

目录

1 有机导电聚合物太阳能电池材料介绍	3
1.1 有机导电聚合物的研究进展	3
1.2 体异质结有机太阳能电池的工作原理	5
1.3 探究思路	8
1.3.1 激子形成的研究思路	8
1.3.2 光激发下载流子运动的研究思路	9
2 有机共轭聚合物的理论模型与动力学方法	11
2.1 有机共轭聚合物的 Su Schrieffer Heeger 模型	11
2.2 电子本征谱与晶格动力学的计算	14
2.3 占据态的电子与晶格的耦合方程	17
2.4 电子间相互作用 Hatree Fock 近似	18
2.5 有机共轭聚合物中电子跃迁的偶极矩计算	19
3 有机导电聚合物中的激子形成	20
3.1 电子空穴对的局域	21
3.2 外界光强对激子局域的影响	23
3.3 激子的弛豫	26
3.4 结论	29

4 有机导电聚合物中的载流子输运	30
4.1 基态极化子的输运性质	31
4.2 激发态极化子的输运性质	32
4.3 结论	36
参考文献	36

第 1 章

有机导电聚合物太阳能电池材料介绍

1.1 有机导电聚合物的研究进展

有机导电聚合物在通过掺杂等手段处理后，会使其导电性能介于半导体与导体之间。它既有传统的聚合物所具备的柔韧性、机械性和功能结构易于控制等特性，同时拥有不逊于金属的导电性。^[1] 有机导电聚合物可以分为两大类，共轭聚合物与复合型聚合物。如果聚合物本身拥有或经过掺杂处理后具有导电性，这类聚合物称为共轭聚合物；如果聚合物本身无法通过简单的掺杂等手段使其具有导电性，这类聚合物称为复合型聚合物。复合型聚合物在一定方式下通过加入导电材料复合而成。^[2-4]

有机导电聚合物链一般由单双键交替组成了一种共轭体系，这种共轭体系称为 π 体系。这种体系下的电子可以在聚合物链上运动而使得该聚合物具备了导电性。虽然 π 电子的存在为聚合物的导电性提供了基础，但正如前文提到过的一样，并非所有聚合物都拥有易导电的特性。这还需要从能带结构来给予解释：如果在聚合物链中，派尔斯不稳定性会使得导带与价带之间的能隙比较大，导致 π 电子通过简单的激发并达到导带的几率非常低。因此，在室温常压等条件下，导带中的电子占据就会很少，所以电导率会变得非常低，没有表现出可观的导电性。如果通过氧化反应使得聚合物链失去电子（或者通过还原反应使得聚合物链得到电子），聚合物链的能隙中间就会出现新的载流子：激子，极化子或者双极化子；从而使得聚合物链产生导电性。^[5-6] 除了对聚合物进行氧化还原反应激发新的载流子使其导电以外，A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid 和 Hideki Shirakawa 等在 1977 年发现，聚乙炔中掺杂碘后其导电性提高了几个甚至几十个数量级。这一发现不仅让这三位科学奖共同获得了 2000 年诺贝尔化学奖 ^[7-9]，而且使得有

机导电聚合物得到了空前的关注，并逐渐使其发展为一个新型的交叉学科领域。在随后的研究中发现，除了聚乙炔具备掺杂后的强导电性，还有非常多的具有共轭 π 体系的有机聚合物在掺杂后获得了良好的导电性，例如聚对苯，聚对苯撑乙烯，聚噻吩等。

有机导电聚合物优良的导电性以及特殊的光学特性使其本身在自然科学领域中成为理想的应用材料。有机导电聚合物的常见应用有：聚合物发光二极管 (Polymer Light Emitting Diodes)，聚合物太阳能电池 (Polymer Solar Cell)，和聚合物场效应管 (Organic Field-Effect Transistor)。

聚合物发光二极管的研究可以追溯到 20 世纪 50 年代。A. Bernanose 以及其合作者通过对吖啶橙类物质加电压后发现了电致发光现象。^[10-13] 1960 到 1963 年，Martin Pope 以及其在 New York University 的合作者发现了空穴被注入到了有机晶体蒽 (Anthracene Crystal) 的现象，并对电子与空穴的注入接触做了解释。^[14-16] 在此期间，他们还首次从有机晶体蒽中观察到了通电引起的发光现象。^[17] 1965 年，加拿大科学家 W. Helfrich 和 W.G. Schneider 第一次实现了有机单晶蒽中的双注入重合的电致发光。^[18] 最早的聚合物薄膜电致发光器件是由英国科学家 Roger Partridge 在 1975 年制成的，其结果发表于 1983 年。^[19-22] 就在不久后的 1987 年，Eastman Kodak 公司的 Ching W. Tang 与 Steven Van Slyke 共同制备了首个聚合物发光二极管。^[23] 这标志了现代聚合物发光二极管研究领域的开始。在随后的 1990 年，剑桥大学卡文迪许实验室 (Cavendish Laboratory) 的 J.H. Burroughes 等人报道了首个较高效率的有机发光二极管，他们的材料是基于聚对亚苯基亚乙烯基 – poly(p-phenylene vinylene)。^[24] 他们制备的器件在直流驱动偏压小于 14V 的时候有蓝绿色光输出，其量子效率达到了 0.05%。为了提高有机物发光的量子效率，1988 年 Baldo 等人让单重态激子 (singlet exciton) 激子与三重态激子 (triplet exciton) 同时参与能量的传递，从而使得其内部能量的传输效率提高到 90%。^[25] 1999 年，Yong Cao 等人通过在共轭聚合物中掺杂改善电子传输材料的基团，使得量子效率增加到 50%。^[26]

聚合物太阳能电池的研究也可以追溯到上世纪 50 年代，已经有巨大的努力投入到了制备更高效的有机太阳能电池的研究中去。D. Kearns 等利用有机小分子材料镁酞菁 制成最早的有机太阳能电池 ^[27-29]。到了上世纪 70 年代，随着多种共轭聚合物薄膜材料的成功合成，如聚乙炔薄膜，为制备高分子太阳能电池的提供了新型候选材料 ^[30-32]，从而制成了最早的共轭聚合物光电转换材料的聚乙炔薄膜太阳能电池 ^[33]。早期有机太阳能电池被设计成三明治结构，即两个金属电极中间夹着一层有机活性层 ^[34]。通过不同功函数的两个金属电极形成的内电场，拆分光致激子。然而，仅仅依靠利用上述的

器件中两个电极上不同功函数形成的内电场拆分激子极为不易 [35-38]。为了克服上述困难, Tang 等在 1986 年率先使用共轭聚合物材料 PV 和铜酞菁制成聚合物异质结, 通过异质结拆分光致激子, 将光电转换效率提高到 1% 左右 [39]。这类材料也被称为共轭聚合物异质结光电转换材料。1992 年, Sariciftci 等人在共轭聚合物与富勒烯的连接处观察到了一种极度高效的电荷超快转移现象。[40] 在这一现象的启发下, 人们研制出了聚合物与富勒烯为材料的双层体异质结太阳能电池。[41-44]

有机导电聚合物场效应管的研究起源于日本科学家赤松、井口在 1954 年的一个研究工作。他们在芳香族碳水化合物薄膜中掺入氯后, 发现该薄膜具有导电性, 其电导率大致为 0.1 S/cm 。[45] 1986 年, Tsumura 等人用聚噻吩为材料研制出了世界上第一个有机场效应管。[46] 因为有机聚合物场效应管的载流子迁移率低的原因, 人们把有机场效应管的研究方向转移到了有机小分子上面。其中, Garnier 用 $\alpha - 6T$ 为工作原料制备出的场效应管, 其载流子迁移率比之前高出了 10^3 个数量级。[47] 有机小分子高性能场效应管与无机材料硅为基础的场效应管在载流子迁移率以及开关电流方面非常接近。但有机场效应管的制作成本更低, 制作工艺简单, 使得其应用前景非常被看好。

可以看到, 有机材料为基础的各种设备在业界的应用会越来越广。而有机导电聚合物材料的研究更是其中最为重要的课题之一。本文将主要关注点放在了共轭聚合物材料导电性质的探究上, 对有机太阳能电池中激子的形成过程, 驰豫过程, 以及以极化子为代表的载流子输运过程进行细致的计算, 分析, 对有机聚合物太阳能电池的研究中出现的一些问题做出的解释。

1.2 体异质结有机太阳能电池的工作原理

有机太阳能电池究竟是如何将光能转化成了电能? 这个过程通常分为四个步骤:

(1) 在外界光场的作用下, 来自光激发层的处于基态的电子吸收光子的能量而被激发到能带中的导带层, 同时在价带中会留出一个空位, 这个空位成为空穴, 空穴带有正电荷。如果在此时撤去光场的作用, 那么这个电子空穴对会因为静电场的相互作用而使得被激发的电子重新回到基态。正是由于光场的作用与静电场的作用的叠加, 使得电子空穴对可以一直保持存在并有可能因为弛豫现象而形成一个能量稳定的电子空穴对状态, 这个状态称为激子态。[48] (2) 在聚合物链中的激子会扩散到电子给体与电子受体的接触层。(3) 在接触层, 激子会被解离成为独立的电子与空穴。电子进入受体, 空穴保留在给体。该电子在聚合物中会形成一种称为极化子的准粒子。极化子受到物质内部电场

的作用下发生运动，形成载流子。**(4)** 载流子在经过输运后会到达电极而为电池完成一个充电的过程。此过程中，载流子本身是一个带有负电荷的极化子，我们成为负极化子。因此，有机导电聚合物太阳能电池的与原理可以概括为四个步骤：激子的形成，激子的扩散，激子的分离，和载流子的输运。

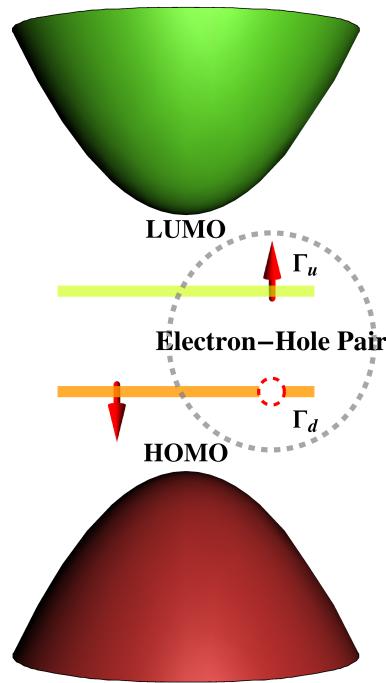


图 1.1: 在能带结构中，光激发下电子受激跃迁形成的激子态

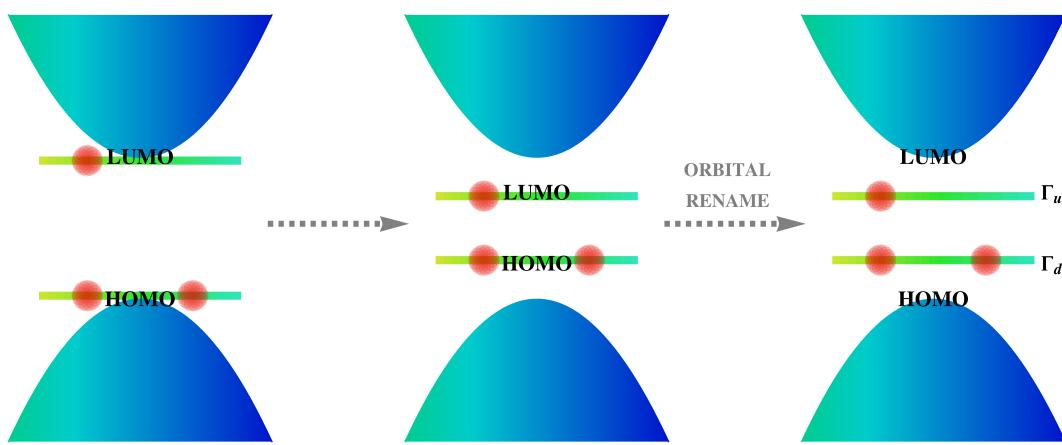


图 1.2: 在能带结构中，电子注入聚合物引起的能带变化并形成的负极化子

为了得到更高效率的有机太阳能电池，以上的四个步骤中的每一个都值得去研究。在自发辐射以及非辐射跃迁的条件下，激子会在扩散的过程中衰减。因此，对于减少激子的衰减的数量，现在科学家们采用了减少激子扩散距离的做法。体异质结太阳能

电池的结构被认为是很好的减少了激子扩散的距离。如图 1 所示的是理想情况下的有机体异质结太阳能电池的结构。[49,50] 给体与受体之间有非常理想的充分融合，但是这种组织良好的体异质结结构在纳米尺度下却很难成型。因此，一般来说，现实工艺下的结果是近一维形态的聚合物受体材料被溶解在给体材料的体系当中形成的。现实中的体异质结太阳能电池的结构如图 2。正是由于这种结构，体异质结随机地充满了太阳能电池电极之间的空间，这样的形态使得充满这个空间中的被外界光强激发的激子可以再形成后实现极高几率的分离，因为激子在形成的地方很有可能就是受体与给体的接触面而使得激子分离前的扩散距离非常短，降低了激子扩散中途衰减的可能性。实验中，在等规性 P3HT (RR-P3HT) 与 PCBM 相分离混合薄膜中可以发现，大部分激子如前文所述一般被分解成为自由运动的极化子。[51] 在混合薄膜的界面处除了产生带有电荷的极化子，相比较与激子的数量来说，超快光谱测量还发现一种极化子对的产生。[52] 导致对于共轭聚合物中的载流子而言，似乎存在着一种带有双倍电荷的载流子，例如双极化子。在 2011 年，通过拉曼光谱，人们在寡聚噻吩二价阳离子中观察到了双极化子转换成为极化子对的现象。[53] 因此，在激子分离后产生的准粒子中，扮演着载流子角色的实际上也是极化子。

