化子束缚能的增加，极化子变得更加稳定，一旦电子被束缚在晶格缺陷中，就很难脱离晶格缺陷，极化子的速度减小。

电子相互作用对极化子位形和束缚能的影响，同样反映在对局域能级的电子波函数的影响(图 5.3)上。电子相互作用使得极化子的位形变得更加局域，束缚能增加，所以局域在极化子晶格缺陷中的电子就变得比不考虑电子相互作用时更加局域。

电子相互作用对极化子位形、束缚能以及局域电子波函数的影响决定了对极化子速度的变化，极化子晶格位形越局域、束缚能越大，局域在晶格缺陷中的电子数越多，极化子的稳定速度就越小，它们之间的关系将在后面作详细的讨论。

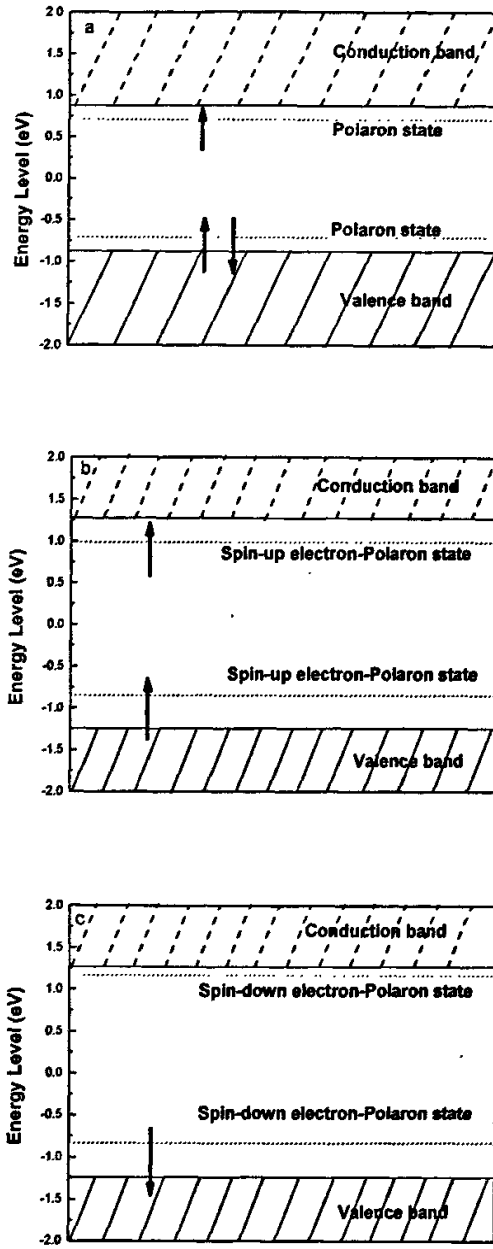


图 5.2 考虑电子-电子相互作用后极化子的电子能谱。

- (a) 简并的电子能谱 ($U, V = 0$) ; (b) 上自旋电子能谱 ($U = 2.0\text{eV}, V = 1.0\text{eV}$) ;
 (c) 下自旋电子能谱 ($U = 2.0\text{eV}, V = 1.0\text{eV}$) 。

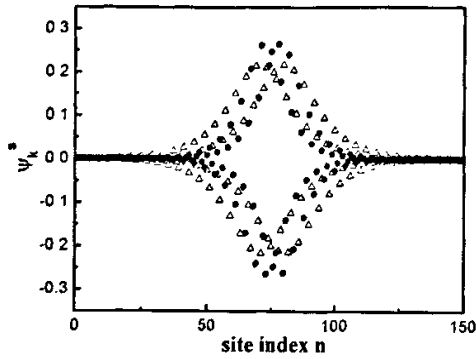


图 5.3 电子局域能级波函数 $U, V = 0$ (三角形), $U = 2.0\text{eV}, V = 1.0\text{eV}$ (圆点)。

§ 5.3 电子相互作用对极化子动力学性质的影响

§ 5.2 我们只是研究了某一特定电子-电子相互作用 ($U = 2.0\text{eV}, V = 1.0\text{eV}$) 对极化子静态晶格位形、能级结构和局域能级电子波函数等静态性质的影响, 这些研究只是为了说明电子-电子相互作用对极化子的静态性质产生了影响, 但是它们的影响有多大, 有什么规律, 在这一节我们将从极化子动力学性质方面对这些问题进行讨论。研究电子相互作用对极化子运动速度 v 的影响。

我们模拟了固定电场下基态非简并系统中极化子的动力学情况, 在链长为 300 的聚乙炔链中, 电场在前 75fs 内从 0 以高斯形式增长到 $2.0\text{mV}/\text{\AA}$, 然后保持常数。图 5.4 为声学模晶格畸变 (采用声学序参量 $z_n = u_{n+2} - u_n$)、光学模晶格畸变 (δ_n) 以及静电荷 (ρ_n) 随时间的演化关系。可以看出, 即使加入电子相互作用后, 声学模、光学模和电荷共同运动一段时间后, 声学模与电荷也会发生分离, 电荷完全脱离声学模而与光学模耦合在一起继续在电场的作用下运动, 这时极化子以超速度运动。

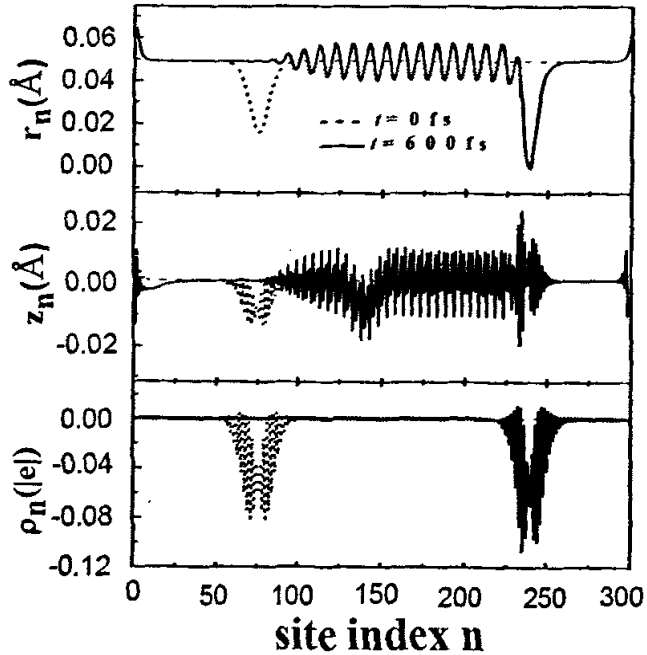


图 5.4 考虑电子相互作用后 ($U = 2.0\text{eV}, V = 1.0\text{eV}$), 电场作用下声学模晶格畸变 (z_n), 光学模晶格畸变 (δ_n) 以及静电荷 (ρ_n) 不同时刻演化关系

图 5.5 是系统运动到 4 个不同时刻的晶格位形 δ_n 和极化子电荷密度分布 ρ_n 。由图 5.5a 得到, 当不考虑电子相互作用 ($U, V = 0$) 时, 极化子的初始位形的中心在第 75 个格点处, 极化子在大约 75fs 开始运动, 其晶格畸变、局域能级上的电子分布都无畸变地在电场作用下平移, 到 80fs 极化子的中心畸变移动到第 85 个格点附近, 晶格的其余部分仍保持较好的二聚化。但是当 $t > 80\text{fs}$ 后, 极化子已经获得了较多的动能, 极化子继续向右移动。同时, 在极化子运动过程中, 在极化子后面诱导了新的晶格振荡, 产生一个振动的“尾巴”。300fs 时极化子的中心畸变运动到第 180 个格点附近。而在相同条件下, 考虑了电子相互作用 ($U = 2.0\text{eV}, V = 1.0\text{eV}$) 后, 极化子在大约 100fs 后才开始运动, 到 110fs 时运动到 86 格点附近, 到 300fs 时极化子的中心畸变才移动到第 145 个格点附近。这说明考虑电子相互作用后极化子的运动

