

聚二乙炔(polydiacetylene)的基态及极化子和双极化子激发态^{*}

李元^① 胡贵超^① 夏蔡娟^① 刘德胜^{①②**} 解士杰^{①②}

(山东大学 ① 物理与微电子学院, ② 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

摘要 建立了描述基态非简并聚合物聚二乙炔(polydiacetylene)的紧束缚模型. 研究了基态和带电激发态下的电子性质. 发现聚二乙炔基态下具有稳定的二聚化结构, 其能带分为四条子带, 对应于聚二乙炔链的四周期结构. 掺杂电荷时可形成极化子和双极化子非线性元激发, 计算了相应的产生能和束缚能, 发现在不考虑电子-电子 Coulomb 相互作用的情况下, 双电荷掺杂时产生双极化子比产生两个极化子更加稳定, 在双极化子中晶格畸变对掺杂电荷的定域束缚程度远远大于极化子中.

关键词 二聚化 极化子 双极化子 束缚能

近年来, 越来越多的导电高分子材料成为人们研究的对象, 并且以有机材料为基础而研制的有机发光器件OLED^[1], 电化学发光电池^[2], 以及有机自旋电子学^[3]等已经成为热点研究领域. 尤其是近年来在分子自组织生长的化学合成技术和扫描隧道电子显微镜(STM)测量技术的应用下发展起来的分子电子学, 已经使真正分子水平上的有机小分子器件的研制成为可能^[4]. 作为连接分子器件的导线多是由有机聚合物分子链所组成, 因为高分子导电聚合物特有的共轭键结构, 易于形变, 对电子状态反应灵敏, 电荷的注入和激发要产生缺陷, 因而其载流子不同于传统的电子、空穴等, 而是孤子、极化子和双极化子等自陷态.

聚二乙炔(polydiacetylene, 简称为PDA)及其衍生物具有完全共轭的平面型主链, 共轭长度非常大, 是目前惟一可以单晶形式存在的共轭聚合物, 且链间耦合作用非常弱, 可以看作理想的一维聚合物链, 是分子导线中信息载流子研究方

收稿日期: 2005-04-07; 接受日期: 2006-05-28

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 10574082, 10474056, 90403110, 50323006)和山东省自然科学基金(批准号: Z2005A01)资助项目

^{**} E-mail: liuds@sdu.edu.cn

面非常有吸引力的模型材料^[5~7], 并且已有人将聚二乙炔的组成单元作为有机小分子器件中的导线来加以研究^[8]. 因此, 从理论上对聚二乙炔的电子结构性质尤其是掺杂后的带电态性质的研究就显得尤为重要且十分有意义.

聚二乙炔在基态下具有两种不同的结构, 乙炔(acetylene)结构和丁三烯(butatriene)结构, 但两种结构的能量不同, 为基态非简并, 其中乙炔结构能量更低^[9]. 聚二乙炔由于其独特的结构和丰富的电子性质, 一直成为人们实验^[10~14]和理论^[15~18]研究的热点. 在理论研究上, Parry^[19]利用扩展的Hückel模型计算了聚二乙炔的电子能带结构, 但得到的带隙为 1.22 eV, 比实验值 2.34 eV^[14]要小得多; Suhai^[20]利用Hartree-Fock方法计算了聚二乙炔基态能带结构, 但所得带隙为 5.791 eV, 比实验值要大得多; Abe等人^[21]利用包含长程Coulomb相互作用的SSH模型研究了聚二乙炔的单态和三重态激子; Race等人^[22]利用Pariser-Parr-Pople模型计算了聚二乙炔的低能激发态, 但得到聚二乙炔基态下带隙仅为 1.33 eV.

由于目前对聚二乙炔电子性质的理论研究工作多集中在光致结构相变^[16], 激子态^[22]和非线性光学性质^[17]等方面, 对带电态及非线性元激发的研究相对较少. 结合聚二乙炔的结构特点, 我们建立了具体描述聚二乙炔的SSH形式^[23]的紧束缚模型, 对基态及其带电态下的电子结构性质进行了研究, 以得出自己的结论.

1 模型和公式

作为准一维结构的共轭聚合物, PDA链由于受Peierls不稳定性^[24]及电子-晶格(e-ph)耦合作用的影响要发生二聚化而形成基态稳定的结构, 如图1所示.