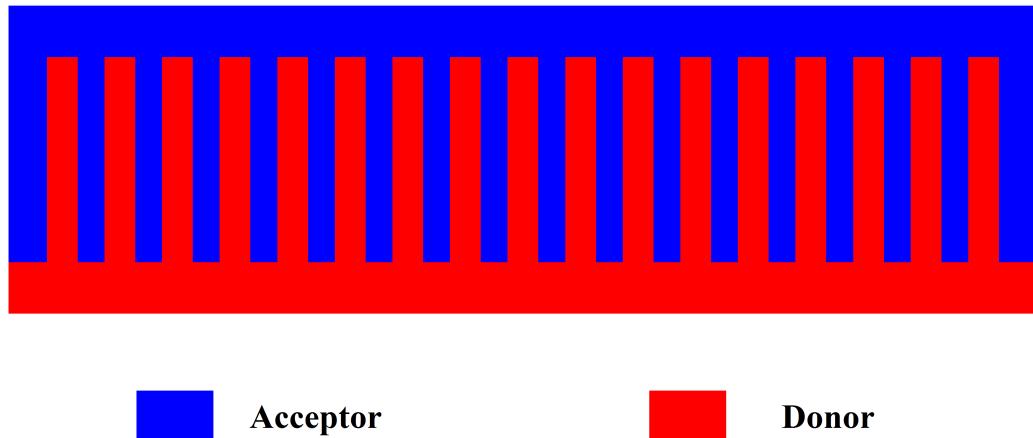


图 1.3: 理想情况下的有机体异质结太阳能电池的结构

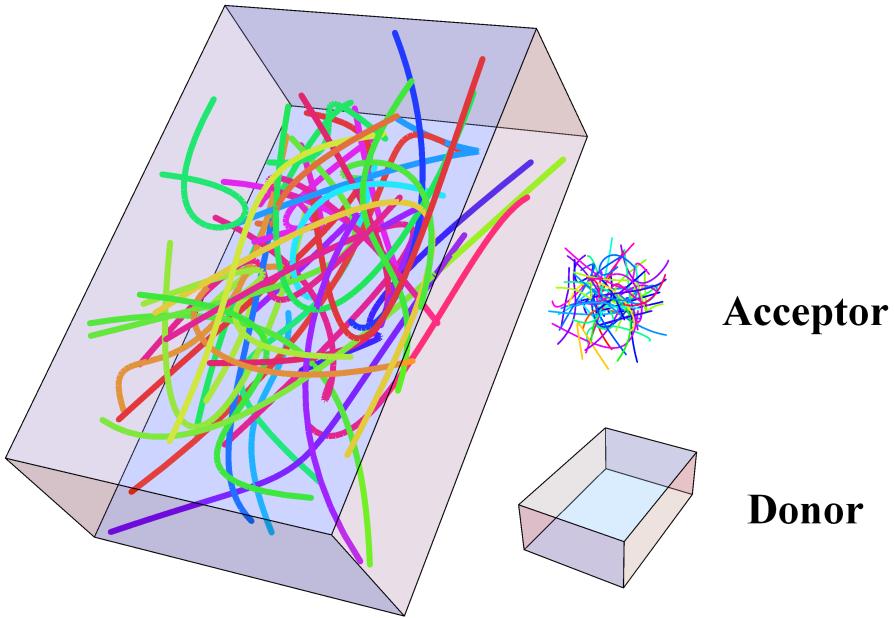


图 1.4: 现实情况下的有机体异质结太阳能电池的结构

1.3 探究思路

1.3.1 激子形成的研究思路

对于有机异质结太阳能电池而的探究而言，本文将关注其原理中的四个环节里的两个环节：激子的形成过程与载流子的运输过程。在实验中，人们在 MEH-PPV 或者 P3HT 的薄膜以及溶液里进行了超快辐射研究发现，激子的自局域过程是一个小于 100 飞秒超快过程。^[54,55]但是，与自局域过程相比而言，激子的形成却是一个相对较为缓慢的过程，大致在 1 皮秒，即 1000 飞秒左右。在体异质结太阳能电池中，激子的局域与形成都发生在给体材料与受体材料的界面处。在光激发的条件下，基态电子被激发而形成能带中的电子空穴对，同时因为电子与声子的相互作用而在聚合物链中形成局域的激子雏形，但如果在此时，这个电子空穴对就已经发生了分离，那么激子的形成对于产

生载流子而言，并非是一个充分条件。更严格的说，其实只要电子空穴对形成，就已经为产生载流子提供了条件。为了在理论上区分开激子局域与激子形成，我们将重点研究激子形成的整个过程。同样在实验中观察到的去极化，光谱红移以及振动结构等现象，可以得到激子的形成过程中涉及到与较低能态的声子或者与聚合物链的产生相互作用，这种聚合物链间以及聚合物链内的相互作用被认为是一种弛豫过程。因此，我们猜测正是这个弛豫过程造成了电子空穴对形成与激子形成的不同步。因此，探究的问题转化成为了我们需要对弛豫过程做出动力学描述，并且明确地区分出它与光激发形成的自局域动力学过程的差别，尤其是在对太阳能电池的探究上。

在方法上，尽管聚合物链位型在外界光激发下的含时变化可以由传统的分子动力学过程来计算。但是，在考虑聚合物链的位型明显变化前，我们必须描述出电子空穴对的超快形成过程。而这个过程涉及到电子受激跃迁导致的电子能带占据数（电子在分子轨道上的占据数）变化，而聚合物链体系又是一个电子与声子相互作用明显的体系。并非可以由简单的考虑分子的动力学来计算。本文将为解决这个理论上的不足提供计算方案。这一方案的依据是在 2009 年，Devizis 等人提出的电子跃迁偶极矩很可能在与电子声子耦合下的聚合物链运动有直接的关系。^[56] 因此，作为电子跃迁直接原因的外界光强将被引入分子动力学，从而为探究激子形成的过程提供了一套方案。

1.3.2 光激发下载流子运动的研究思路

对于实际的有机聚合物体异质结太阳能电池而言，激子分离产生的载流子会沿着聚合物链运动。与理想形态的有机体异质结太阳能电池相比，更为物质分布随机的实际太阳能电池中的载流子输运距离更长，尽管这样的设计大大缩减了激子扩散的长度。这也意味着，一维情况下聚合物中载流子的运动对于揭示体异质结太阳能电池的效率将变得非常重要。

作为聚合物链上载流子输运的决定因素，在实验中已经观察到了载流子输运受两个因素的影响：一个是在聚合物链中由于分子线极化导致的单体之间的电荷转移积分；另一个是由减少能量无序引起。^[57] 但除此以外，还有没有同样关键的因素对载流子的跃迁起影响？我们考虑这样一个情形：一个正在工作的太阳能电池就势必会暴露在外界光强的作用下，在太阳能电池中的聚合物链上作运动的载流子将会受到外界光激发的作用。加之聚合物链的长度比较长，那么在载流子输运的过程中，载流子极有可能吸收外界光子的能量而被激发。对于受激发载流子运动对聚合物太阳能电池的影响在最近考虑了 P3HT/PC60BM NPs 中光激发导致的 NP/电介质界面处电子深度自局域的实验中得到

了支持。[58] 不仅如此，这个实验中还报道了一种机制，即光激发条件下的载流子被再激发而形成了一个更深的聚合物链晶格畸变。由此，我们可以看到，一维情况下的一维情况下的一个载流子在外界光激发的条件下是如何运动的课题对于研究有机体异质结阳能的工作效率至关重要。在方法上，我们将同样考虑含时电子受外界光激发引起的跃迁过程，并结合传统的分子动力学方法，旨在深化外界光激发下的载流子在有机光伏器件，尤其是体异质结太阳能电池中的运动规律，即载流子的深度自陷效应为有机聚合物太阳能电池的研究提供了一个研究纬度。

第 2 章

有机共轭聚合物的理论模型与动力学方法

2.1 有机共轭聚合物的 Su Schrieffer Heeger 模型

有机共轭聚合物的典型模型是由聚合物分子晶格以及 π 电子所组成，其总能量包括晶格的能量和电子的能量两个部分。如果有 H 代表整个聚合物链体系的总能量， H_l 和 H_e 代表晶格部分的哈密顿量和电子部分的哈密顿量，那么有机共轭聚合物链的哈密顿量可以表示为这两个部分能量之和

$$H = H_l + H_e \quad (2.1)$$

其中，晶格部分的能量可以写成晶格所具有的动能 H_l^k 以及晶格的势能 H_l^p 之和，

$$H_l = H_l^k + H_l^p \quad (2.2)$$

晶格的动能涉及到晶格位移，记作 \mathbf{u}_n ，其代表第 n 个晶格距离其平衡位置发生的位移。其移动的速度用该位移表示为

$$\dot{\mathbf{u}}_n = \frac{\partial \mathbf{u}_n}{\partial t} \quad (2.3)$$

所有晶格的动能之和可以写成

$$T_l = \sum_n \frac{M}{2} \dot{\mathbf{u}}_n^2 \quad (2.4)$$

考虑所有晶格之间的弹性势能，

$$V_l = \frac{1}{2} \sum_n K(\mathbf{u}_{n+1} - \mathbf{u}_n)^2 \quad (2.5)$$

在这里，K 代表弹性常量。因此，晶格系统的整体哈密顿量为

$$H_l = \sum_n \frac{M}{2} \dot{\mathbf{u}}_n^2 + \frac{1}{2} \sum_n K(\mathbf{u}_{n+1} - \mathbf{u}_n)^2 \quad (2.6)$$

我们现在考虑电子部分的哈密顿量 H_e 。电子是在以电子声子相互作用的周期势场下运动的。同样地，我们用第 n 个晶格位移来表征其对第 i 个 π 电子的势能作用。如果原子所在的位置为平衡位置，我们设其位移为 \mathbf{R}_n^0 ，它相对于平衡位置移动了 \mathbf{u}_n ，那么原子的新位移位于

$$\mathbf{R}_n = \mathbf{R}_n^0 + \mathbf{u}_n \quad (2.7)$$

我们用 \mathbf{r}_i 代表第 i 个 π 电子的位置坐标， $V(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n)$ 代表第 n 个晶格上的原子对第 i 个原子上的 π 电子所作用的势能，那么整个晶格链上的所有原子对该 π 电子的势能之和为

$$U(\mathbf{r}_i) = \sum_n V(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n) \quad (2.8)$$

如果用 \mathbf{p}_i 代表电子的动量，m 表示电子的质量，那么电子的动能可以表示为

$$T_i = \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \quad (2.9)$$

在得到第 i 个位置上的电子势能以及其动能后，我们将可以把描述该电子的哈密顿量写成

$$H_e(i) = \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_n V(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n) \quad (2.10)$$

如果把所有电子的能量相加，我们可以把描述聚合物链上的所有 p_i 电子的哈密顿量写成

$$H_e = \sum_i H_e(i) = \sum_i [\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_n V(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n)] \quad (2.11)$$

由于原子的质量比电子的质量要大的多，所以其量子效应较小，在哈密顿量中，原子的动量不需要代换成算符，这就使得原子部分的哈密顿量是经典的。电子部分的哈密顿量则要复杂得多，因为它的动量必须是替换成算符 $-i\hbar\nabla_i$ 。薛定谔方程的解的难度也要大的多。在这里，我们考虑聚合物链的特点，采适当的近似方法，简化体系的哈密顿量。

在相邻的聚合物单体之间， π 电子的电子云（波函数）会互相交叠，因而只有相邻的原子之间的相互作用需要被考虑，此时的相互作用能我们设为函数 $-t(\Delta\mathbf{R}_n)$ ，其中 $\Delta\mathbf{R}_n = \mathbf{R}_{n+1} - \mathbf{R}_n$ ，函数 t 是相邻两个原子之间距离的函数。受此相互作用， π 电子可以从某个原子出发，跳向临近的原子。因此，在聚合物链上， π 电子的运动可以被描述为在聚合物单体上的跳跃组成。现在我们来看 π 电子的某一次跳跃，即从第 n 个原子的位置跳向近临的第 $n+1$ 个原子的位置。此时，在第 n 个原子的位置上，一个电子消失，而在第 $n+1$ 个位置上增加了一个电子。在量子力学中，这种跳跃过程可以被“产生算符” a_{n+1}^\dagger 与“湮灭算符” a_n 描述。 a_{n+1}^\dagger 表示在第 $n+1$ 个原子的位置上增加了一个电子，而 a_n 表示在第 n 个原子的位置上减少一个电子。那么，当电子从第 n 个位置跳向第 $n+1$ 个位置的过程就可以表示为 $a_{n+1}^\dagger a_n$ 。相反，电子从第 $n+1$ 个原子跳回第 n 个原子的过程是 $a_n^\dagger a_{n+1}$ 。发生这种跳跃的几率取决于相邻两个原子之间的相互作用 $-t(\Delta\mathbf{R}_n)$ ，其中 $\Delta\mathbf{R}_n = \mathbf{R}_{n+1} - \mathbf{R}_n$ 。该相互作用越强，表示跳跃的几率越大。因此，电子的哈密顿量可以写为

$$H_e = - \sum_n t(\Delta\mathbf{R}_n) (a_{n+1}^\dagger a_n + a_n^\dagger a_{n+1}) \quad (2.12)$$