速度减慢(图 5.5b)。从图中也可以发现考虑了电子-电子相互作用后,极化子后面的晶格振荡幅度也明显减少。这些仅定性地说明了电子-电子相互作用对极化子运动的影响。

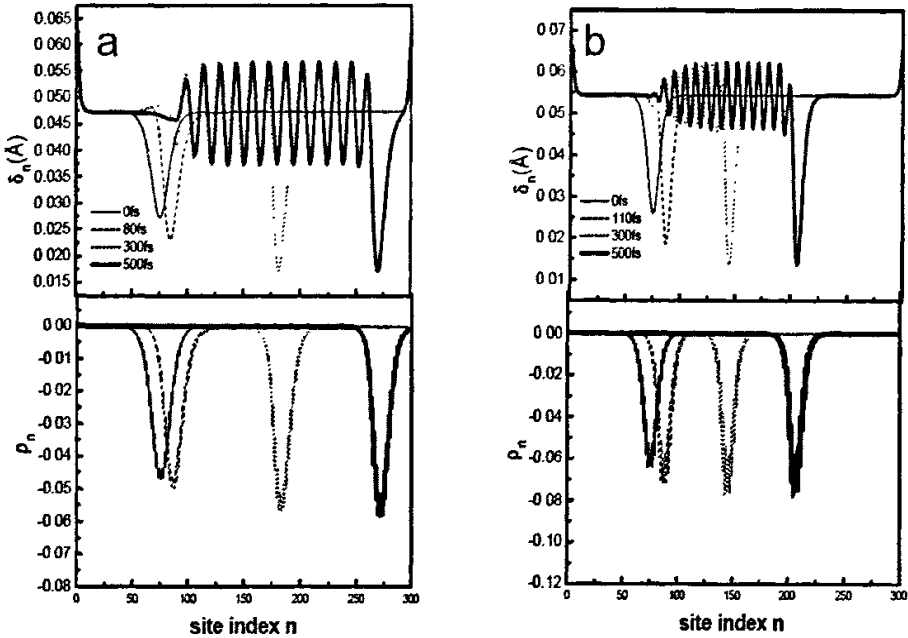


图 5.5 电场(2.0 mV/Å)下,极化子的晶格位形和电荷密度分布随时间的演化。

(a): $U, V = 0$; (b): $U = 2.0\text{eV}, V = 1.0\text{eV}$ 。

为了更量化地表征电子-电子相互作用对极化子运动速度的影响,我们模拟了几个不同电子-电子相互作用下,极化子的稳定速度与声子速度 v_s 的比值随时间的变化关系,在计算极化子的运动速度时,仍用电荷密度中心的局域性来定义,
$$V_t = \frac{x_c(t) - x_c(t - \delta t)}{\delta t}$$
(x_c 是电荷密度 $\rho_n(t)$ 的中心)^[10,11]。图 5.6 给出了极化子中心位置以及极化子运动速度与时间的变化关系,从图中可以看出,随着电场 $E_0 = 2.0\text{mV/Å}$ 的加入,极化子在大约75fs开始运动,然后在电场的作用下,极化子获得能量,开始加速,不同的电子相互作用产生有不同的加速过程,随着电子相互作用的增加,加速过程变的缓慢。随着时间的继续增加,极化子从电场获得足够的

能量，多余的电场能量被散射的晶格吸收，这时速度出现稳定值，然后极化子在这个稳定速度附近振荡（图中没有出现振荡的原因是我们采用的时间间隔，以便得到确定的稳定速度）。不同的电子相互作用下，极化子的稳定速度不同，电子相互作用越大，极化子的稳定速度越小。极化子的稳定速度决定于声子的运动速度参数 (K, M) 、简并破缺参数 t_e 和电声相互作用耦合参数 α 等。为了更好地研究电子相互作用对极化子稳定速度的影响，研究的重点将放在相同参数不同电子相互作用下进行。

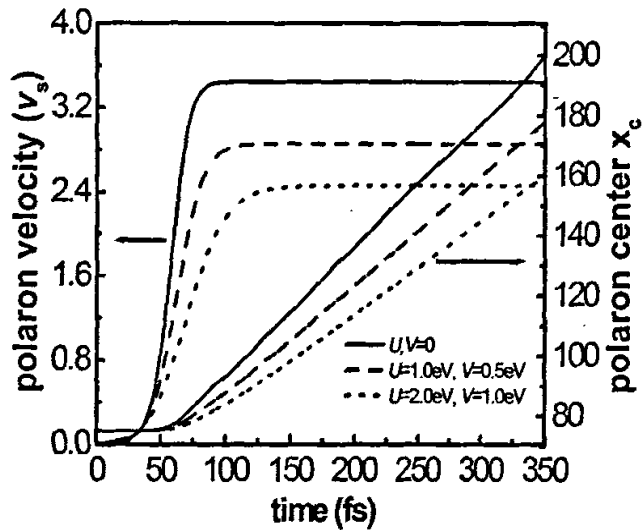


图 5.6 不同的电子相互作用下，极化子的稳定速度和极化子中心随时间的演化。

§ 5.3.1 Hubbard 模型中电子-电子相互作用对极化子动力学的影响

1 Hubbard 模型中电荷密度波 (CDW) 和自旋密度波 (SDW) 基态电荷分布

基于忽略电-声相互作用的 $T-U$ Hubbard 模型，用 Bethe ansatz 方法可以求有限和无限格点的解析解。强相互作用和弱相互作用理论预测了对于所有的 U ，CDW-SDW 量子相变发生在 $U=0$ 点。当 $U < 0$ 时，体系是 CDW 相，基态的电子分布是有 $N/2$ 格点上占有自旋相反的两个电子， U 是同一格点上电子之间的库仑

吸引力,它的作用使得电子分布如图 5.7(上)所示,这种分布是基态稳定的,当 $U > 0$ 时,体系是 SDW 相,基态的电子分布是每个格点上占有一个电子, U 是同一格点上电子之间的库仑排斥力,它的作用使得电子分布如图 5.7(下)所示,这种分布是基态稳定的^[49]。

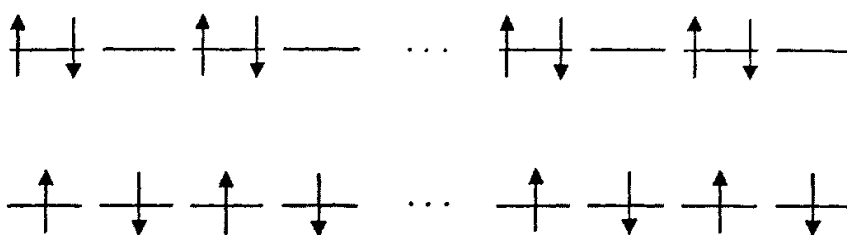


图 5.7 电荷密度波 (CDW) 基态电荷分布 (上); 自旋密度波 (SDW) 基态电荷分布 (下图)。

2 Hubbard 模型中 ($V = 0$) 极化子的稳定速度随 U 的变化关系

基于一维紧束缚 SSH 模型和 Hubbard 模型^[45,46],采用非绝热分子动力学方法^[10],在非限制性 Hartree-Fock(HF)平均场近似下,研究电子-电子相互作用对共轭聚合物链中荷电极化子的运动速度的影响。

从图 5.8 可以看出:(1) $U < 0$ 时,体系处于 CDW 相, U 是同一格点上电子-电子之间的库仑吸引力,随着 U 从 -4.5eV 增加到 0 ,电子之间吸引力减弱,双占据格点上的电子更容易跃迁到空态格点上,所以当基态外加一个电子形成极化子后,在电场作用下极化子的运动速度增加,当 $U = 0$ 时,稳定速度增加到最大值 $3.56v_f$ 。