由于PDA内部三键和双键的成键结构以及电子-晶格耦合强度的不同, 对应的二聚化幅值 u 和 v 也不同. 我们对 π 电子采用紧束缚近似, 对电子-晶格耦合采用绝热近似, 忽略电子-电子Coulomb相互作用, 结合聚二乙炔的具体结构, 在周期性边界条件下可以得出如下SSH形式的模型Hamilton:

$$H = -\sum_{n,s}^N t_{n,n+1} \left(C_{n+1,s}^+ C_{n,s} + C_{n,s}^+ C_{n+1,s} \right) + \frac{1}{2} \sum_n^N K_n (u_{n+1} - u_n)^2, \quad (1)$$

其中

$$t_{n,n+1} = t_0 - \alpha_{n,n+1} (u_{n+1} - u_n) + t_e(n), \quad (2)$$

式中 C_n^+ (C_n)为第 n 个格点上电子的产生(湮灭)算符; $t_{n,n+1}$ 为第 n 和第 $n+1$ 个格点之间电子的跃迁积分, t_0 为系统均匀结构下相邻格点之间电子的跃迁积分; u_n 为第 n 个格点二聚化的位移, 即图1(b)中的 u 或 v ; $\alpha_{n,n+1}$ 为电子-晶格耦合常数, 反映了电子与晶格的耦合强弱; $K_{n,n+1}$ 为 σ 键的晶格弹性常数, 反映了由于二聚化引起的晶格弹性能的变化; $t_e(n)$ 为对称性破缺参数. 对应不同的键, $\alpha_{n,n+1}$,

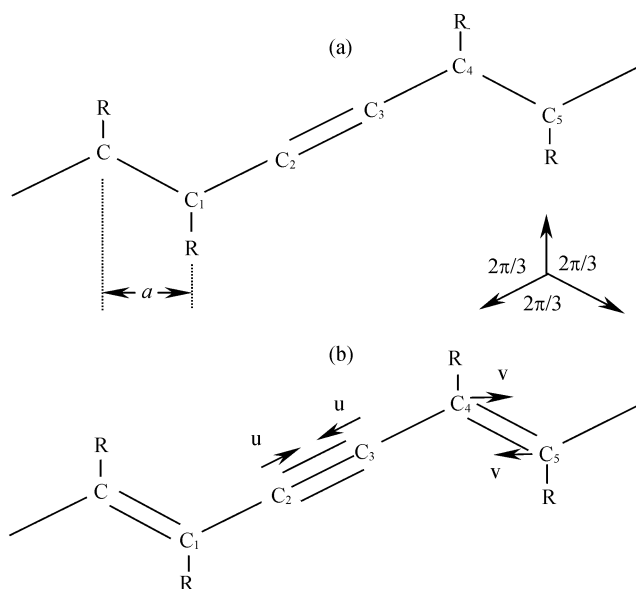


图 1

(a) PDA 二聚化之前的 σ 键骨架结构; (b) PDA 的二聚化及形成的基态稳定结构. v 的方向垂直于 C-R 键的方向, $a = 0.122 \text{ nm}$ 为晶格常数, R 代表侧基

$K_{n,n+1}$ 和 $t_e(n)$ 的取值均不同, 这反映了 PDA 价键结构的特点.

设本征值为 $\varepsilon_{\mu,s}$ 的电子态为

$$\Psi_{\mu,s} = \sum_n Z_{n,\mu} |n\rangle. \quad (3)$$

可以求得本征方程为

$$-t_{n,n-1}Z_{n-1,\mu} - t_{n,n+1}Z_{n+1,\mu} = \varepsilon_{\mu,s}Z_{n,\mu}. \quad (4)$$

令 $u_n = (-1)^n \varphi_n$, 体系总能量可表示为所有 π 电子的能量与晶格弹性势能之和, 即:

$$E = E_e + E_k = \sum_{\mu,s} \varepsilon_{\mu,s} + \frac{1}{2} \sum_n K_{n,n+1} (\phi_n + \phi_{n+1})^2. \quad (5)$$

基态下系统原子的稳定位移 $\{\varphi_n^0\}$ 对应于系统能量的极小值, 此时我们可得原子位移满足的平衡条件为

$$\sum_{\mu,s} 2\alpha_{n-1,n} (-1)^n Z_{n-1,\mu,s} Z_{n,\mu,s} + \sum_{\mu,s} 2\alpha_{n,n+1} (-1)^{n+1} Z_{n,\mu,s} Z_{n+1,\mu,s} + K_{n-1,n} (\varphi_n^0 + \varphi_{n-1}^0) + K_{n,n+1} (\varphi_{n+1}^0 + \varphi_n^0) = 0. \quad (6)$$

周期性边界条件要求

$$u_{N+1} = u_1, \quad (7)$$

$$Z_{N+1,\mu,s} = Z_{1,\mu,s}. \quad (8)$$

数值计算时赋某一初位形 $\{\varphi'_n\}$ 后, 方程(4)和(6)可迭代求解, 直至相邻两次迭代的能量之差小于 10^{-5} eV.