在这里，略做一点补充：因为电子具有自旋 $S = \pm \frac{1}{2}$ ，为了表示跳跃电子的自旋状态，把产生与湮灭算符写成 $a_{n,s}^\dagger$ 和 $a_{n,s}$ ，说明在第 n 个原子上增加或减少了一个自旋为 s 的电子。此时，考虑到原子离开平衡位置 $\mathbf{R}_n^{(0)}$ 的位移非常小，这时候相邻原子间的距离 $\Delta\mathbf{R}_n = \mathbf{R}_{n+1} - \mathbf{R}_n = (\mathbf{R}_{n+1}^{(0)} - \mathbf{R}_n^{(0)}) + (\mathbf{u}_{n+1} - \mathbf{u}_n)$ 非常接近平衡位置 $\mathbf{R}_{n+1}^{(0)} - \mathbf{R}_n^{(0)}$ ，即 $|\mathbf{u}_{n+1} - \mathbf{u}_n|$ 。因此，我们可以把相互作用的跳跃几率 $t(\mathbf{R}_{n+1} - \mathbf{R}_n)$ 展开为

$$t(\Delta\mathbf{R}_n) = t_0 - \alpha(\mathbf{u}_{n+1} - \mathbf{u}_n) \quad (2.13)$$

其中， $t_0 = t(\Delta\mathbf{R}_n^{(0)}) = t(\mathbf{R}_{n+1}^{(0)} - \mathbf{R}_n^{(0)})$ ，把该式带入公式 (2.12)，可以得到哈密顿量

$$H_e = - \sum_{n,s} \left[t_0 - \alpha(\mathbf{u}_{n+1} - \mathbf{u}_n) \right] (a_{n+1,s}^\dagger a_{n,s} + a_{n,s}^\dagger a_{n+1,s}) \quad (2.14)$$

此时，整个聚合物链的哈密顿量变为

$$\begin{aligned} H &= H_e + H_l \\ &= - \sum_{n,s} \left[t_0 - \alpha(\mathbf{u}_{n+1} - \mathbf{u}_n) \right] (a_{n+1,s}^\dagger a_{n,s} + a_{n,s}^\dagger a_{n+1,s}) \\ &\quad + \frac{K}{2} \sum_n (\mathbf{u}_{n+1} - \mathbf{u}_n)^2 + \frac{M}{2} \sum_n \dot{\mathbf{u}}_n^2 \end{aligned} \quad (2.15)$$

这个哈密顿量被称为 Su-Schrieffer-Heeger 哈密顿量，简称为 SSH 哈密顿量。它是由 W.P. Su, Schrieffer 和 Heeger 三个人共同提出来的。[59]

在包含有 α 的一项中，同时包括了电子的产生湮灭算符 a^\dagger 与 a 和晶格运动的位移 u ，所以这一项是用来描述晶格原子与电子之间的相互作用。包含 t_0 项的只有电子的产生与湮灭算符，因此，它只表示电子跳跃的能量。哈密顿量最后的两项之包括晶格原子的位移，它表示的是原子的势能和动能。

此外，补充一下产生与湮灭算符变化为矩阵的对应法则：

$$\begin{aligned} a_m |m\rangle &= |0\rangle & a_m |0\rangle &= 0 \\ a_m^\dagger |0\rangle &= |m\rangle & a_m^\dagger |m\rangle &= 0 \end{aligned} \quad (2.16)$$

其中的波函数我们用 Dirac 符号表述，我们做如下规定， $|n\rangle$ 表示在第 n 个晶格上有一个电子， $|0\rangle$ 表示在晶格链对应位置上没有电子。因此， $a_m |m\rangle = |0\rangle$ 代表在第 m 个晶格位置上减少一个电子； $a_m |0\rangle = 0$ 表示在第 m 个位置上（本身没有电子的占据）再减小一个电子，这样是不允许的，所以这个变换的值是0。相反， $a_m^\dagger |0\rangle = |m\rangle$ 表示在原来没有电子占据的第 m 个位置增加了一个电子， $a_m^\dagger |m\rangle = 0$ 表示在有电子占据的第 m 个位置上再增加一个电子，这是不允许的，因此这个变换的值也是0。

2.2 电子本征谱与晶格动力学的计算

在得到了电子部分与晶格部分的哈密顿量后，我们就要对体系的能量与波函数进行定量的计算。晶格部分，前面已经提到过，采用“紧束缚近似”的经典处理，但考虑到晶

格运动的位移不仅影响了电子部分的哈密顿量，反过来，电子的能谱和波函数也会决定晶格运动下一时刻的位置和速度。因此，我们先把焦点放在求解电子部分的能谱和波函数。

参考式 (2.14)，我们必须先对它进行矩阵化：首先，我们对于原子的位移做一个代换，即 $\mathbf{u}_n = (-1)^n \phi_n$ ，代换后的物理量 ϕ_n 代表第 n 个位置上的位移序参量。然后，对于一维的共轭聚合物而言，我们把该哈密顿量代入矩阵的表达式

$$\begin{aligned}\langle m | H_e | n \rangle &= - \sum_{\beta} C^{\beta} A_{m,n}^{\beta} \\ C^{\beta} &= -[t_0 + \alpha(-1)^{\beta} (\phi_{\beta} + \phi_{\beta+1})] \\ A_{m,n}^{\beta} &= \langle m | a_{\beta+1}^{\dagger} a_{\beta} + a_{\beta}^{\dagger} a_{\beta+1} | n \rangle\end{aligned}\tag{2.17}$$

利用关系式 (2.16)，我们分别计算出 $\langle m | a_{\beta+1}^{\dagger} a_{\beta} | n \rangle$, $\langle m | a_{\beta}^{\dagger} a_{\beta+1} | n \rangle$

$$\langle m | a_{\beta+1}^{\dagger} a_{\beta} | n \rangle = \langle m | a_{\beta+1}^{\dagger} | \delta(\beta, n) \rangle \langle m | a_{\beta}^{\dagger} a_{\beta+1} | n \rangle = \langle m | a_{\beta}^{\dagger} | \delta(\beta + 1, n) \rangle\tag{2.18}$$

其中，

$$|\delta(\beta, n)\rangle = \begin{cases} |0\rangle, & \beta = n \\ 0, & \beta \neq n \end{cases}\tag{2.19}$$

我们可以得到，

$$\langle m | a_{\beta+1}^{\dagger} a_{\beta} | n \rangle = \langle m | a_{\beta+1}^{\dagger} | \delta(\beta, n) \rangle = \begin{cases} \langle m | n + 1 \rangle, & \beta = n \\ 0, & \beta \neq n \end{cases}\tag{2.20}$$

$$\langle m | a_{\beta}^{\dagger} a_{\beta+1} | n \rangle = \langle m | a_{\beta}^{\dagger} | \delta(\beta + 1, n) \rangle = \begin{cases} \langle m | n - 1 \rangle, & \beta + 1 = n \\ 0, & \beta + 1 \neq n \end{cases}\tag{2.21}$$

因此，数值上来说， H_e 将变成

$$\begin{aligned}\langle m | H_e | n \rangle &= \sum_{\beta} C^{\beta} A_{m,n}^{\beta} \\ &= \begin{cases} C_n = -[t_0 + (-1)^n (\phi_n + \phi_{n+1})], & m = n + 1 \\ C_{n-1} = -[t_0 + (-1)^{n-1} (\phi_{n-1} + \phi_n)], & m = n - 1 \end{cases} \quad (2.22)\end{aligned}$$

在得到该 H_e 的矩阵形式后，我们可以通过对该矩阵对角化而得到聚合物中电子运动的本征能谱和本征波函数。

在得到电子哈密顿量对应矩阵 $\langle \mu | H_e | \nu \rangle$ 之后，我们就可以得到该电子在聚合物中运动的本征波函数 $\langle \mu | \Psi^k \rangle$ ，其中 $k = 1, 2, \dots$ 。同时，本征能谱中的第 n 个能级也可以被得到，记作 ε^k 。我们把该哈密顿量的矩阵形式带入到薛定谔方程中

$$H_e |\Psi^k\rangle = \varepsilon^k |\Psi^k\rangle \quad (2.23)$$

其中，我们把描述电子在聚合物链中的运动用波函数 $|\Psi^k\rangle$ 表示，现在我们把该方程矩阵化：首先，我们用电子本征矢量 $|m\rangle$ 左乘在等式两边做内积得到

$$\langle m | H_e | \Psi^k \rangle = \varepsilon^k \langle m | \Psi^k \rangle \quad (2.24)$$

此时，展开波矢 $|\Psi^k\rangle$ 为 $|\Psi^k\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n | \Psi^k \rangle$ ，则有式 (2.24) 变为

$$\sum_n \langle m | H_e | n \rangle \langle n | \Psi^k \rangle = \sum_{n'} \varepsilon^k \langle m | n' \rangle \langle n' | \Psi^k \rangle \quad (2.25)$$

我们把式 (2.22) 代入到式 (2.25) 中，利用正交归一关系得到

$$C_{m-1} \langle m-1 | \Psi^k \rangle + C_{m+1} \langle m+1 | \Psi^k \rangle = \varepsilon_k \langle m | \Psi^k \rangle \quad (2.26)$$

我们把 Dirac 符号重新用普通函数记号来表示： $\mathcal{Z}_m^k \equiv \langle m | \Psi^k \rangle$ ，那么上式将变为

$$C_{m-1} \mathcal{Z}_{m-1}^k + C_{m+1} \mathcal{Z}_{m+1}^k = \varepsilon_k \mathcal{Z}_m^k \quad (2.27)$$

这里，我们可以考虑某时刻聚合物链体系的位移序参量 $\phi_n (n = 1, 2, \dots)$ 在 ΔT 时间段之后的状态 $\phi_n^{t+1} (n = 1, 2, \dots)$ 。通过对经典的牛顿运动方程进行运算，我们可以知道：

假设在质点群中有一个标记为第 n 个的质点，它的位置为 \mathbf{x}_n^t ，速度为 \mathbf{v}_n^t ，质量为 M_n 。并同时假设，在此时刻，该质点在势场 $U(\mathbf{x}_n^t)$ 中运动，因此该质点将受到 $\mathbf{F}_n^t = -\frac{\delta U(\mathbf{x}_n^t)}{\delta \mathbf{x}_n^t}$ 的作用。从该时刻起，该质点的运动方程即为

$$\begin{aligned}\mathbf{x}_n^{t+1} &= \mathbf{x}_n^t + \mathbf{v}_n^t \Delta T \\ \mathbf{v}_n^{t+1} &= \mathbf{v}_n^t + \frac{\mathbf{F}_n^t \Delta T}{M_n} \\ &= \mathbf{v}_n^t + (-1) \frac{U(\mathbf{x}_n^t) - U(\mathbf{x}_{n-1}^t)}{\mathbf{x}_n^t - \mathbf{x}_{n-1}^t} \frac{\Delta T}{M_n}\end{aligned}\quad (2.28)$$

类似的，我们将其中的 \mathbf{x}_n^t 代换成为 $(-1)^n \phi_n^t$ 即可以得到晶格位移序参量的含时演化，

$$\begin{aligned}\phi_n^{t+1} &= \phi_n^t + (-1)^n \mathbf{v}_n^t \Delta T \\ \mathbf{v}_n^{t+1} &= \mathbf{v}_n^t + \frac{\mathbf{F}_n^t \Delta T}{M_n} \\ &= \mathbf{v}_n^t + (-1)^{1-n} \frac{U(\phi_n^t) - U(\phi_{n-1}^t)}{\phi_n^t - \phi_{n-1}^t} \frac{\Delta T}{M_n}\end{aligned}\quad (2.29)$$

2.3 占据态的电子与晶格的耦合方程

首先，我们利用电子部分的哈密顿量，可以得到电子在聚合物链体系下的本征能谱和本征波函数。然后，我们利用经典牛顿力学得到了晶格的位移序参量含时演化的方程。但是，考虑到电子和晶格的相互作用，即在某一时刻的电子的本征能谱与本征波函数将和该时刻的晶格位移有函数关系，该关系直接影响了有电子实际占据情况下的晶格位移的运动方程。因此，我们需要关注在一个聚合物链体系中占据态的电子晶格耦合方程。假设我们对所有被占据能级的能量取和

$$E_\mu = \sum_i^\mu \varepsilon_i \quad (2.30)$$

μ 表示占据态的个数。我们把电子占据能量与晶格原子的能量求和，就可以得到体系的总能量

$$E = E_\mu + \frac{K}{2} \sum_i (\mathbf{u}_{i+1} - \mathbf{u}_i)^2 + \frac{M}{2} \sum_i \dot{\mathbf{u}}_i \quad (2.31)$$

考虑到体系必须要处于极小值状态才能使得晶格的位移序参量达到稳定，即具有稳定的位型。因此，对第 i 个位置的晶格原子，我们有方程

$$\frac{\delta E(\mathbf{u}_i)}{\delta \mathbf{u}_i} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots) \quad (2.32)$$

我们将式 (2.27)，式 (2.30)，式 (2.31) 带入式 (2.32) 中，可以得到

$$\mathbf{u}_{i+1} - \mathbf{u}_i = -\frac{2\alpha}{K} \left[\sum_k \mathcal{Z}_i^k \mathcal{Z}_{i+1}^k - \frac{1}{N} \sum_{i'} \sum_k \mathcal{Z}_{i'}^k \mathcal{Z}_{i'+1}^k \right] \quad (2.33)$$