(2)当 $U > 0$ 时,体系处于 SDW 相, U 是同一格点上电子-电子之间的库仑排斥力,随着 U 从 0 增加到 4.5eV ,电子之间排斥力增强,单占据格点上的电子更不容易跃迁到相邻格点上,所以当基态外加一个电子形成极化子后,在电场作用下,极化子的运动速度减慢,可见在 $U = 0$ 时,稳定速度最大。而且稳定速度随 U 的变化是关于 $U = 0$ 对称的。

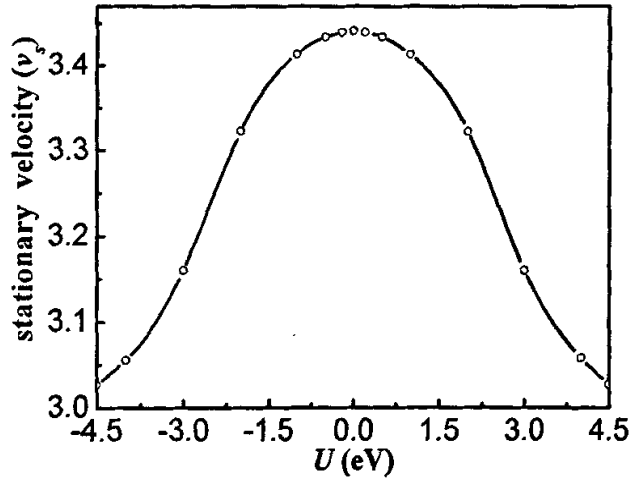


图 5.8 Hubbard 模型中, 极化子的稳定速度随同一格点电子-电子相互作用 U 的变化关系。

3 Hubbard 模型中 ($V = 0$) 极化子的交替晶格序参量 δ_n 随 U 的变化关系

不同电子-电子相互作用下极化子的位形变化同样可以解释稳定速度出现峰值的原因, 从图 5.9 可以看出 (1) $U < 0$ 时, 同一格点上电子-电子之间的库仑吸引力 U 从 -4.5eV 增加到 0, 极化子的宽度 (我们采用极化子半宽 γ) 逐渐增大, 这说明电子掺杂引起极化子的晶格缺陷较小, 极化子的局域性减弱, 缺陷的运动受到的阻力减小, 也可以说极化子的有效质量变小了, 所以极化子的速度稳定增大。当 $U = 0$ 时, 稳定速度增加到最大值 $3.56v_s$, 这时极化子的晶格局域程度最小, 极化子宽度 γ 最大。(2) 当 $U > 0$ 时, 同一格点上电子-电子之间的库仑排斥力 U 从 0 增加到 4.5eV , 极化子的宽度逐渐变小, 这说明电子掺杂引起极化子的晶格缺陷较大, 极化子的局域性增强, 缺陷的运动受到的阻力增加, 也可以说极化子的有效质量变大了, 所以极化子的速度稳定减小。而且极化子的晶格位形即交替晶格序参量 δ_n 和宽度 γ 随 U 的变化都是关于 $U = 0$ 对称的。这些结果也可以用极化子的束缚能随 U 变化来解释, 极化子的束缚能随着 $|U|$ 的增加而增加, 例如当 $U = 0$, 极化子的束缚能

$E_b = 0.209\text{eV}$; $|U| = 3.0\text{eV}$, 极化子的束缚能 $E_b = 0.237\text{eV}$; $|U| = 4.0\text{eV}$, 极化子的束缚能 $E_b = 0.306\text{eV}$ 。随着束缚能的增加, 极化子的有效质量增大, 稳定速度减小。

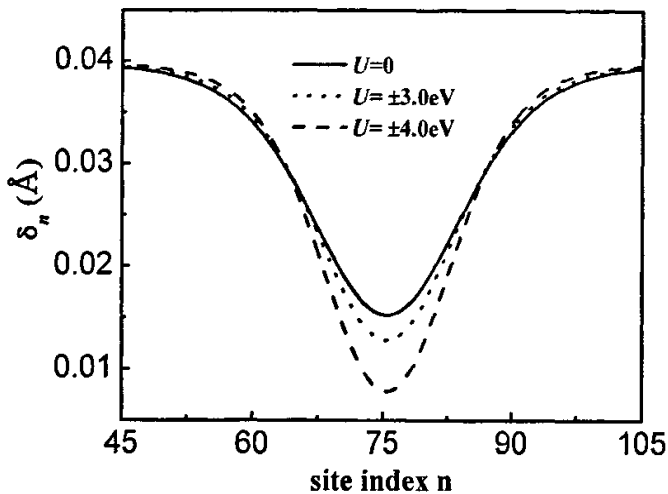


图 5.9 Hubbard 模型中极化子的交替晶格序参量 δ_n 随电子相互作用 U 的变化关系。

图 5.10 给出了在 Hubbard 模型下, 不同的 U 引起的极化子的稳定速度随极化子宽度 γ 和束缚能的变化关系, 从图 5.10 中可以看出极化子的稳定速度随着 γ 的增加而增加, 随着束缚能的增加而减小。这说明同一个格点上的电子相互作用 U 电子相互作用影响着极化子的静态性质, 从初始的晶格位形的局域程度的大小, 就可以定性的确定极化子的速度。即极化子越局域, 束缚能越小, 极化子稳定速度越大。这与我们在前面研究的极化子的稳定速度随着极化子宽度和束缚能的变化关系相吻合。

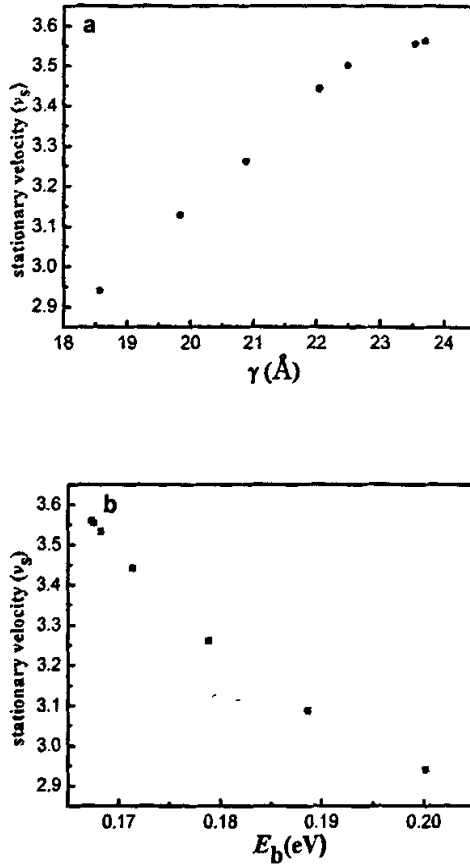


图 5.10 Hubbard 模型中极化子的稳定速度随极化子宽度 γ 和束缚能 E_b 的变化关系

§ 5.3.2 扩展的 Hubbard 模型中电子相互作用对极化子动力学的影响

1 扩展的 Hubbard 模型相图

同样基于一维紧束缚 SSH 模型和扩展的 Hubbard 模型^[45,46], 采用非绝热分子动力学方法^[10], 在 UHF 平均场近似下, 我们研究了排斥电子-电子相互作用 ($U, V > 0$) 对共轭聚合物链中荷电极化子的运动特性的影响。

从扩展的 Hubbard 模型相图 (图 5.11) 可以看出, 当 $U < 2V$ 时, 体系处于 CDW 相, 基态的电子分布是有 $N/2$ 格点上占有自旋相反的两个电子, 这种分布是基态稳

定的；当 $U > 2V$ 时，体系处于 SDW 相，基态的电子分布是每个格点上占有一个电子，这种分布是基态稳定的， U 是同一格点上电子-电子之间库仑排斥力， V 是相邻格点上电子-电子之间库仑排斥力。