2 计算与讨论

由于我们取的侧基R为结构最简单的H原子, 聚二乙炔在结构上将反式聚乙炔(trans-polyacetylene)非常类似, 因此我们在参数选取上也尽量参照描述反式聚乙炔的SSH模型^[23]. 结合图1(b)的结构, 对于PDA重复单元中的三键我们以下标t表示, 单键以s表示, 双键以d表示, 相应参数取值如下:

取 $t_0 = 2.5$ eV; $\alpha_d = 41.0$ eV/nm, $K_d = 2100.0$ eV/nm², $t_{e,d} = 0.0$ eV;

$$\alpha_t = \frac{2}{\sqrt{3}} \alpha_d = 47.3 \text{ eV/nm}, \quad K_t = \left(\frac{2}{\sqrt{3}}\right)^2 K_d = 2800.0 \text{ eV/nm}^2, \quad t_{e,t} = 1.0 \text{ eV};$$

$$\alpha_s = \frac{\alpha_d \left(\frac{2}{\sqrt{3}} u_0 + v_0\right)}{(u_0 + v_0)} = 44.5 \text{ eV/nm}, \quad K_s = \frac{K_d \left(\frac{2}{\sqrt{3}} u_0 + v_0\right)^2}{(u_0 + v_0)^2} = 2473.0 \text{ eV/nm}^2,$$

$$t_{e,s} = 0.1 \text{ eV},$$

其中 u_0 和 v_0 为图1(b)中C原子二聚化的稳定位移, 这种取值反映出了PDA三种不同键结构的特点. 单键中引入对称性破缺参数 $t_{e,s}$ 是考虑到图1(a)中 σ 键骨架结构的sp-sp² σ 键比sp²-sp² σ 键要短^[25], 体现在电子跃迁积分上就是单键比双键在二聚化之前多出此对称性破缺项.

链长取 $N = 200$ 个格点, 以消除边界效应所带来的影响, 数值计算所得带隙为 2.41 eV, 与实验值 2.34 eV^[14]符合较好.

2.1 基态能带结构

图2为PDA在基态下的能带结构. 聚二乙炔在基态下的能带分为4条子带, 其中上面两条构成导带, 下面两条构成价带, 导带和价带相对于Fermi能级(0 eV)对称, 导带底能级和价带顶能级之差为主带隙 $E_g = 2.41$ eV; 在导带和价带内又各有一大小相等的子带隙,

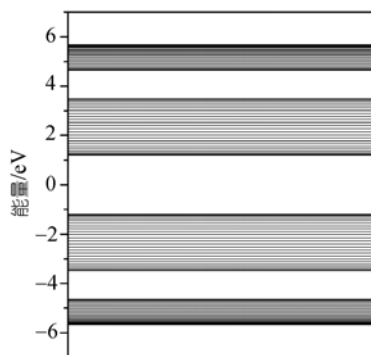


图2 基态能带结构

为 $E_g^{v/c} = 1.15 \text{ eV}$, 总能带宽度为 $E_g^w = 11.35 \text{ eV}$.

造成能带这种四子带结构的原因在于聚二乙炔主链晶格结构是四周期的, 即每四个 C 原子构成一个 PDA 重复单元. 由一维能带理论可知, 周期为 $a' = 4a$ (a 为相邻原子之间的平均距离) 的一维单电子体系将在动量为如下值上出现带隙

$$k_n = \frac{n}{8a}, \quad n = \pm 1, \pm 2, \dots, \quad (9)$$

因此对于 $-\frac{1}{2a} \leq k \leq \frac{1}{2a}$ 的 N 个状态反映在能带上将会产生三个带隙, 四条子能带.

由Peierls相变理论可知, 原子等距离排列的一维单电子体系要发生Peierls相变, 即晶格两两成对的二聚化, 形成二周期结构, 在Fermi面上出现带隙以最大限度降低系统总能量, 这正是反式聚乙炔中的情形 [24]. 而对于聚二乙炔, 由于二聚化之前其C原子链的 σ 键骨架结构(图 1(a))已经发生对称性破缺, 能带出现了不太明显的四子带结构, 但系统能量并未达到最低, Peierls相变依然要发生, 能带的四子带结构会更加明显. 三键与双键的差异使得聚二乙炔的稳定二聚化结构并不能形成反式聚乙炔那样的二周期, 只能形成四周期的晶格结构. 因此, 聚二乙炔四周期的晶格结构决定了其四子带的能带结构.