其中， N 表示聚合物链体系由 N 个聚合物单体组成。

2.4 电子间相互作用 Hatree Fock 近似

电子之间的相互作用在强关联体系中必须考虑。有机导电聚合物材料中，整个能带宽度约为 $10eV$ ，但是此类材料的电子间相互作用一般都不大于 $5eV$ ，所以该体系不属于强关联体系。也因为如此，电子的相互作用在此范围内对电子的运动性质并不会带来显著的变化。所以，我们在描述电子间相互作用对体系哈密顿量的影响时，采用在 SSH 模型中加入扩展的 Hubbard 项，再利用 Hatree-Fock 近似来得到此相互作用。经过 Hubbard 模型修正后的哈密顿量为

$$H = H_{ssh} + H_{e-e} \quad (2.34)$$

其中， H_{e-e} 为电子与电子的相互作用

$$\begin{aligned} H_{e-e} &= \frac{U}{2} \sum_{n,s} \left(a_{n,s}^\dagger a_{n,s} - \frac{1}{2} \right) \left(a_{n,-s}^\dagger a_{n,-s} - \frac{1}{2} \right) \\ &\quad + V \sum_{n,s,s'} \left(a_{n,s}^\dagger a_{n,s} - \frac{1}{2} \right) \left(a_{n+1,s'}^\dagger a_{n+1,s'} - \frac{1}{2} \right) \end{aligned} \quad (2.35)$$

其中， U 和 V 是 Hubbard 项，分别表示同一个晶格格点上自旋相反电子的相互作用和相邻格点上的电子相互作用。再做 Hatree-Fock 近似后的哈密顿量可以表示为

$$\begin{aligned}
H_{e-e} = & \sum_{n,s} \left\{ U \left(\sum_{\mu} \left| \mathcal{Z}_{n,-s}^{\mu} \right| - \frac{1}{2} \right) \right. \\
& + V \left[\sum_s \left(\sum_k \left| \mathcal{Z}_{k-1,s}^{\mu} \right|^2 + \sum_{\mu} \left| \mathcal{Z}_{n+1,s}^{\mu} \right|^2 - 2 \right) \right] \left. \right\} a_{n,s}^{\dagger} a_{n,s} \\
& - \sum_{n,s} \left(V \sum_k^{\mu} \mathcal{Z}_{n,k}^{\mu} \mathcal{Z}_{n+1,k}^{\mu} \right) (a_{n+1,s}^{\dagger} a_{n,s} + a_{n,s}^{\dagger} a_{n+1,s})
\end{aligned} \tag{2.36}$$

在把 Hatree-Fock 近似加入 SSH 模型之后，可得到 Hubbard-SSH 模型的电子波函数

$$\begin{aligned}
\varepsilon_s^{\mu} \mathcal{Z}_{n,s}^{\mu} = & \left[U \left(\rho_{n,-s} - \frac{1}{2} \right) + V \left(\sum_{s'} \rho_{n-1,s'} + \sum_{s'} \rho_{n+1,s'} - 2 \right) \right] \mathcal{Z}_{n,s}^{\mu} \\
& - \left[V \sum_{\mu} \mathcal{Z}_{n,s}^{\mu} \mathcal{Z}_{n-1,s}^{\mu} + t_0 + \alpha (\mathbf{u}_{n-1} - \mathbf{u}_n) + (-1)^{n-1} t_e \right] \mathcal{Z}_{n-1,s}^{\mu} \\
& - \left[V \sum_{\mu} \mathcal{Z}_{n,s}^{\mu} \mathcal{Z}_{n+1,s}^{\mu} + t_0 + \alpha (\mathbf{u}_{n+1} - \mathbf{u}_n) + (-1)^{n+1} t_e \right] \mathcal{Z}_{n+1,s}^{\mu}
\end{aligned} \tag{2.37}$$

其中，电荷分布可以用 $\rho_{n,s} = \sum_{\mu} \left| \mathcal{Z}_{n,s}^{\mu} \right|$

2.5 有机共轭聚合物中电子跃迁的偶极矩计算

在外界光作用下，电子会被激发而跃迁，这里我们需要考虑电子跃迁的速率。如果我们把能带中靠近导带的局域能级记作 Γ_u ，用波矢 $|u\rangle$ 表示，且该能级上的电子占据数用 P_u 表示；靠近价带的局域能级记作 Γ_d ，用波矢 $|d\rangle$ 表示，且该能级上的电子占据数用 P_d 表示。因此，跃迁能级之间的电偶极矩为 $p = P_u \langle u | r | d \rangle$ ，其中 r 是电偶算符。那么，跃迁速率的表达式为

$$\begin{aligned}
\gamma_{ud} = & \frac{4(E_u - E_d)^3}{3\hbar^4 c^3} p^2 \\
= & \frac{4(E_u - E_d)^3}{3\hbar^4 c^3} \left(P_u \langle u | r | d \rangle \right)^2
\end{aligned} \tag{2.38}$$

其中，

$$\begin{aligned}
\frac{dP_u}{dt} = & -\gamma_{ud} P_u \\
P_d = & n - P_u
\end{aligned} \tag{2.39}$$

将该跃迁速率方程引入电子的动力学方程，即可探究激发下的电子动力学过程。

第 3 章

有机导电聚合物中的激子形成

具体来说，我们选定一个具有 200 个单体组成的一维聚合物链。在没有受到外界光强激发下，聚合物链会在能带中的导带与价带之间形成了一个如图 (3.1) 所示的带隙。

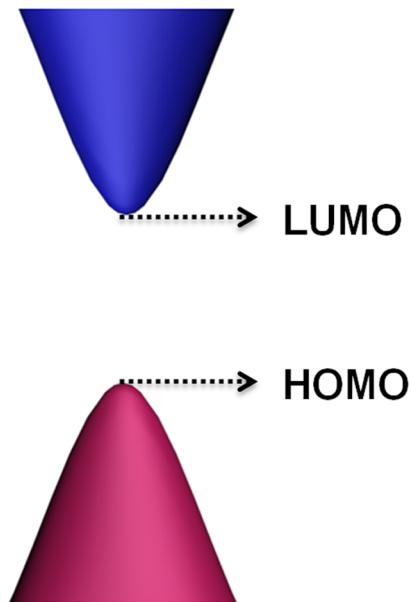


图 3.1: 聚合物链在未受光激发的启发下形成的能带

这里，为了描述晶格的位型，在基于聚合物链上第 n 个单元上的位移量 u_n 的基础上，我们作如下变换 $\phi_n = (-1)^n u_n$ 使得之后的晶格位型以一种平滑的方式呈现。在不受外界光积光激发的影响下，晶格位型主要表现为单双键之间交替轮流，此为二聚化的结果，如图 (3.2)。

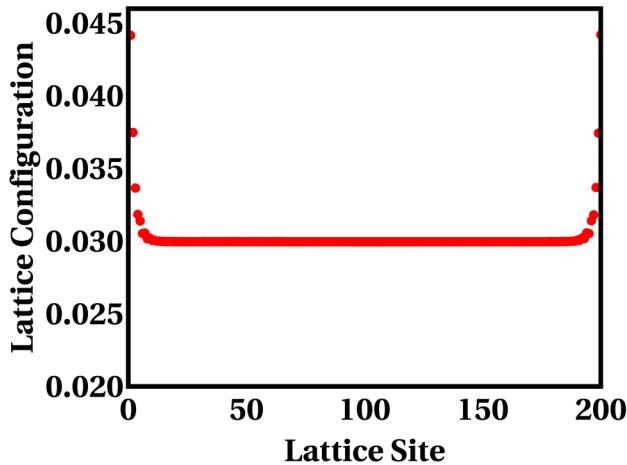


图 3.2: 聚合物链未受光激发下的启发下形成的位型

3.1 电子空穴对的局域

有机共轭聚合物太阳能电池在外界光激发的作用下, 如果当外界光的能量与构成有机共轭聚合物太阳能电池的聚合物材料能隙匹配, HOMO 上的电子将被激发到 LUMO 上去, 形成所谓的单线态激子。在最近的研究中, 为了在共轭聚合物以形成激子, A.J. Heeger 实验组分别利用了 $10\mu J/cm^2$, $20\mu J/cm^2$, $30\mu J/cm^2$, $40\mu J/cm^2$, 四种的外界光来激发共轭聚合物。实验发现, 单线态激子的局域和激子的形成两者并不同步。为了探寻造成两者不同的原因, 我们利用第三章提供的方法来刻画单线态激子的局域和形成过程。此外, 我们将从晶格原子位型的演变, 电子占据数变化, 和电子在空间的分布三个角度来细致的刻描述个过程。

如最近报告的实验所提供的结果, 我们选用 30 的外界激光激发共轭. 聚合物材料。随着外界光场的对共轭聚合物的激发, 描述聚合物的晶格畸变状况的晶格位型展示出不同于二聚化基态的行为, 如下图 (3.3)。

根据最近的实验所应用的外界光强, 我们在模拟中对共轭聚合物分子施加 $30\mu J/cm^2$ 的激光, 在 20 飞秒的时候, 原本均匀的二聚化基态开始形成了一个浅浅的凹陷。并且, 随着激发过程的演化, 在 20 飞秒到 140 飞秒之间, 局域于共轭聚合物分子链正中的晶格畸变逐渐变强。直到 140 飞秒, 可以从图 (3.3) 的晶格位形中判断, 在共轭聚合物分子链的中心, 晶格位型发生畸变并形成局域。共轭聚合物分子晶格畸变的同时, 也伴随着共轭聚合物分子在 $30\mu J/cm^2$ 的激光激发下电子跃迁的过程。如果 $30\mu J/cm^2$ 激光的光子能量恰好能符合导带和价带之间产生的能隙, 价带上的电子将吸收激发光光子的能量,

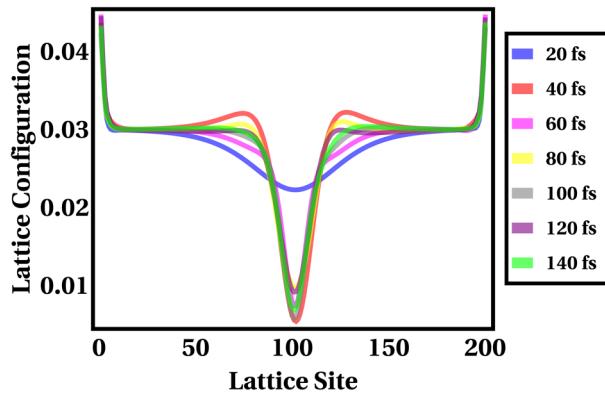


图 3.3: 晶格位型在 140 飞秒内的含时变化

跃迁至导带上，从而改变在 HOMO 和 LUMO 上电子的占据数。如图 (3.4) 所示，

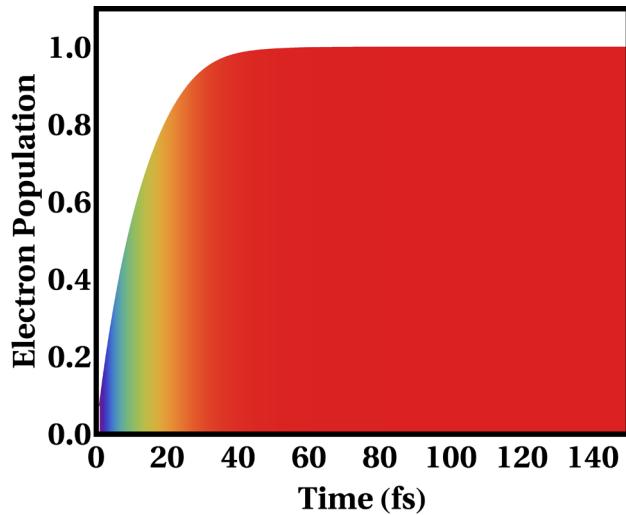


图 3.4: LUMO 上的电子占据数在 150 飞秒内的含时变化

由于外界光的激发，在 50fs 的时间内，HOMO 上的电子激发至 LUMO 能级。其中，在 $30\mu J/cm^2$ 外界光激发的初始时间 25fs 内，LUMO 上的电子占据数快速的增加，此后，LUMO 上的电子占据数开始缓慢的增加。直到 64fs，将 LUMO 能级上的电子占据数接近 1。最后，在 50fs 以后，各能级上电子占据数稳定。正如图 (3.4) 所显示的，由此也产生了我们需要解答的一个问题：在 $30\mu J/cm^2$ 外界光激发共轭聚合物材料的开始到 50fs 的时间段，随着电子从 HOMO 跃迁，LUMO 电子增加了，而在 50fs 以后电子占据数已经稳定的情况下，其状态将如何发生变化？

对于这个问题，我们需要考虑到共轭聚合物中较强的电子 - 声子相互作用，很自然将关注点转移到电子的空间行为上来。首先我们关注 $30\mu J/cm^2$ 外界光激发共轭聚合物后整个电子能谱的变化。由于电子 - 声子相互作用，电子状态的变化势必受到晶格的畸变