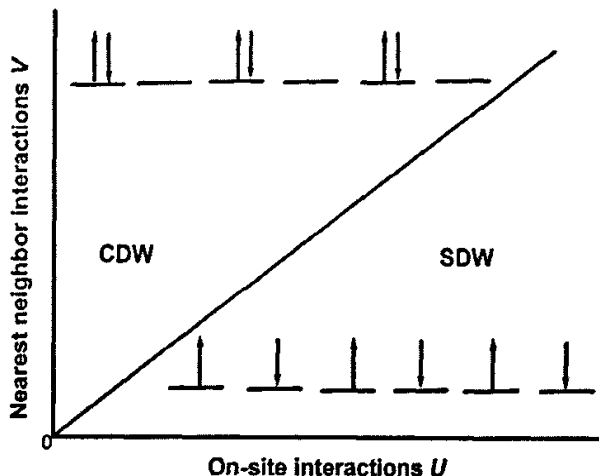


图 5.11 扩展的 Hubbard 模型相图。

2 V 一定时，极化子的稳定速度随 U 的变化

我们模拟了几个固定的 V 值的极化子稳定速度随 U 的变化关系。从图 5.12 可以看出：(1) $U < 2V$ 时，体系处于 CDW 相，随着同一格点上电子-电子之间的库仑排斥力 U 从 0 增加到 $2V$ ，电子之间排斥力增强，双占据格点上的电子更容易跃迁到相邻空态格点上，所以当外加一个电子形成极化子后，在电场作用下，极化子的运动速度随着 U 增加而增加，当 $U \approx 2V$ 时，稳定速度增加到最大值。(2) 当 $U > 2V$ 时， U 足以克服相邻格点电子相互作用 V 的作用，体系变成 SDW 相，当 V 一定时，随着 U 增加，SDW 相越稳定，越不容易形成 CDW 相，电子跃迁到相邻格点的几率减少，所以极化子速度减慢。

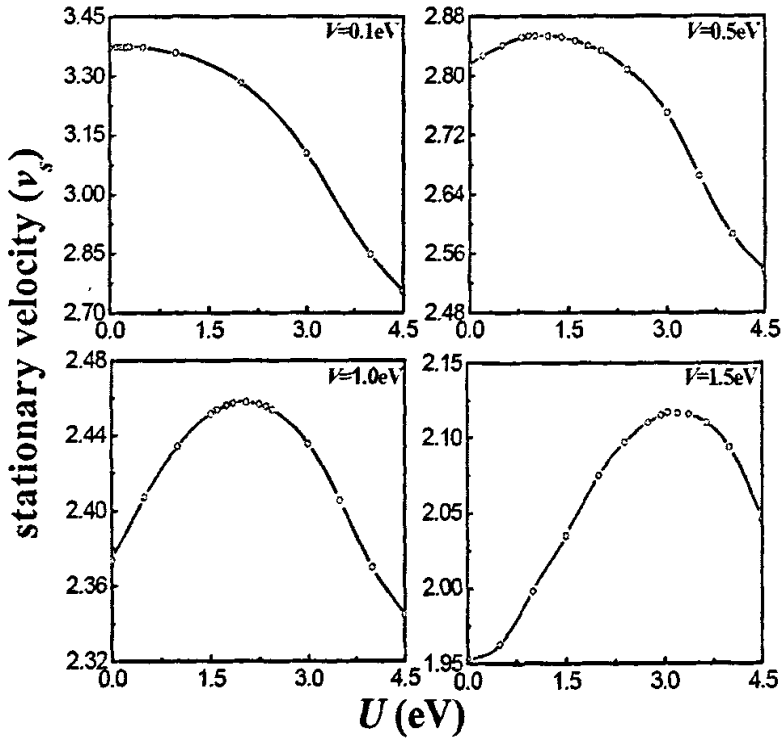


图 5.12 扩展的 Hubbard 模型 ($U, V > 0$) 中, V 一定时, 极化子的稳定速度随 U 的变化。

3 V 一定时, 极化子的交替晶格序参量 δ_n 随 U 的变化

不同电子-电子相互作用下极化子的位形变化同样可以解释稳定速度出现峰值的原因, 例如, 对于固定的 $V = 1.0\text{eV}$ 时, 从图 5.13 可以看出 (1) $U < 2V$ 时, 同一格点上电子-电子之间的库仑排斥力 U 从 0 增加到 $2V$, 极化子的宽度 γ 逐渐增大, 这说明电子掺杂引起极化子的晶格缺陷较小, 极化子的局域性减弱, 缺陷的运动受到的阻力减小, 也可以说是极化子的有效质量变小, 所以极化子的速度增大。当 $U \approx 2V$ 时, 稳定速度增加到最大值, 此时的极化子的宽度最大, 局域度最小。(2) 当 $U > 2V$ 时, 同一格点上电子-电子之间的库仑排斥力 U 从 $2V$ 增加到 $4.5eV$, 极化子的宽度 γ 逐渐变小, 这说明电子掺杂引起极化子的晶格缺陷变大, 极化子的局域性增强, 缺陷的运动受到的阻力增加, 也可以说是极化子的有效质量变大, 所以极化子的速度稳定速度减小。

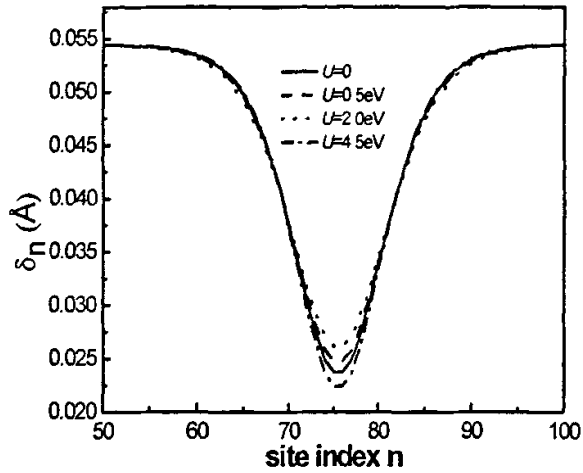


图 5.13 扩展的 Hubbard 模型 ($U, V > 0$) 中, V 一定时, 极化子的交替晶格序参量 δ_n 随 U 的变化关系。

图 5.14 给出了扩展的 Hubbard 模型下, 当 $V = 1.0\text{eV}$ 一定时, 不同的 U 引起的极化子的稳定速度随极化子宽度 γ 和束缚能 E_b 的变化关系, 从图中也可以看出极化子的稳定速度随着 γ 的增加而增加, 随着束缚能的增加而减小。这同样说明同一个格点上的电子相互作用 U 电子相互作用影响着极化子的静态性质, 从初始的晶格位形的局域程度的大小, 就可以定性地确定极化子的速度。