2.2 极化子和双极化子激发态

作为典型的基态非简并的共轭聚合物, 聚二乙炔内部存在很强的电子-晶格耦合作用, 因此在对其进行电子或空穴掺杂时, 与其他非简并聚合物一样可以形成极化子或双极化子非线性元激发, 这在相关研究中也已经得到证实 [25-27]. 当掺杂一个电子或空穴时形成的是极化子, 掺杂两个电子或空穴时形成的是双极化子. 图 3 为掺杂两个电子形成的双极化子的晶格位形和相应能级上的电子密度分布, 可以看出, 掺杂的两个电子完全束缚在双极化子的晶格畸变位置, 电子态是定域的.

如果在掺杂之前的系统总能量为 E_0 , 掺杂形成稳定的元激发之后的系统总能量为 E_1 , 则此元激发的产生能 [28] 可定义为

$$\Delta E = E_1 - E_0. \quad (10)$$

我们计算得到, 聚二乙炔中极化子的产生能为 $\Delta E_p = 1.159 \text{ eV}$, 双极化子的产生能为 $\Delta E_{BP} = 2.11 \text{ eV}$. 由于 $2\Delta E_p - \Delta E_{BP} > 0$, 即产生两个极化子比产生一个双极化子所需要的能量要高, 因此掺杂两个电子时生成的是一个双极化子而非两个极化子. 产生能的大小反映出了元激发产生的难易程度.

为了进一步比较两种元激发的稳定性, 我们计算了极化子和双极化子的束

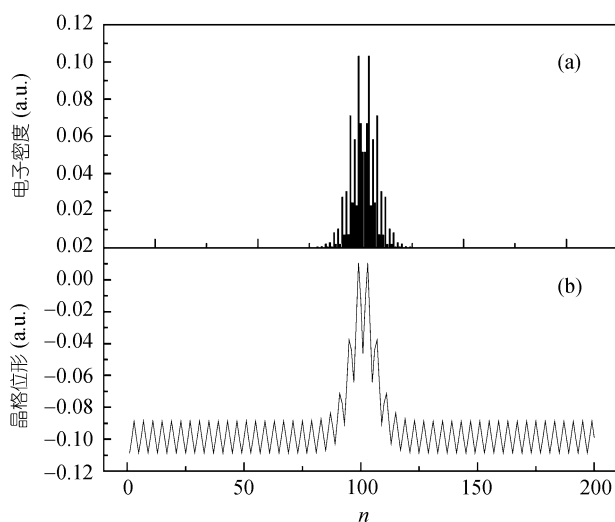


图3 双极化子电子密度分布(a)和晶格位形(b)

缚能^[25]. 极化子的束缚能定义为

$$E_p^B = \frac{1}{2} E_g - \Delta E_p. \quad (11)$$

双极化子的束缚能定义为

$$E_{BP}^B = E_g - \Delta E_{BP}, \quad (12)$$

其中 E_g 为聚二乙炔基态下的带隙值, 我们计算得到 $E_p^B = 0.046 \text{ eV}$, $E_{BP}^B = 0.3 \text{ eV}$.

束缚能体现的是极化子和双极化子的稳定性与定域性, 以双极化子为例, 若聚二乙炔不存在电子-晶格耦合作用, 或将其看作刚性链, 则掺杂后的两个电子将自旋配对地占据导带底的能级, 不会产生晶格畸变的双极化子, 晶格的周期性势场不会受到破坏, 因而对其他电子的能量也不会产生影响(不考虑电子-电子 Coulomb 相互作用), 因此掺杂后的系统能量增加值即产生能为

$$\Delta E_{BP} = E_g, \quad (13)$$

代入(12)得到束缚能为零, 即两个自由载流子-电子的束缚能为零. 但由于聚二乙炔是软性物质, 存在强烈的电子-晶格耦合作用, 掺杂电荷后将导致晶格畸变产生双极化子自陷态, 晶格弹性能和 π 电子的能量都要相应发生变化.