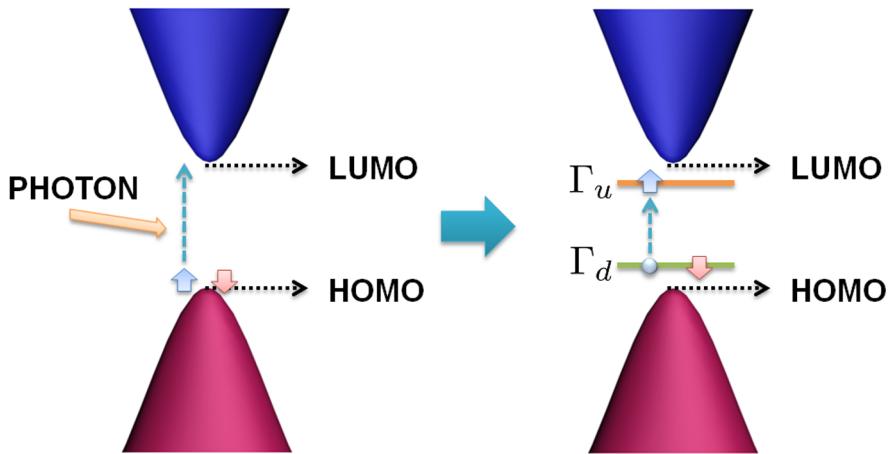


图 3.5: 聚合物链中局域能级形成的示意图

影响，这包括能谱和电子在空间的分布。图 (3.5)，正是显示了共轭聚合物分子受激后，HOMO 上的电子被激发至 LUMO 能级上后，原先的 HOMO 能级与 LUMO 能级逐渐向能隙中心移动。结合新的电子占据，原先的 HOMO 和 LUMO 逐渐演化成了构成新的激子的两个新状态， Γ_u 和 Γ_d ，它们用来描述构成新激子的电子状态和空穴状态。而上述的电子能谱和晶格的变化，也使构成新激子的电子状态发生改变。图 (3.6) 正是刻画在时间尺度上电子在共轭聚合物分子链上的分布。可以清晰的得到，在 $30\mu J/cm^2$ 外界光激发的初始 10fs，电子从 HOMO 开始跃迁至 LUMO，构成激子的电子是扩展态。但 20 飞秒后，电子开始被局域于共轭聚合物分子链的中间。随着外界光激发的继续，电子的局域态越来越明显，直至 50fs 左右，电子的局域态开始形成。结合晶格在时间尺度上的演化，可以发现光诱发形成激子的过程中，晶格的局域现象和电子的局域过程恰能相对应，以上两者恰恰形成了激子的局域。结合图 (3.4)，图 (3.5) 和图 (3.6) 可以发现，外界光激发诱导激子晶格局域，构成激子态的电子局域，恰恰与外界光诱导电子从初始的 HOMO 跃迁至 LUMO 后电子占据数的稳定所需的时间趋于一致，是 50fs，与最近实验结果一致。但由此也产生了新的问题：外界激发光的强度是否将直接影响激子晶格局域和电子态局域所需的时间？

3.2 外界光强对激子局域的影响

为澄清外界激发光的光强当共轭聚合物分子中激子局域的影响，结合实验结果，我们采用了光强为 $10\mu J/cm^2, 20\mu J/cm^2, 30\mu J/cm^2, 40\mu J/cm^2$ 的四种不同激光激发有机共

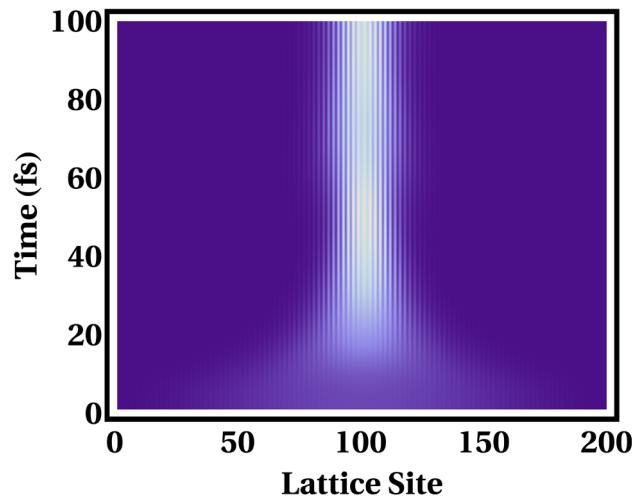


图 3.6: Γ_u 能级电子在聚合物链晶格上出现几率的含时演化

轭聚合物分子，展现对不同光强对激子的局域形成的影响。如图 (3.7)，随着光强的增加，外界光诱导电子从初始的 HOMO 跃迁至 LUMO 后电子占据数的稳定所需的时间逐渐变短。其中，光强为 $10\mu J/cm^2$ 激光诱发一个电子从 HOMO 跃至 LUMO 态所需时间为 196 fs。激光光强为 $20\mu J/cm^2$ 时，电子从 HOMO 跃至 LUMO 态所需时间为 97 fs。到外界激光强度升至 $40\mu J/cm^2$ 时，电子跃迁完成的时间减短为为 46 fs。如 (3.8) 所示，我们分别对比了从 $10\mu J/cm^2$ 到 $40\mu J/cm^2$

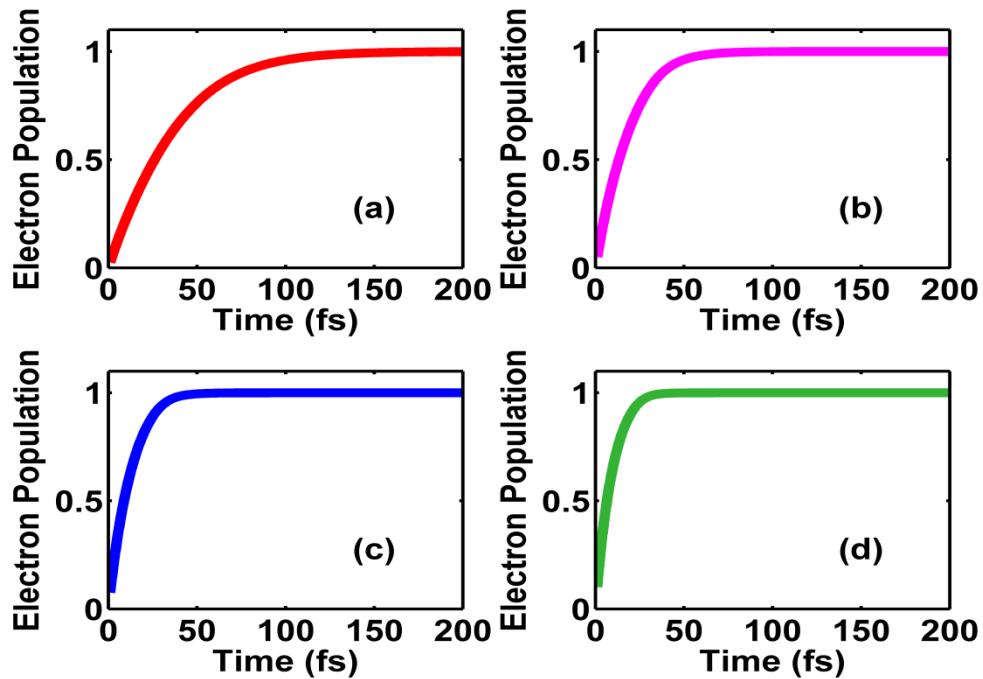


图 3.7: 光强为 $10\mu J/cm^2, 20\mu J/cm^2, 30\mu J/cm^2, 40\mu J/cm^2$ 的电子占据数

的 4 种不同外界光强下，共轭聚合物受激发后的晶格演化过程。由于外界激发光光强的增大，在激子形成过程中的电子跃迁完成所需时间缩短。由于共轭聚合物分子中电子 - 晶格相互作用，相应的晶格位形和电子态的演化也逐渐加速。在外界激发光光强为 $10\mu J/cm^2$ 时，晶格位形被稳定的局域所需时间为 200 fs。当外界激发光光强开始增强，诱发晶格局域畸变的时间也开始缩短。当外界光强增至 40 后，晶格位形被局域畸变的时间缩短至 40 fs。由于电子晶格相互作用，晶格的局域畸变和新的电子占据数自然地将诱发电子状态的变化。当聚合物受到外界光激发，作为构成激子状态的电子空穴对中的电子态，由于电子占据数变化显著如图 (3.4)，也自然发生变化，图 (3.6) 正是描述了上的电子共轭聚合物分子链上的含时分布过程。与晶格位形演化一致，当外界激发光光强开始增强，局域激子中电子的时间也开始缩短。当外界光强增至 40 后，激子中电子局域的时间缩短至 40 fs。可见，外界激发光的强度直接决定了电子跃迁和激子局域的所需时间。由此，也自然的产生了一个新的问题：激子晶格局域和电子态局域的完成是否标志了激子的形成？最近的实验也发现，激子的形成时间约为 1000fs，可见激子的局域时间要远早于激子的形成时间。那么是什么原因使得激子形成时间要长于激子局域的时间呢？

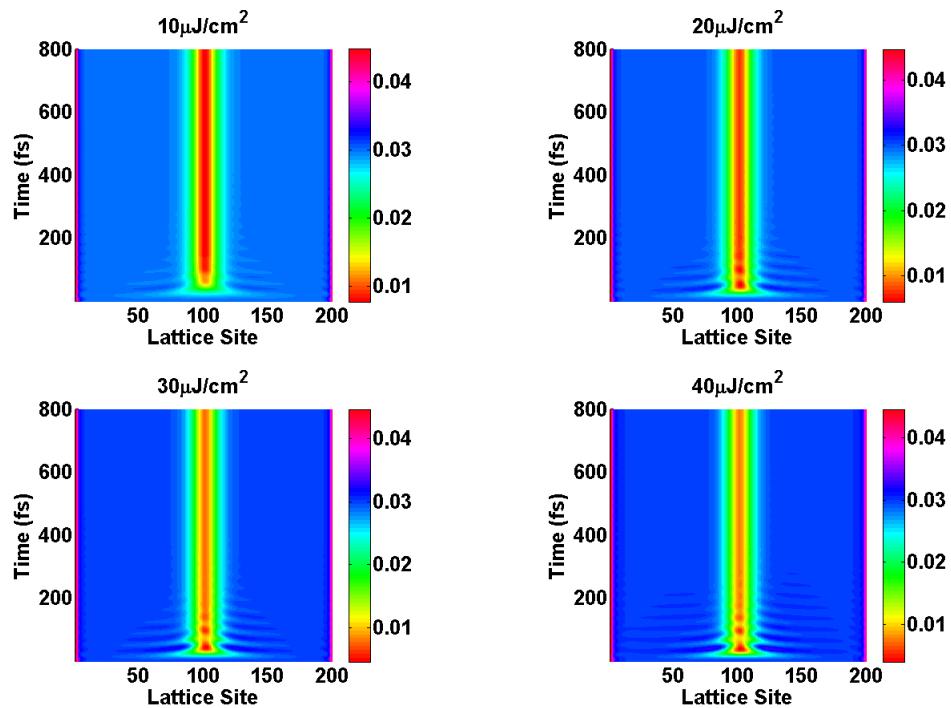


图 3.8: 光强为 $10\mu J/cm^2, 20\mu J/cm^2, 30\mu J/cm^2, 40\mu J/cm^2$ 的晶格位形

3.3 激子的弛豫

为了回答这个问题，我们需关注在更长的时间尺度下激子形成过程中各种能量的变化。当聚合物分子受到外界激发后，聚合物分子的总能量包括电子的能量、晶格的动能和势能。图 (3.9) 恰恰展现了在光强为 $30\mu J/cm^2$ 的外界激发下在 1200fs 内聚合物分子总能量的演化过程。可以发现，在光激发初始到 100 飞秒的时间范围，聚合物分子收到外界光激发后，不仅总能量迅速升至最大值如图 (3.9a)，而且在 100fs 左右电子的激发跃迁也已完成如图 (3.4)，但此时的总能量并没有处在一个稳定值。聚合物分子为了让总能量能够到达一个稳定值，进行能量的弛豫成了必要的环节。因此，我们把激子形成的整个过程分为两部分，激子的电子激发跃迁和激子的弛豫，如图 (3.9a) 所示。其中激子的电子跃迁激发的所需时间由外界光强决定，而完成跃迁激发后聚合物分子则进入了弛豫的过程。从图 4 可知在光强为 30 的外界激发下聚合物分子完成激子中的电子跃迁需要 64 fs，而此后则是聚合物分子的弛豫时间。图 (3.9a) 描述了弛豫过程中，体系能量经过振荡逐渐达到一个稳定的值，弛豫过程耗时 536fs。

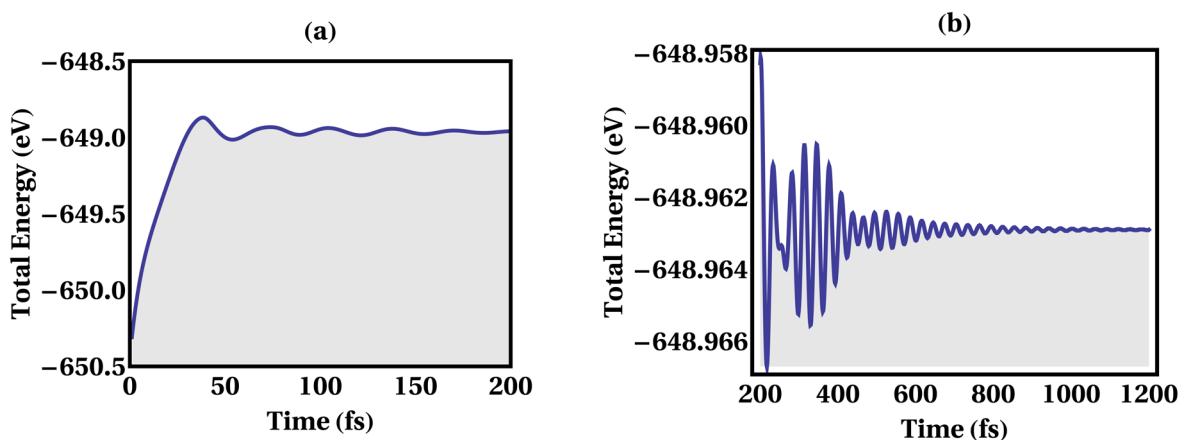


图 3.9: (a) 聚合物链的总能量 (前 200fs);(b) 聚合物链的总能量 (200fs 到 1200fs)