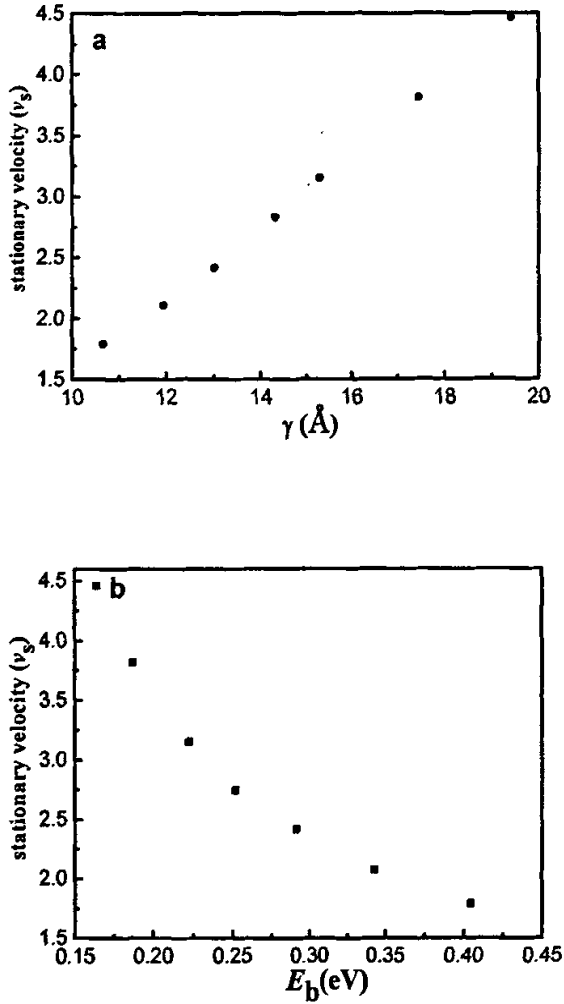


图 5.14 扩展的 Hubbard 模型中 ($V = 1.0\text{eV}$) 极化子的稳定速度随极化子宽度 γ 和束缚能 E_b 的变化关系

4 U 一定时, 极化子的稳定速度随 V 的变化

图 5.15 是 U 一定时, 极化子的稳定速度随 V 的变化关系, 从图中可以看出, 当 U 一定时, 极化子的稳定速度随 V 的变化关系是单调递减的, 这是因为当 $U > 2V$ 时, 体系处于 SDW 相, 基态的电子分布是每个格点上占有一个电子, 这种分布是基态稳

定的, 当 U 一定时, 随着 V 的增加, 每个格点上的电子更不容易跃迁到相邻格点上, 所以极化子的速度减小; 当 $U < 2V$ 时, 体系处于 CDW 相, 基态的电子分布是有 $N/2$ 格点上占有自旋相反的两个电子, 这种分布是基态稳定的, 当 U 一定时, 随着 V 的增加, 双占据格点上的电子更不容易跃迁到相邻空占据的格点上, 也就是说, 相邻格点间的电子相互作用 V 不利于极化子的运动, 所以极化子的速度随着 V 的增加而减小。

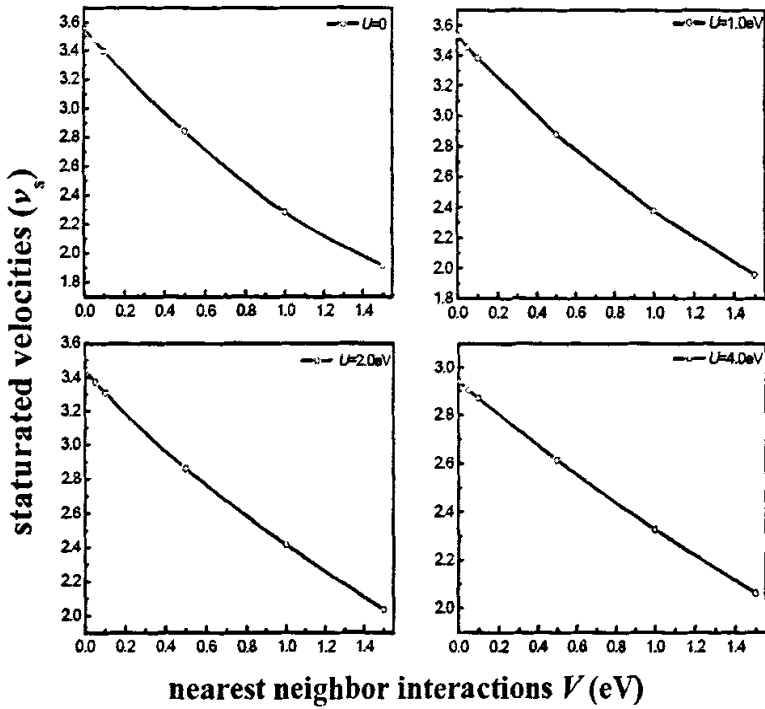


图 5.15 扩展的 Hubbard 模型 ($U, V > 0$) 中, U 一定时, 极化子的稳定速度随 V 的变化关系。

5 U 一定时, 极化子的交替晶格序参量 δ_n 随 V 的变化

不同电子-电子相互作用下极化子的位形变化同样可以解释对于固定的 U , 稳定速度变化随 V 递减的原因, 例如, 对于固定的 $U = 2.0\text{eV}$ 时, 从图 5.16 可以看出随

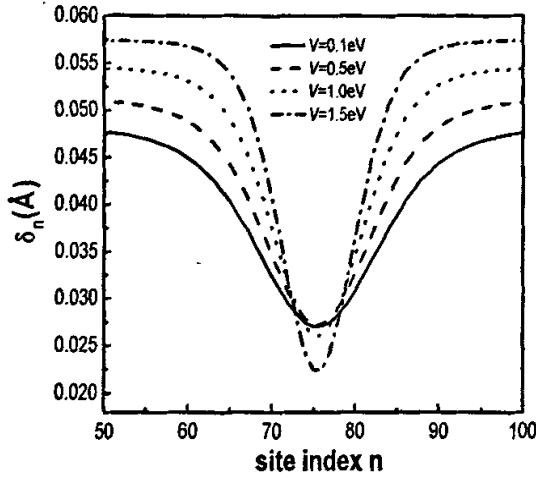


图 5.16 扩展的 Hubbard 模型 ($U, V > 0$) 中, $U = 2.0\text{eV}$ 一定时, 极化子的交替晶格序参量 δ_n 随 V 的变化。

着 V 的增加, 二聚化逐渐增大, 极化子的宽度 γ 逐渐减小, 这说明电子掺杂引起极化子的晶格缺陷增大, 极化子的局域性增强, 缺陷的运动受到的阻力增大, 也可以说是极化子的有效质量变大, 所以极化子的速度稳定减小。

在扩展的 Hubbard 模型下, 当 $U = 2.0\text{eV}$ 一定时, 在不同的 V 作用引起的极化子的稳定速度随极化子宽度 γ 和束缚能的变化关系, 同样说明随着电子相互作用影响着极化子的静态性质, 从初始的晶格位形的局域程度的大小, 就可以定性的确定极化子的速度。(图 5.17)。

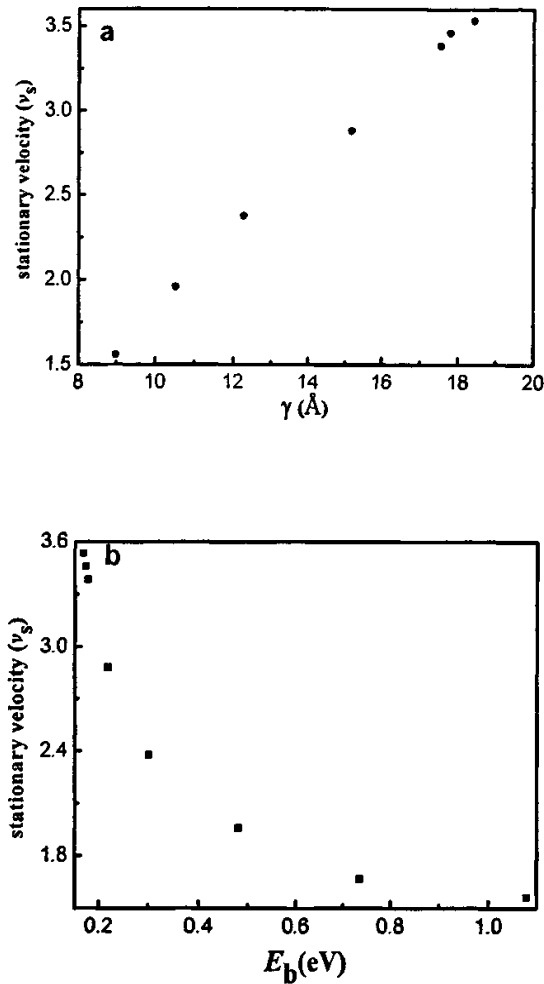


图 5.17 扩展的 Hubbard 模型中 ($U = 2.0\text{eV}$) 极化子的稳定速度随极化子宽度 γ 和束缚能 E_b 的变化关系

6 EHM 模型中，电-声耦合参数 α 对极化子动力学性质的影响

在 EHM 模型中，模拟了不同的电声耦合参数 α 对极化子动力学性质的影响，结果显示：在相同的 U, V 电子相互作用下，稳定速度极大值随着 α 增加而单调减小，这是因为随着 α 增加，极化子的局域程度加强的缘故，这和前面研究的不考虑电子相互作用情况下，极化子的稳定速度随电声耦合参数的变化关系是一致的。在不同