我们分析发现, 束缚能可进一步表示为如下形式:

$$E_{BP}^B = |\Delta E_\sigma| - |\Delta E_v|, \quad (14)$$

其中 $|\Delta E_\sigma|$ 为掺杂前后晶格弹性能的减小值, $|\Delta E_v|$ 为除去双极化子能级外, 价带其他能级上 π 电子在掺杂前后能量的增加值, 这两个能量值都是由于晶格畸变而

产生的, 因此束缚能的大小体现的是晶格畸变对掺杂电子的定域束缚程度. 束缚程度越大, 掺杂电子的定域性就越强, 系统能量也越低, 也就越稳定. 由于一个双极化子的束缚能远大于两个极化子的束缚能, 因此掺杂两个电子形成双极化子是更加稳定的, 并且晶格畸变对掺杂电子的定域束缚程度在双极化子中也要远远大于极化子中, 这在其能谱中有明显的反映, 如图 4.

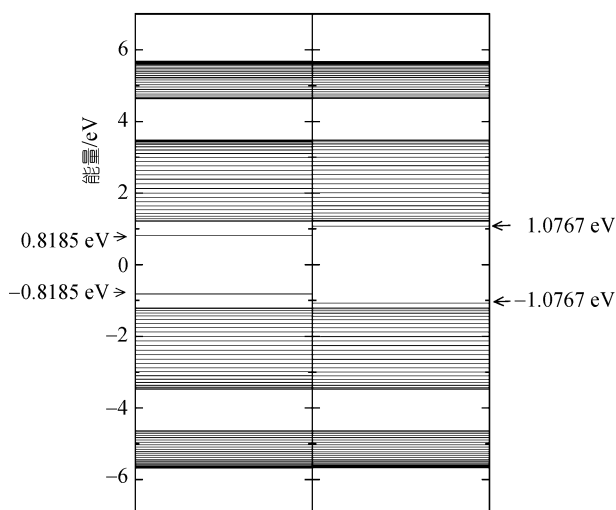


图 4 双极化子能谱(左)和极化子能谱(右)

由图 4 中明显地可以看出, 双极化子中的定域能级分别从价带顶和导带底劈裂出来成为禁带深能级, 而极化子相应定域能级深入禁带的幅度却不够明显, 其定域性显然不如双极化子强.

然而我们的分析是在未考虑电子-电子 Coulomb 相互作用的前提下进行的, 如果计及电子之间的相互作用, 束缚在双极化子中的两个电子之间会由于 Coulomb 排斥作用而使系统总能量升高, 进而其产生能增大, 束缚能降低, 双极化子的稳定程度必然要受到影响, 在双电荷掺杂时甚至可能会出现与我们以上讨论截然不同的结论, 但是在我们所用的单电子近似模型下, 利用束缚能来分析非线性元激发的稳定性在两种情况下都是可行的.

3 结论

根据基态非简并共轭聚合物聚二乙炔分子特有的价键结构, 建立了具体描述聚二乙炔的 SSH 形式的紧束缚模型, 该模型相对于其他紧束缚模型 [19,22,25] 图象更清晰、简单, 易于进行物理分析, 并且反映出了聚二乙炔三种键结构的特点, 计算所得基态带隙以及四子带的能带结构均与实验和其实际结构相匹配. 进一

步研究了聚二乙炔带电(掺杂)态, 通过计算产生能, 比较极化子和双极化子激发态的相对稳定性, 发现双极化子的产生能要低于两个极化子的产生能. 另外, 因为束缚能是晶格畸变对掺杂电荷定域束缚程度的体现, 是系统稳定性的一个标志, 对束缚能的计算发现, 双极化子的束缚能也远远大于两个极化子, 进而得出在双电荷掺杂时产生一个双极化子要比两个极化子稳定的结论. 虽然我们是在忽略电子-电子Coulomb相互作用的情况下进行的讨论, 但对于极化子和双极化子稳定性的分析在两种情况下都是适用的.

致谢 衷心感谢梅良模教授对本工作的大力指导.