外界光完成激子的电子激发跃迁的同时，恰好也形成了激子的局域，不仅在晶格位形上，还是在电子状态上。此后，共轭聚合物分子步入了激子形成的弛豫过程。在形成激子的弛豫过程中，聚合物分子晶格的总能量和电子的能量是如何变化的呢？图 (3.10) 刻画了晶格能量在整个激子形成过程中的演化，其中在激子完成电子跃迁的时间段，即初始的 100fs 内，晶格动能和势能，如图 (3.10a) 和 (3.10b)，

经历了最大振荡，同时聚合物分子晶格也恰恰出现了局域畸变如图 (3.3)，但分子的晶格

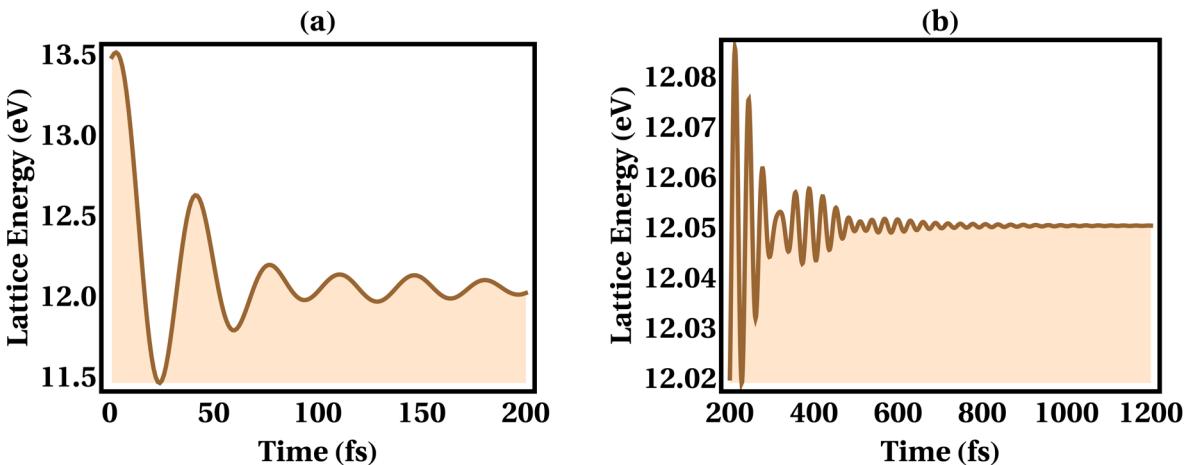


图 3.10: (a) 聚合物链中的晶格能量 (前 200fs);(b) 聚合物链中的晶格能量 (前 200fs)

的动能和势能并没有处于一个稳定值。在聚合物分子晶格形成局域畸变后，激子进入了弛豫过程。在考虑存在阻尼的情况下，晶格能量按照 25fs 的周期缓缓振荡，逐渐稳定，在 450 fs 左右能量处于稳定。与此相对应的是，三维含时的晶格位形演变图 (3.11) 清晰的展示，在聚合物分子受激形成激子的晶格局域后，弛豫过程中的晶格位形整体仍然按照 25 fs 的周期振荡，在晶格位形演化图的表面留下波痕，但振荡幅度随着时间的演化而逐渐减弱，直至 300fs 晶格位形稳定。由于共轭聚合物分子特有的电子晶格相互作用，晶格的弛豫也诱发了电子弛豫，从图 (3.12) 展示的激子形成过程中电子能量的演化可

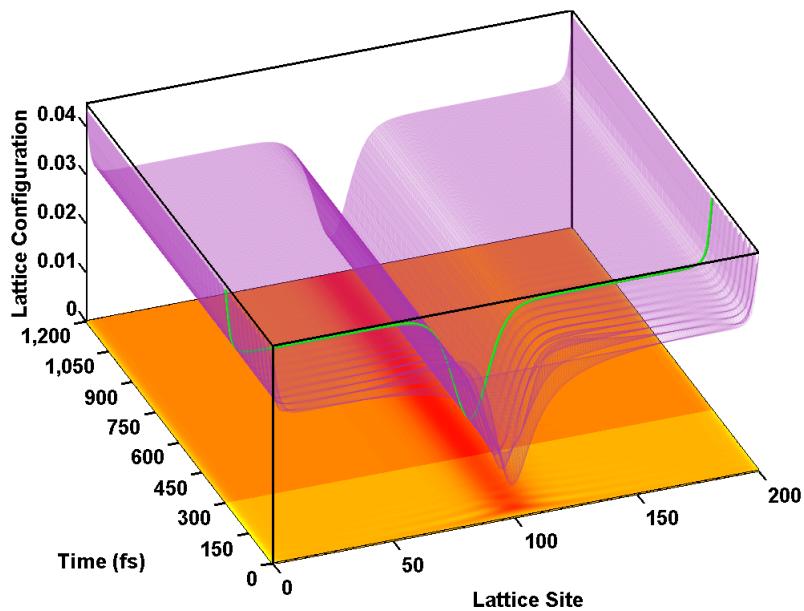


图 3.11: 聚合物链中晶格位形的演化

以看出，在激子完成电子跃迁的 100fs 内，晶格动能和势能的最大幅度的振荡也诱发了电子能量在此时间段的最激烈的振荡。随后的弛豫过程中，电子能量也逐渐开始趋于稳定，虽然电子的能量也按照 25fs 的周期缓缓振荡，也在 450fs 左右最终收敛。此刻，电子的局域状态 450 fs 的演化也进入稳定的局域状态，如图 (3.13) 所示。可见，当强度为 30 的外界光在激发共轭聚合物分子后，在 450 fs 左右，聚合物分子的总能量，晶格的势能，电子的能量，晶格的位形，以及电子的状态，趋于最终稳定，形成激子，与最近的实验结果相符。

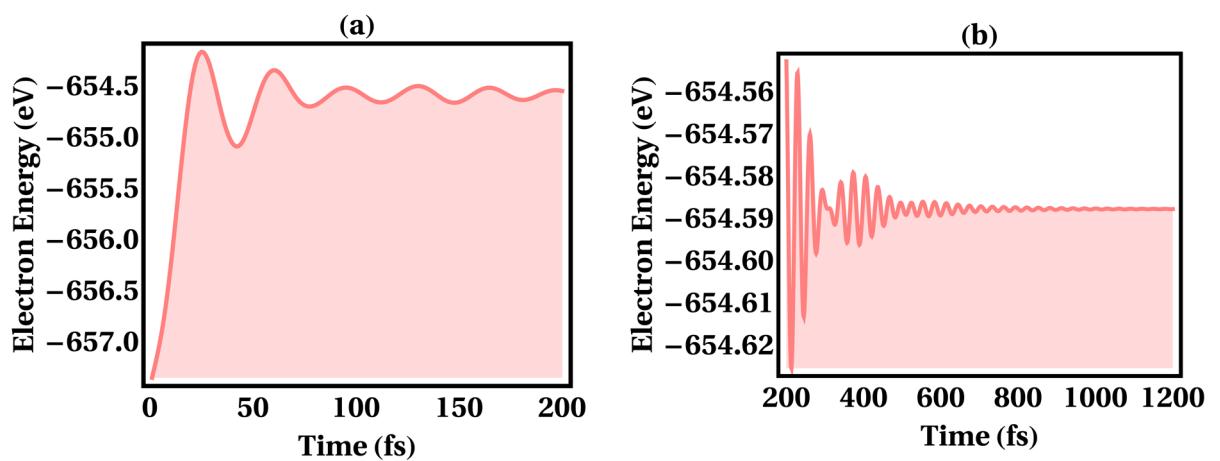


图 3.12: 共轭聚合物链中电子能量的演化

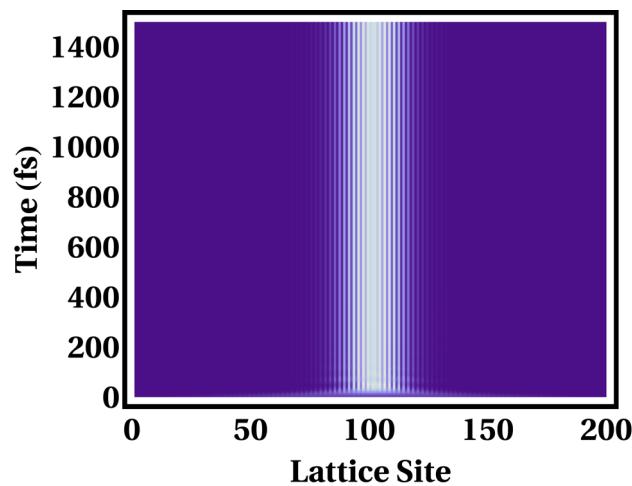


图 3.13: HOMO 能级电子在聚合物链晶格上出现几率的含时演化

3.4 结论

本文利用分子动力学方法揭示了在共轭聚合物分子受到外界光激发后，激子的形成过程分为两部分，激子的局域和激子的弛豫。在外界光的激发下，聚合物分子完成激子的电子跃迁过程中，也诱发了激子的局域，不仅激子的晶格位形成局域，而且电子态也形成局域。在激子的局域过程中，激子的能量发生剧烈振荡。当激子完成电子跃迁和局域后，共轭聚合物分子进入激子的弛豫过程，在此过程中，激子在保持局域的同时，激子的能量也按照固定的周期缓缓振荡，最终收敛，形成激子。此外，本文也揭示了在激子形成局域过程中，外界光强对激子局域时间的影响，发现外界光强的增大，不仅能缩短激子完成电子激发的时候，也将缩短激子形成局域的时间。

第 4 章

有机导电聚合物中的载流子输运

由于载流子的状态是孤子态，其中带正电荷的孤子态称为正极化子，而带负电荷的孤子态称为负极化子。因为在模拟太阳能电池的受体时，该受体吸收电子而形成负极化子，所以本文中讨论负极化子在电场作用下的运动的过程。它的电子结构示意图如 Fig 3 所示，HOMO 上方的局域能级占据了一个完整的电子，LUMO 下方的局域能级以及 LUMO 的各个能级上还没有任何电子的占据。整个系统处于基态中。同时，正极化子整体表现为正电性，如果我们将处于稳定基态的正极化子置于电场（电场应该是选取匀强的电场环境，此后补充电场环境的描述）环境中，在电场的作用下，负极化子将会在电场的作用下发生移动。二种条件下的极化子在电场中的运动被研究了，基态极化子和受激的极化子。

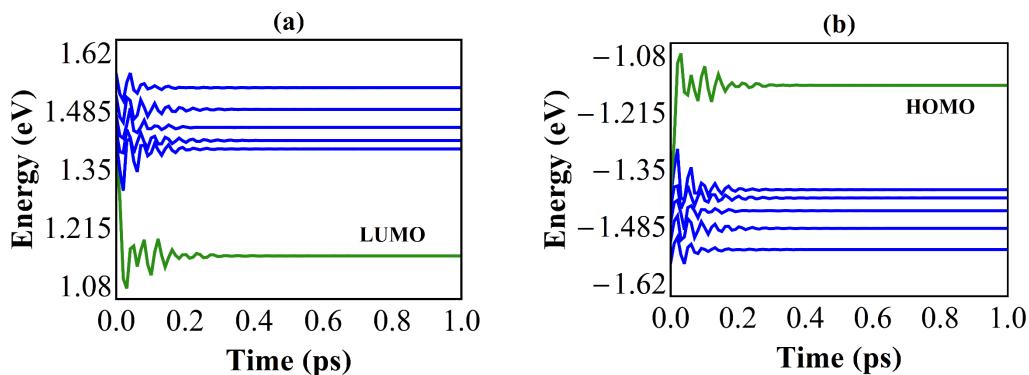


图 4.1: 靠近 HOMO 与 LUMO 能级的含时演化

4.1 基态极化子的输运性质

为了描述的方便，我们仍然用 200 个聚合物单体组成的一维聚合物链进行模拟。在聚合物太阳能电池中，一个受光激发的激子在给体与受体的界面处被拆分成了带电荷的载流子。在这个过程中，图 (4.1) 给出了靠近 HOMO 与 LUMO 能级（蓝色）及其本身（绿色）的含时演化过程。我们可以看到，HOMO 与 LUMO 的能级分别离开了它原本的状态，而在能隙中间表现为局域。为了简单表示这个过程，我们用图 (4.2) 来表示这个过程。为了表述的方便，我们重新命名了原本的 LUMO 能级为 Γ_u ，HOMO 能级为 Γ_d 。