的电声耦合参数下，极化子的稳定速度的最大值 v_m 虽然也出现在 $U-V$ 相图的 $U = 2V$ 区域附近，但是有所不同，随着 α 减小，稳定速度的最大值 v_m 会轻微的远离 $U = 2V$ 区域（图 5.18）。

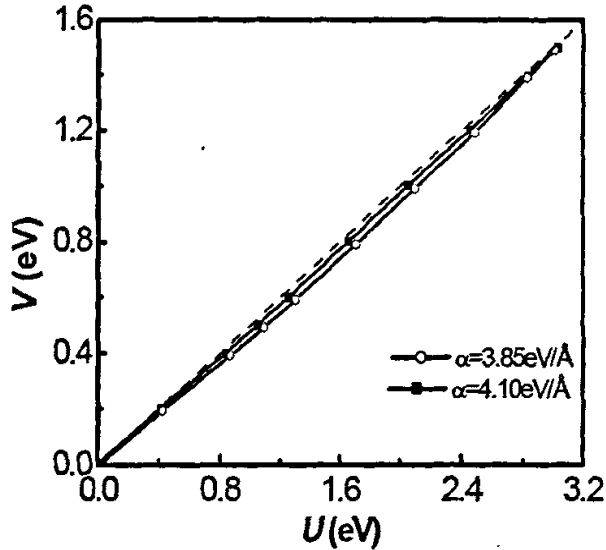


图 5.18 不同电声耦合参数 α ，极化子稳定速度最大值 v_m 在 $U-V$ 相图中的位置。

虚线表示 $U = 2V$ 。

前面研究的是在某一特定电场下，电子相互作用对极化子动力学性质的影响，对于不同的电场，在考虑相同的参数和相同的电子相互作用下，除极化子的速度随电场大小变化外，极化子的动力学性质随着电子相互作用的变化趋势是一致的，即随着电场的增加（减小），极化子的稳定速度随之增加（减小），但稳定速度的极大值同样出现在 Hubbard 模型的量子相变点 $U = 0$ 和扩展的 Hubbard 模型的量子相变点 $U \approx 2V$ 。

图 5.19a 表示考虑不同的电子-电子相互作用下，极化子的稳定速度随电场的变化关系。当不考虑电子相互作用时，在电场的中间区域，极化子的稳定速度随着电场的增加呈线性增加，当电场高于 3.0 mV/\AA 时，极化子的稳定速度是非线性的，当

电场为 $3.5\text{mV}/\text{\AA}$ ，极化子达到最大运动速度，当电场高于此值时，晶格移动跟不上电荷的移动，极化子解离；而考虑了电子-电子相互作用时(例如 $U = 2\text{eV}$ ， $V = 1\text{eV}$)，极化子稳定速度的线性区域变大 ($1\sim 8.0\text{mV}/\text{\AA}$)，当电场大于 $9.5\text{mV}/\text{\AA}$ 时才达到解离，这是由于电子-电子相互作用使得极化子的运动速度比不考虑电子-电子相互作用时的要慢，当极化子在小于临界解离电场作用下运动时，电子的运动速度还没增加可以脱离晶格自有运动的临界值，这样局域在极化子晶格缺陷中的电子不会脱离晶格缺陷而变成自由电子。而随着电场的继续增加，极化子的运动速度变大，当电场大于临界的解离电场时，局域在极化子晶格缺陷中的电子就会脱离晶格缺陷束缚而变成自由电子。另外，我们还给出了相同电场下 ($E_0=2.0\text{mV}/\text{\AA}$)，局域能级占有数随电子相互作用的变化关系，从图 5.19b 中可以看出，不同的电子相互作用下，极化子能级占有数不同，随着电子相互作用增强，被局域在极化子晶格缺陷中的电子数量增加，表明局域在极化子晶格缺陷中的局域电子被激发到导带的数量减小，从图中也可以发现考虑了电子-电子相互作用后，局域能级占有数变化幅度也明显减少。这一结果与前面研究的极化子速度随局域能级占有数变化关系吻合。

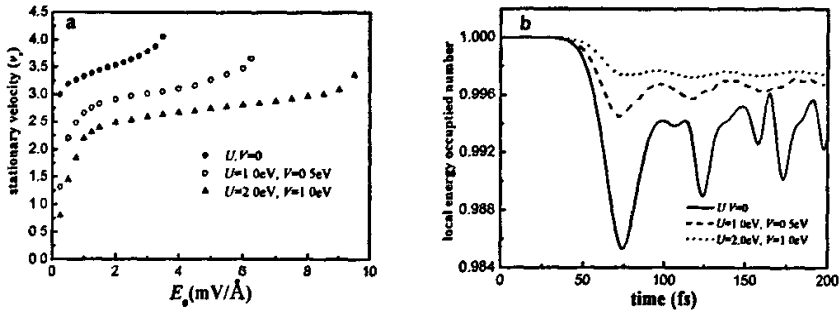


图 5.19 不同电子相互作用 (U, V) 下, (a) 极化子稳定速度随电场的变化关系;

(b) 某一电场 ($E_0=2.0\text{mV}/\text{\AA}$) 下, 局域能级占有数随时间的演化关系。

§ 5.4 小结

基于一维紧束缚 SSH 模型和扩展的 Hubbard 模型, 采用非绝热分子动力学方法, 在非限制性 Hartree-Fock(HF)平均场近似下, 我们研究了电子-电子相互作用对共轭聚合物链中荷电极化子的运动特性的影响, 结果表明: (1) 电子-电子相互作用解除了极化子能级的自旋简并; (2) 电子-电子相互作用改变了极化子的局域程度。(3) 考虑了电子-电子相互作用后, 荷电极化子在电场作用下的运动速度发生了变化: 对于 Hubbard 模型 ($V=0$) 中 $U < 0$ 时, 当 U 是同一格点上电子-电子之间的库仑吸引力, $U > 0$ 时, U 是同一格点上电子-电子之间的库仑排斥力, 随着 $|U|$ 增加, 极化子的运动速度减慢。稳定速度的最大值 $3.56v$, 出现在 CDW-SDW 量子相变点 $U=0$ 。对于扩展的 Hubbard 模型 ($U, V > 0$), $U < 2V$ 时, 体系处于 CDW 相, 随着同一格点上电子-电子之间的库仑排斥力 U 从 0 增加到 $2V$, 电子之间排斥力增强, 双占据格点上的电子更容易跃迁到相邻空态格点上, 所以当外加一个电子形成极化子后, 在电场作用下, 极化子的运动速度增加, 当 $U \approx 2V$ 时, 稳定速度增加到最大值; 当 $U > 2V$ 时, U 足以克服相邻格点电子相互作用 V 的作用, 体系变成 SDW 相, 当 V 一定时, 随着 U 增加, SDW 相越稳定, 越不容易形成 CDW 相, 电子跃迁到相邻格点的几率减少, 所以极化子速度减慢。极化子的稳定速度的最大值出现在 CDW-SDW 的量子相变点 $U \approx 2V$ 。

参考文献:

- [1] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, et al., *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098 (1977).
- [2] S. A. Brazovskii and N. N. Kirova, *Sov. Phys. JETP Lett.* **33.4**(1981).
- [3] W. P. Su, J.R. Schrieffer, and A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1698 (1979);
Phys. Rev. B **22**, 2099 (1980).
- [4] H. Takayama, Y. R. Lin-Liu and K. Maki, *Phys. Rev. B* **21**, 2388 (1980).
- [5] S. R. Phillpot, A. R. Bishop and B. Holovitz, *Phys. Rev. B* **40**, 1839(1989).
- [6] A. R. Bishop et al., *Phys. Rev. Lett.* **452**, 671 (1984).
- [7] M. Kuwabara, Y. Ono and A. Terai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **61**, 2412(1992).
- [8] M. Kuwabara, Y. Ono and A. Terai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **60**, 1286(1991).
- [9] Y. Ono, M. Kuwabara and A. Terai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **60**, 3120 (1991).
- [10] Y. Ono and A. Terai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **59**, 2893 (1990).
- [11] S. V. Rakhmanova and E. M. Conwell, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1518 (1999).
- [12] S. V. Rakhmanova and E.M. Conwell, *Synthetic Metals* **110**, 37 (2000).
- [13] Å. Johansson and S. Stafström, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3602(2001).
- [14] Å. Johansson and S. Stafström, *Phys. Rev. B* **69**, 235205(2004).
- [15] W. P. Su and J. R. Schrieffer, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **77**, 5626(1980).
- [16] Z. G. Soos and S. Ramasesha, *Phys. Rev. B* **29**, 5410 (1984).
- [17] J. E. Hirsch and M. Grabowski, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1713(1984).
- [18] M. Grabowski and Daniel Hone, *Phys. Rev. B* **31**, 7850(1985).
- [19] Y. Y. Suzuki, P. Pincus and A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* **44**, 7127(1991).
- [20] C. Q. Wu, *Phys. Rev. B* **47**, 4204(1993).
- [21] H. B. Pang and S. D. Liang, *Phys. Rev. B* **51**, 10287(1995).
- [22] F. B. Gallagher and S. Mazumdar, *Phys. Rev. B* **56**, 15025(1997).
- [23] William Barford, *Phys. Rev. B* **65**, 205118(2002).
- [24] E. H. Lieb and F. Y. Wu, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 1445 (1968).

- [25] V. J. Emery, Phys. Rev. B **14**, 2989 (1976).
- [26] S. J. Gu, S. S. Deng, Y. Q. Li and H. Q. Lin, Phys. Rev. Lett. **93**, 86402 (2004).
- [27] H. Q. Lin *et al.*, in *The Hubbard Model: Its Physics and Mathematical Physics*, edited by D. Baeriswyl, pp. 315-327; see also H. Q. Lin, D. K. Campbell and R. T. Clay, Chin. J. Phys. **38**, 1 (2000).
- [28] V. J. Emery in *Highly Conducting One-Dimensional Solids*, edited by J. T. Devreese *et al.* (Plenum, New York, 1979), pp. 247-303.
- [29] J. Sólyom, Adv. Phys. **28**, 201 (1979).
- [30] J. E. Hirsch, Phys. Rev. Lett. **53**, 2327 (1984).
- [31] Masaki Nakamura, Phys. Rev. B **61**, 16377 (2000).
- [32] M. Aichhorn, H. G. Evertz, W. V. Linden *et al.*, Phys. Rev. B **70**, 235107 (2004).
- [33] K. M. Tam, S. W. Tsai and David K. Campbell Phys. Rev. Lett. **96**, 036408 (2006).
- [34] D. Baeriswyl, in *Theoretical Aspects of Band Structures and Electronic properties of Pseudo-One-Dimensional Solids*, edited by R.H. Kamimura (Reidel, Dordrecht, 1985), pp. 1-48.
- [35] Eric Jeckelmann, Phys. Rev. Lett. **89**, 236401 (2002); **91**, 089702 (2003).
- [36] A. W. Sandvik, L. Balents and D. K. Campbell, Phys. Rev. Lett. **92**, 236401 (2004).
- [37] K. R. Subbaswamy and M. Grabowski, Phys. Rev. B **24**, 2168 (1981).
- [38] S. Kivelson and D. E. Heim, Phys. Rev. B **26**, 4278 (1982).
- [39] S. N. Dixit and S. Mazumdar, Phys. Rev. B **29**, 1824 (1984).
- [40] J. C. Hicks and J. Tinka Gammel, Phys. Rev. B **37**, 6315 (1988).
- [41] C. Q. Wu and X. Sun, Phys. Rev. B **33**, 8772 (1986).
- [42] X. Sun, R. L. Fu, K. Yonemitsu, and K. Nasu, Phys. Rev. Lett. **83**, 2830(1999).
- [43] Cleber da Silva Pinheiro and Geraldo Magelae Silva, Phys. Rev. B **65**, 094304(2002).
- [44] Matheus Paes Lima and Geraldo Magela e Silva, Phys. Rev. B **74**, 22304(2006).
- [45] J. Hubbard, Proc. R. Soc. London A **276**, 238(1963).

- [46] A. J. Heeger, S. Kelvison, J. R. Shrieffer and W. P. Su, Rev. Mod. Phys. **60**, 781 (1988).
- [47] R. H. Tredgold, Proc. Phys. Soc. (London), **80**, 807 (1962).
- [48] H. W. Streitwolf, Phys. Rev. B **58**, 14356(1998).
- [49] 孙鑫.高聚物中的孤子和极化子[M]. 四川教育出版社 (1987).

第六章 结 论

最近几年,有机共轭聚合物作为一种新型的功能材料成为物理学基础和应用的 重点研究对象。有机共轭高分子材料具有良好的光电性能,是一种极具发展潜力 的人工合成材料。基于聚合物的有机光电器件有能力突破传统集成电路的极限,近 年来,许多利用有机聚合物制成的光电器件(如电致发光器件、有机太阳能电池等) 已经从单纯的实验兴趣变为新型的实用技术。特别是有机电致发光,现在已经成为 平板显示、大面积柔性显示、信息存储和处理领域中最活跃、发展最快的技术之一。

尽管在实验上对有机光电子器件的研究有了较大的发展,但仍然有许多物理问 题亟待解决,例如:有机电致发光的物理机理还不十分清楚,有机电致发光的发光 效率还有待提高等。有机共轭聚合物具有不同于传统半导体的特性,它们大多具有 准一维体系,因此这类材料具有很强的电-声相互作用,其载流子不再是简单的电 子和空穴,而是伴随晶格畸变的具有内部结构的复合粒子(自旋 $1/2$ 的极化子、自旋 为 0 的双极化子等),这些载流子的输运、以及正负极化子对复合成激子的过程在很 大程度上决定着聚合物的电致发光性质。本论文基于一维紧束缚的 Su-Schrieffer-Heeger(SSH)模型,采用非绝热的分子动力学的方法,针对高分子聚合 物中一些尚未清楚的问题,如极化子在不同体系中的动力学性质、正负极化子的非 弹性散射过程,以及电子-电子相互作用对极化子动力学性质的影响等问题进行了 较详细的研究。得出如下结论:

1 研究聚合物中的载流子(如极化子)的运动对理解有机发光二极管的电荷 转移性质有很重要的作用,电场作用下极化子可以在不同的有机结构中运动,电场 强度和方式、简并破缺参数、电-声耦合参数等都对极化子动力学性质产生影响:

(1) 极化子在电场的作用下运动,都具有稳定速度,稳定速度随着电场强度和 加入方式不同、简并参数的变化、电声耦合参数的变化都会发生改变。这些参数的

变化都会引起极化子局域度、极化子中局域电荷的数量以及极化子束缚能的变化，极化子的局域度越弱，局域的电荷数量越少，束缚能越小极化子的稳定速度越大。

(2) 极化子在耦合有机物界面的动力学对有机发光二极管中的输运和发光性质有着重要的影响，研究表明：极化子在聚合物耦合界面的输运依赖于决定界面处势垒高度的失配参数 Δ_e 、决定两条链间耦合长度(或强弱)的界面耦合强度参数 t_h ，以及提高极化子动能的电场强度 E_0 ，即电场强度越强、界面耦合强度越大、失配参数越小，极化子就越容易跃迁过耦合界面到相邻的聚合物链。