参 考 文 献

- 1 Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymer. *Nature*, 1990, 347: 539—541[DOI]
- 2 Pei Q, Yu G, Zhang C, et al. Polymer light-emitting electronic chemical cells. *Science*, 1995, 269(5227): 1086—1088
- 3 Xie S J, Ahn K H, Smith D L, et al. Ground-state properties of ferromagnetic metal/conjugated polymer interfaces. *Phys Rev B*, 2003, 67: 125202—125209[DOI]
- 4 Reed M A, Zhou C, Muller C J, et al. Conductance of a molecular junction. *Science*, 1997, 278: 252—254[DOI]
- 5 朱道本, 王佛松. 有机固体. 上海: 上海科学技术出版社, 1999. 303
- 6 Rughooputh S, Bloor D, Phillips D, et al. One-dimensional exciton diffusion in a conjugated polymer. *Phys Rev B*, 1987, 35: 8103—8112[DOI]
- 7 Halady J, Bak G W. Drift mobility of charge carriers in some organic materials. *J Phys C: Solid State Phys*, 1987, 20: 5809—5818[DOI]
- 8 Seminario J M, Zacarias A G, Tour J M. Theoretical study of a molecular resonant tunneling diode. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 3015—3020[DOI]
- 9 Katagiri H, Shimoi Y, Abe S. A density functional study of backbone structures of polydiacetylene: destabilization of butatriene structure. *Chem Phys*, 2004, 306: 191—200[DOI]
- 10 Sebastian L, Weiser G. Electric field modulated spectra of polydiacetylene single crystal (PTS). *Chem Phys Lett*, 1979, 64: 396—400
- 11 Murashov A A, Silinsh E A. Energy levels of ionized states in a polydiacetylene crystal (PTS) studied by photoemission. *Chem Phys Lett*, 1982, 93: 148—150[DOI]
- 12 Comoretto D, Moggio I, Cuniberti C, et al. Long-lived photoexcited states in polydiacetylenes: the photoinduced-absorption spectra of PDA-4BCMU. *Phys Rev B*, 1998, 57(12): 7071—7078[DOI]
- 13 Moses D, Sinclair M, Heeger A J. Carrier photogeneration and mobility in polydiacetylene: fast transient photoconductivity. *Phys Rev Lett*, 1987, 58(25): 2710—2713[DOI]
- 14 Sebastian L, Weiser G. One-dimensional wide energy bands in a polydiacetylene revealed by electoreflectance. *Phys Rev Lett*, 1981, 46(17): 1156—1159[DOI]
- 15 Cojan C, Agrawal G P, Flytzanis C. Optical properties of one-dimensional semiconductors and conjugated polymers. *Phys Rev B*, 1977, 15(2): 909—925[DOI]
- 16 Kurihara Y, Aoki Y, Imamura A. Calculations of phase transition of polydiacetylenes using localized molecular orbitals by elongation method. *J Chem Phys*, 1998, 108: 10303—10308[DOI]
- 17 Abe S, Schreiber M, Su W P, et al. Excitons and nonlinear optical spectra in conjugated polymers. *Phys*

- Rev B, 1992, 45(16): 9432–9435[DOI]
- 18 Peng J C. Coulomb interaction and optical absorption in polydiacetylene chains. Phys Rev B, 1989, 39 (11): 7620–7625[DOI]
- 19 Parry D E. Electronic band structure of model polydiacetylene chains. Chem Phys Lett, 1976, 43: 597–599
- 20 Suhai S. Green's-function study of optical properties of polymers: charge-transfer exciton spectra of polydiacetylenes. Phys Rev B, 1984, 29 (8): 4570–4581[DOI]
- 21 Abe S, Yu J, Su W P, et al. Singlet and triplet excitons in conjugated polymers. Phys Rev B, 1992, 45 (15): 8264–8271[DOI]
- 22 Race A, Barford W, Bursill R J. Low-lying excitations of polydiacetylene. Phys Rev B, 2001, 64: 035208-1–035208-9[DOI]
- 23 Su W P, Schriber J R, Heeger A J. Solitons in polyacetylene. Phys Rev Lett, 1979, 42: 1698–1701
- 24 孙 鑫. 低维凝聚态物理的进展(I). 物理学进展, 1985, 5: 467–503
- 25 Cade N A, Movaghar B. Polaron states in polydiacetylenes. J Phys C: Solid State Phys. 1983, 16: 539–550[DOI]
- 26 Akai-Kasaya M, Shimizu K, Watanabe Y, et al. Electronic structure of a polydiacetylene nanowire fabricated on highly ordered pyrolytic graphite. Phys Rev Lett, 2003, 91: 255501-1–255501-4[DOI]
- 27 Dellepiane G, Cuniberti C, Comoretto D, et al. Long-lived photoexcited states in symmetrical polydicarbazolyldiacetylene. Phys Rev B, 1993, 48: 7850–7856[DOI]
- 28 Xie S J, Mei L M, Lin D L. Transition between bipolaron and polaron states in doped heterocycle polymers. Phys Rev B, 1994, 50: 13364–13370[DOI]