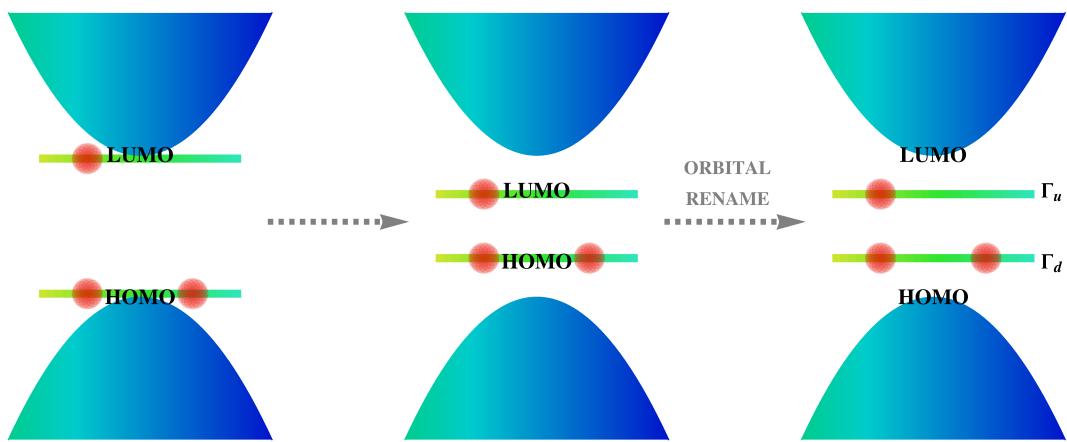


图 4.2: 在能带结构中，电子注入聚合物引起的能带变化并形成的负极化子

因为在聚合物链中输运的载流子是一个极化子，我们考虑其因为电子 - 声子相互作用引起的晶格位型的变化：极化子的存在会让晶格位型发生畸变，如图 (4.3)。这里，我们用晶格单体位移的绝对值 u 来描述晶格位型。其中靠近链中间的大部分的值都大于

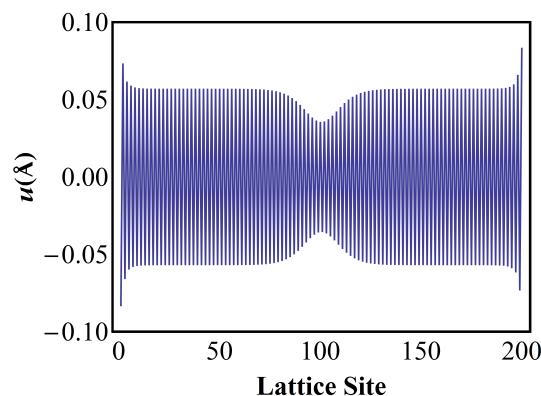


图 4.3: 极化子引起的晶格畸变

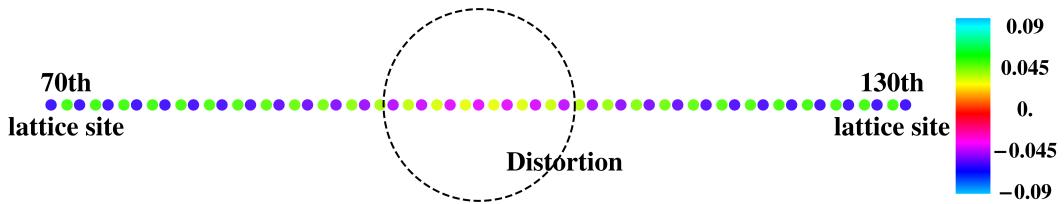


图 4.4: 基态时的负极化子在晶格上形成的畸变

-0.05\AA , 但略小于 0.05\AA 。这部分值是由负极化子引起的畸变导致的。如果我们把晶格的位移用颜色来表示来进行聚合物链畸变的可视化。如图 (4.4) 描述的是晶格链中位于第 70 个单体到 130 个单体的一段子链。畸变的这部分可以很明显地从颜色的不同模式中发现, 其位于第 100 个晶格位置, 即聚合物链的中间部分。

在外界电场的作用下, 一个负极化子在聚合物链上沿着电场方向相反的方向运动。为了描述这种运动, 一个处于基态的极化子在电场下的运动被研究了。如图 (4.5) 所示, 电场开始作用于极化子上的初始时刻, 令极化子处于第 50 个格点的位置上。在电场作用下, 极化子开始朝大于 50 个格点的方向运动, 直到 600fs 时, 极化子已经运动到大约 150 个格点位置。在整个运动的过程中, 极化子的运动位移与运动时间的关系基本保持线性关系。也就是说, 极化子在电场中的运动几乎是表现为线性的匀速的运动。

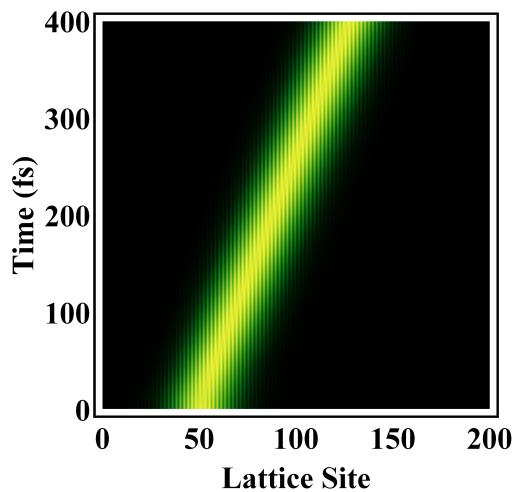


图 4.5: 电场下运动的负极化子

4.2 激发态极化子的输运性质

如果我们将电场作用下的极化子进行外界光的激发, 情况又会如何? 如图 (4.6a) 所示, 我们在 0fs 时刻开始将电场作用于基态的极化子上, 并且此时没有外界光激发的发

生，此时极化子处于第 50 个晶格的位置上。随着电场的作用，极化子开始在晶格上发生位移。在 200fs 前，极化子已经运动到了 100 个晶格位置附近。如果在 200fs 开始加上强度为 $20\mu J/cm^2$ 的外界光激发的作用，此时，极化子处于 100 个晶格位置附近，到 600fs 时刻，外界光激发作用下的极化子移动到第 150 格点的位置附近。显然的得到，外界光激发下的极化子在电场下的运动速率小于基态的极化子在电场下的运动速率。同时，如果单独观察激发前后的运动随时间的变化，它们都和时间呈线性关系。但是，计算发现，如果光强较小，例如，在图 (4.6) 中，我们使用 $0.2\mu J/cm^2$ 的光强在 200 fs 时激发极化子。极化子的运动随时间的变化会呈一个非线性的关系。之所以会形成这样的运动规律，我们猜测与极化子的自陷效应相关。

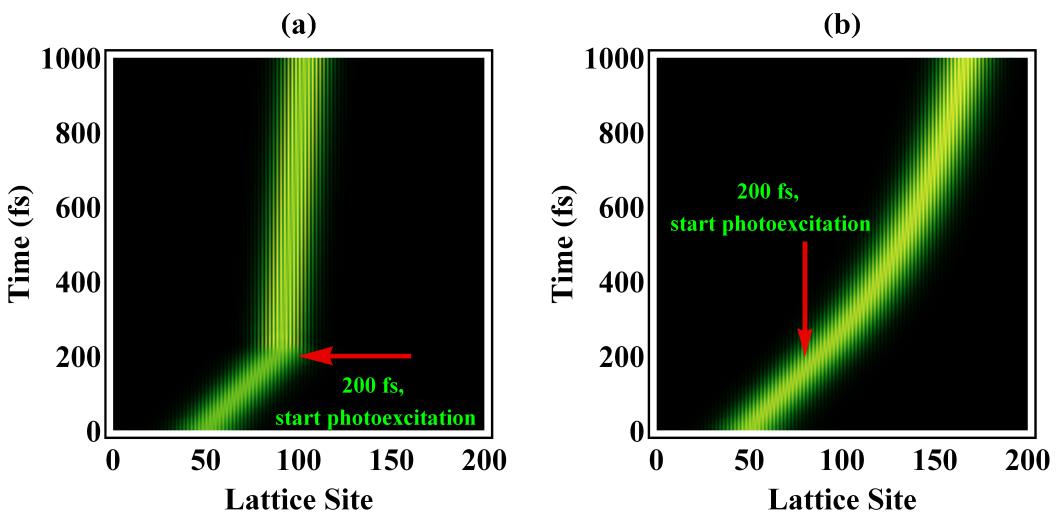


图 4.6: 外界光激发下的负极化子的运动: (a) 光强为 $20\mu J/cm^2$; (b) 光强为 $0.2\mu J/cm^2$

自陷效应即：共轭聚合物分子中，共轭聚合物分子轨道上的电子分布发生变化会直接影响晶格的结构，与此同时，晶格结构的变化也将促使电子在空间的重新分布，由此反复形成的新的晶格结构和电子结构。对于共轭聚合物分子，在外界激发下最常见的晶格变化就是的畸变。所以，晶格畸变的位置不仅代表了晶格运动的位置，同时也代表了极化子在晶格上的位置。从而，利用晶格位型，我们可以直接得到整个聚合物链上极化子在晶格链上运动的直观图像，如图 (4.7) 所示。图中聚合物链的长度是 200 格点，图中展示从 30 个格点到 150 个格点的部分；小球代表原子的位置，图例中的数值代表原子位移，单位是 Ångstrom。与图 (4.6a) 所描述的情况一样，初始时刻到 200fs 之间只有电场的作用，晶格畸变的位置从链的左端移动到了中部。而在 200fs 时刻加上 $20\mu J/cm^2$ 的外界光强，从 400fs 的晶格畸变可以看出，晶格畸变代表的原子之间偏离平衡位置的

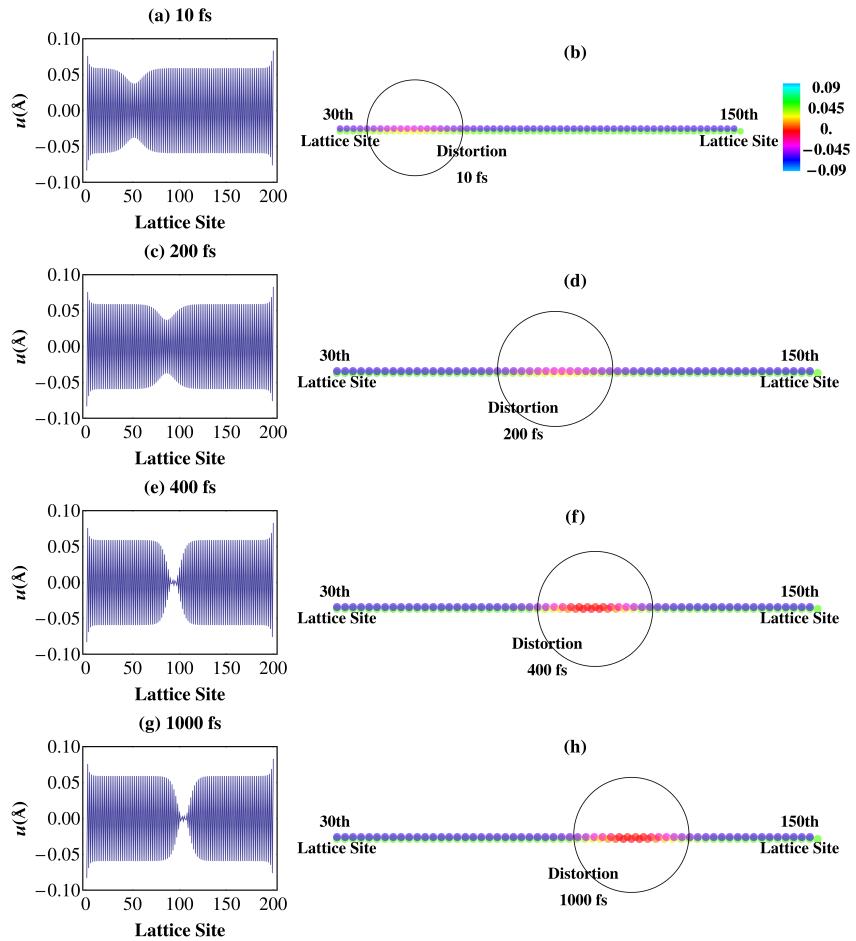


图 4.7: 在光强为 $20\mu J/cm^2$ 的外界光作用下的晶格畸变的运动

位移减小。同时，这一段晶格畸变的部分在 400fs 到 1000fs 内发生了一段非常小的移动，表明被激发状态下的极化子自陷效应引起的晶格运动变慢了，其运动规律与图 (4.6a) 所描述的极化子运动相对应。而图 (4.8) 给出了与图 (4.6a) 相对应的晶格运动，在 200fs 加入 $0.2\mu J/cm^2$ 的光强导致极化子被激发。400 fs 时，与 $20\mu J/cm^2$ 的情况不同，晶格的运动到了接近 150 个晶格的位置。表明弱光强对极化子运动速率的改变响应较慢。直到 1000 fs 时，晶格畸变的程度相比较 400fs 时出现了较为明显的变化，其表征的原子之间的平衡位置偏离减小了。这说明，在 400fs 到 1000 fs 之间，极化子受到光激发的影响一直在进行，此时的极化子还没有因为光激发而处于新的稳定状态。因此，我们可以知道，极化子在图 (4.6b) 中的位置随时间呈非线性的改变是由于弱光强下，激发态极化子还来不及形成新的稳定状态，导致自陷效应引起的晶格畸变一直处于变化当中。综上所述，稳定状态的极化子，不论激发态还是基态，在电场中运动时的位置随时间的变化呈线性关系。非稳定的极化子在电场中运动时的位置随时间的变化并非线性，且被激发的程度越大，极化子的运动速度就越慢。