2 研究电致发光的最终目的是要得到高效率的发光二极管，所以迁移的电子和空穴相遇复合成激子的情况更是影响发光效率的最基本最直接的问题，对电致发光效率起着重要的作用。聚合物中载流子复合成激子的过程实际上是正负极化子对复合成极化子激子的过程，在多层结构中，正负极化子对在电场的作用下可以在链内、链间、界面等复合成激子，研究这些复合过程，对于我们提高发光器件的发光效率有很大帮助。研究发现正负极化子对的散射过程在不同的电场强度下，对于电荷和晶格缺陷也是不同的，并且依赖于耦合强度。

(1) 耦合聚合物链间极化子对的非弹性散射结果表明：在弱场(小于 $0.1\text{mV}/\text{\AA}$)时，电荷由于量子隧穿相互抵销，但不改变符号，极化子晶格碰撞后带着剩余的电荷返回，但是它们不能分得很远，在电场作用下，可进行第二次碰撞，结合成一个整体，然后又分成一对中性的孤子对。在中等强度的电场下($0.1\text{mV}/\text{\AA} < E_0 \leq 1.2\text{mV}/\text{\AA}$)，两个极化子晶格碰撞后分开，但是它们分别带着与入射时相反符号的电荷。这时它们是极化子和激子的混合物。在强场时($E_0 > 1.2\text{mV}/\text{\AA}$)，依赖于初始条件和基态的简并性，两个极化子晶格可能合成一个整体，然后解离为一对荷电孤子对；也可能形成许多弱局域的晶格振动，电荷分布在这些浅的局域态中。

(2) 在不同的电场强度下，聚合物界面中极化子对的非弹性散射对界面耦合强度的依赖关系表明：在弱场($\leq 0.1\text{mV}/\text{\AA}$)时，如果界面耦合强度较小(例如

$t_h = 0.1\text{eV}$), 局域在两个极化子中的电荷基本不变, 也不改变符号, 极化子晶格碰撞后带着原来的电荷返回。随着耦合强度的增加一直到 $t_h \leq 1.88\text{eV}$, 电子的波函数交叠程度增加, 局域在两个极化子中的电荷逐渐减少, 但也不改变符号, 极化子晶格碰撞后带着剩余的电荷返回, 它们是极化子和激子的混合体。当界面耦合强度比较强 (例如 $t_h = 2.0\text{eV}$) 时, 将在一条链上形成极化子激子, 极化子激子并演化成一对孤子和反孤子对, 而另一条链恢复为二聚化状态。在中强度电场 (例如 $0.5\text{mV}/\text{\AA}$) 下, 和弱电场的演化情况一样。但界面耦合强度到 $t_h \geq 1.5\text{eV}$ 就会出现在一条链上形成极化子激子, 而另一条链恢复为二聚化的状态。在强电场 (例如 $2.0\text{mV}/\text{\AA}$) 且大的耦合强度 $t_h = 2.0\text{eV}$ 时, 就会发现两个极化子晶格碰撞后分别带着与入射时相反符号的电荷分开, 然后解体。电荷不再局域在晶格缺陷中, 而是自由的电子和空穴。不同耦合界面材料中极化子对在界面的非弹性散射性质表明, 界面势垒 Δ_0 也是影响激子产率的一个重要因素。

3. 基于一维紧束缚 SSH 模型和扩展的 Hubbard 模型, 采用非绝热分子动力学方法, 在非限制性 Hartree-Fock (HF) 平均场近似下, 研究了电子-电子相互作用对共轭聚合物链中荷电极化子的运动特性的影响: 电子-电子相互作用解除了极化子能级的自旋简并; 电子-电子相互作用改变了极化子的局域程度即半宽度 γ , 极化子的宽度越小, 稳定速度越小; 对于 Hubbard 模型, 稳定速度最大值出现在电荷密度波 (CDW) 和自旋密度波 (SDW) 的量子相变点 $U = 0$; 对于排斥相互作用 ($U, V > 0$) 的扩展的 Hubbard 模型 (EHM), 在同一格点间相互作用 (U) 和相邻格点间相互作用 (V) 的作用下, 荷电极化子在电场作用下的运动速度也发生了变化, 极化子的稳定速度的最大值出现在 CDW-SDW 的量子相变点 $U \approx 2V$ 的区域附近。

博士期间发表论文及参与课题目录

论文目录:

1. **B. Di** and J. J. Liu

Properties of Excitations Bound to Neutral Donors in $GaAs - Al_xGa_{1-x}As$ Quantum-Well Wires, *Commun. Theor. Phys.* **45**, (2006) 945.

2. **B. Di**, Z. An, Y. C. Li and C. Q. Wu

Effects of e-e Interaction on the Dynamics of Polarons in Conjugated polymers, *Europhysics Letters*, **79**, (2007) 17002.

3. **B. Di**, Y. Meng, Z. An and Y. C. Li

Dynamics of Polaron in Polymer/Polymer Interface, *The European Physical Journal B*, (Submitted).

4. **B. Di**, Z. An and C. Q. Wu

Inelastic Scattering of Oppositely Charged Polarons in Conjugated Polymers, (to be Submitted).

5. **B. Di**, Z. An, Y. C. Li and C. Q. Wu

A Dynamic Study on Polaron-Pair Inelastic Scattering in Conjugated Polymer/Polymer Interface, (to be Submitted).

6. Y. Meng, **B. Di**, Z. An and Y. C. Li

Effect of Interchain Coupling on Dynamics of Photoexcitations in Conjugated Polymers, (to be Submitted).

课题目录:

1. 有机光电器件中元激发的动力学研究, 国家自然科学基金 (No. 10574037)。

2. 液晶蓝相的物理机制研究, 河北省自然科学基金 (No. A2004000140)。

获奖情况:

1. 有机共轭聚合物的物理特性研究, 2006 年度河北省自然科学二等奖(第五完成人)。

致 谢

本论文是在李有成教授、安忠教授的精心指导下完成的，论文在选题、调研和写作等各个环节中，两位导师给予了全面的指导和帮助，付出了极大的心血，正是在他们的严格要求、悉心指导和亲切关怀下，才使得本研究工作得以顺利完成。李老师渊博的知识、严谨的治学态度、孜孜不倦的科研精神，以及他虚怀若谷、平易近人和正直淳朴的优秀品格永远是我学习的榜样。通过三年博士的学习和研究工作，从李老师身上，我学到了科研本领和科研方法，深深懂得了立世之本，为人之道。值此毕业之际，对李老师表示最诚挚的感谢！

安老师敏锐的学术思想，严谨的治学态度，开拓的科研作风都对我的工作有很大启发，和安老师的每一次讨论，都使我茅塞顿开，受益匪浅。他敏锐的物理思想、渊博的学识以及严谨的工作作风是我学习的榜样。安老师不仅对我的工作关怀备至，对我的生活也是细心照顾，使我三年的博士工作得以顺利完成。

在论文的完成过程中，孔小均教授、刘建军教授、侯登录教授、刘英教授也给予了有益的指导，在此对他们的关心和帮助表示衷心的感谢！

感谢课题组成员孙震、孟艳、刘俊娟、孙青、张冰、靳红梅、赵宝义、王淑玲等同学在日常的学习和工作中对本人的关心和帮助。在三年的学习中，课题组成员互相帮助、互相支持的环境和浓厚的学习气氛使我终生难忘，与课题组成员的深厚友谊是我一生的宝贵财富。

感谢河北师范大学物理科学与信息工程学院的领导、老师们几年来对我的帮助和支持。感谢所有曾经帮助、关心、支持我的同学和朋友！

最后，谨以此论文献给支持、关心我的家人，感谢我的爱人和女儿对我事业的支持，生活上的关怀与照顾！