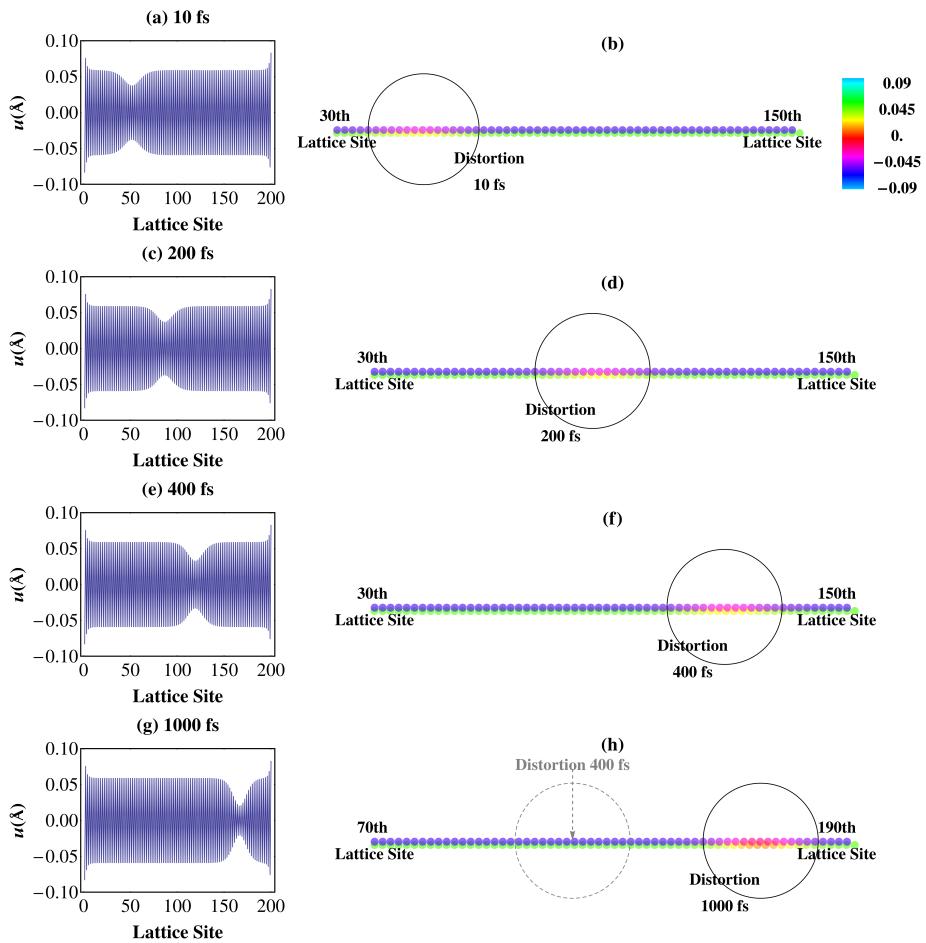


图 4.8: 在光强为 $20\mu J/cm^2$ 的外界光作用下的晶格畸变的运动

激发程度的大小可以由能级结构来表征。如果我们观察外界光激发作用下极化子在电场中的运动的整个过程中能级对应的电子占据数变化, 如图 (4.9) 所示, 在初始的 0fs 时刻, 基态的极化子开始受到电场的作用而, 上局域能级的电子占据数为 0, 随着电场的作用, 200fs 内, 电子占据数没有发生变化而保持为 0, 代表了极化子的能级结构没有发生改变, 即极化子仍然处于基态。200fs 时刻, 开始加入光强为 $20\mu J/cm^2$ (a) 和 $0.2\mu J/cm^2$ (b)

的外界光激发的作用, 可以看到, 在 200fs 到 400fs 时刻内, 对于强光作用下的上局域能级的电子占据数发生了明显的变化, 其数值从 0 迅速地上升到了 0.5 , 即极化子的能级结构发生了迅速地变化, 导致原本处于基态的极化子不再处于基态而形成了新的激发状态。在弱光强的作用下, 极化子能级结构的变化不明显且在 200fs 内也没有达到新的稳定状态。

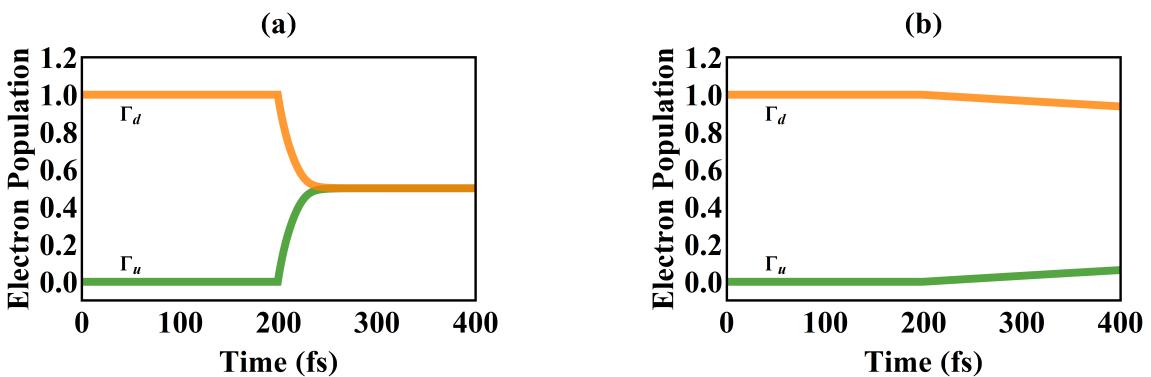


图 4.9: 电子占据数的含时变化: (a) 外界光强为 $20\mu J/cm^2$; (b) 外界光强为 $0.2\mu J/cm^2$

4.3 结论

共轭聚合物太阳能电池的原理涉及到载流子输运，该输运也在外界光强的作用下进行。本文通过传统分子动力学的方法研究了光激发下的载流子输运，发现外界光强的作用可能导致输运中的载流子被激发。而激发后的载流子输运速度明显低于基态载流子的输运速度。减速的原因是由于自陷效应引起的晶格运动的减速影响了极化子本身的输运速率。输运速度的降低可能会降低载流子被输运到电极的几率，最终影响太阳能电池工作的效率。

参考文献

- 孙鑫. 高聚物中的孤子和极化子 [M], 四川教育出版社, 1988:1-115.
- V.K. Sachdev, R. Kumar, A. Singh, et al. *Proc. ICSMT.* **1996**, 104-109.
- C. Hotta, *Physica. B*, **2003**(329), 1164-1165.
- N. Dupuis, V.M. Yakovenko, *Physica. B*, **1999(259)**, 1013-1014.
- R.E. Peierls, “Quantum Theory of Solids” (Oxford University Press, London 1955)
- Z. Wang, C.Q. Wu, X. Sun, *Chinese Phys. Lett.*, **(1985)**, 141
- H.L.E.J. Shirakawa, A.G. MacDiarmid and A.J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1977**, 578-580.
- 诸平, 张文根, 白川英树与导电聚合物发现力学纪学, **(2003)**, 18(1): 60-62.

9. J. Lippe, R. Holze, *synth. met.* (**1991**), 43(2): 2927-2936.
10. A. Bernanose, M. Comte, P. Vouaux, *J. Chim. Phys.* (**1953**), 50, 64.
11. A. Bernanose, P. Vouaux, *J. Chim. Phys.* (**1953**), 50, 261.
12. A. Bernanose, *J. Chim. Phys.* (**1955**), 52, 396.
13. A. Bernanose, P. Vouaux, *J. Chim. Phys.* (**1955**), 52, 509.
14. H. Kallmann, M. Pope, Bulk Conductivity in Organic Crystals, *Nature*. 186 (**1960**) 31–33. doi:10.1038/186031a0.
15. M. Pope, H.P. Kallmann, P. Magnante, Electroluminescence in Organic Crystals, *The Journal of Chemical Physics*. 38 (**1963**) 2042. doi:10.1063/1.1733929.
16. H. Kallmann, M. Pope, Positive Hole Injection into Organic Crystals, *The Journal of Chemical Physics*. 32 (1960) 300. doi:10.1063/1.1700925.
17. P. Mark, W. Helfrich, Space-Charge-Limited Currents in Organic Crystals, *Journal of Applied Physics*. 33 (1962) 205. doi:10.1063/1.1728487.
18. W. Helfrich, W. Schneider, Recombination Radiation in Anthracene Crystals, *Physical Review Letters*. 14 (1965) 229–231. doi:10.1103/PhysRevLett.14.229.
19. R. Partridge, *Polymer* (**1983**), 24 (6): 733.
20. R. Partridge, *Polymer* (**1983**), 24 (6): 739.
21. R. Partridge, *Polymer* (**1983**), 24 (6): 748.
22. R. Partridge, *Polymer* (**1983**), 24 (6): 755.
23. C. W. Tang, S. A. Vanslyke, *Applied Physics Letters* (**1987**), 51 (12): 913.
24. J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, et al., Light-emitting diodes based on conjugated polymers, *Nature*. 347 (**1990**) 539–541. doi:10.1038/347539a0.
25. M.A. Baldo, D.F. Obrien, Y. You, *Nature*, (**1988**), 395(10): 151-154.
26. Y. Cao, I.D. Parker, G. Yu, *Nature*, (**1999**), 397(6718): 414-417.
27. D. Kearns, M. Calvin, *J. Chem. Phys.*, (**1958**), 29: 950-951.
28. H. Kallmann, M. Pope, *J. Chem. Phys.*, (**1959**), 30: 585-586.

29. A.K. Ghosh *et al*, *J. Appl. Phys.*, **(1974)**, 45: 230-236.
30. H. Shirakawa *et al*, *Synthetic Metal*, **(1980)**, 1: 175-184
31. H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. Macdiarmid, *Chem Commun*, **(1977)**, 39: 1098-1101.
32. C.K. Chiang, C.R. Fincher Jr, Y.W. Park, *Phys. Rev. Lett.* **(1977)**, 39: 1098-1101.
33. B.R. Weinberger *et al*, *Synth. Metals.*, **(1982)**, 4: 187-197.
34. A. Haugeneder *et al*, *Phys. Rev. B.*, **(1999)**, 59: 15346-15351.
35. T. Stubinger, W. Brutting, *J. Appl. Phys.*, **(2001)**, 90: 3632-3641.
36. M. Theander *et al*, *Phys. Rev. B.*, **(2000)**, 61: 12957-12963.
37. E.S. Maniloff, V.I. Klimov, D.W. McBranch, *Phys. Rev. B.*, **(1997)**, 56: 1876-1881.
38. D. Vacar, E.S. Maniloff, D.W. McBranch, A.J. Heeger, *Phys. Rev. B.*, **(1997)**, 56: 4573-4577.
39. C.W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **(1986)**, 48: 183-185.
40. N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger and F. Wudl, *Science*, **(1992)**, 258: 1474–1476.
41. L. Smilowitz, N. S. Sariciftci, R. Wu, C. Gettinger, A. J. Heeger and F. Wudl, *Phys. Rev. B.*, **(1993)**, 47: 13835–13842.
42. C. H. Lee, G. Yu, D. Moses, K. Pakbaz, C. Zhang, N. S. Sariciftci, A. J. Heeger and F. Wudl, *Phys. Rev. B.*, **(1993)**, 48, 15425–15433.
43. S. Morita, A. A. Zakhidov and K. Yoshino, *Solid State Commun.*, **(1992)**, 82: 249–252.
44. S. Morita, S. Kiyomatsu, X. H. Yin, A. A. Zakhidov, T. Noguchi, T. Ohnishi and K. Yoshino, *J. Appl. Phys.*, **(1993)**, 74: 2860–2865.
45. S.M. Zhang, *Sem. Opto*, **(2003)**, 24:84.
46. A. Tsumura, H. Koezuka, T. Ando, *Appl. Phys. Lett.*, **(1986)**, 49:1210.
47. G. Horowitz, *Adv. Mat.*, **(1996)**, 8:242.

48. W.Y. Liang, Excitons, *Physics Education.* (**1970**) 5: 226–228. doi:10.1088/0031-9120/5/4/003.
49. C. Y. Yang and A. J. Heeger, *Synth. Met.*, (**1996**), 83: 85–88.
50. M. C. Scharber and N. S. Sariciftci, *Prog. Polym. Sci.*, (**2013**), 38: 1929– 1940.
51. J. Guo, H. Ohkita, H. Benten and S. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, (**2010**), 132: 6154–6164.
52. R. Tautz, E. D. Como, C. Wiebeler, G. Soavi, I. Dumsch, N. Frohlich, G. Grancini, S. Allard, U. Scherf, G. Cerullo, S. Schumacher and Jochen Feldmann, *J. Am. Chem. Soc.*, (**2013**), 135: 4282–4290.
53. S. R. Gonzalez, Y. Ie, Y. Aso, J. T. L. Navarrete and J. Casado, *J. Am. Chem. Soc.*, (**2011**), 133: 16350–16353.
54. Banerji, N.; Cowan, S.; Heeger, A. J. Exciton Formation, Relaxation, and Decay in PCDTBT. *J. Am. Chem. Soc.*, (**2010**), 132: 17459 – 17470.
55. Banerji, N.; Cowan, S.; Vauthey, E.; Heeger, A. J. Ultrafast Relaxation of the Poly(3-hexylthiophene) Emission Spectrum. *J. Phys. Chem. C*, (**2011**), 115: 9726 9739.
56. Devižis, A.; Serbenta, A.; Meerholz, K.; Hertel, D.; Gulbinas, V. Excited State Relaxation in Poly(spirobifluorene-co-benzothiadiazole) Films. *J. Chem. Phys.*, (**2009**), 131: 104902/1 – 7.
57. A. A. Kocherzhenko, S. Patwardhan, F. C. Grozema, H. L. Anderson and L. D. A. Siebbeles, *J. Am. Chem. Soc.*, (**2009**), 131: 5522–5529.
58. Z. Hu and A. J. Gesquiere, *J. Am. Chem. Soc.*, (**2011**), 133: 20850–20856.
59. W.P. Su, J. Schrieffer, A.J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.*, (**1979**), 42:1698.