

聚对苯撑及其烷氧基衍生物的能带研究*

陈志彬 黄美纯†

(厦门大学物理系, 厦门 361005)

(2005 年 10 月 30 日收到; 2006 年 4 月 5 日收到修改稿)

利用扩展 Hückel 分子轨道方法, 运用 BICON-CEDiT 程序包计算了聚对苯撑及其系列烷氧基取代物的一维能带结构. 计算结果表明: 聚合物的能带结构在很大程度上受到杂原子、侧链等因素的影响, 这与已知的实验结果相符; 随着烷氧基侧链中 C 原子数的改变, 聚合物的带隙呈现规律性变化. 理论计算得到的带隙值与已有的实验观察值符合得相当好.

关键词: 聚对苯撑, 烷氧基, 能带结构

PACC: 7855 K, 7115 F, 7120 C

1. 引 言

1990 年, Burroughes 等^[1]采用聚对苯乙炔 (PPV) 首次成功地制备出驱动电压仅 14 V、可输出黄绿光的有机高分子电致发光 (EL) 器件, 这标志着 EL 材料和器件的研究进入一个新的阶段. 迄今为止, 已有非常多的具有不同发光颜色的发光聚合物的报道^[2,3], 其中聚对苯撑 (PPP) 及其衍生物是一类重要的蓝色发光材料. 1992 年 Grem 等^[4]首先报道了使用 PPP 制作的发光器件, 1995 年他们又报道了使用低分子量的 PPP 及其衍生物制备的蓝色发光二极管^[5]. 由于 PPP 不能溶于一般的有机溶剂, 而且不易熔化, 为了提高 PPP 的可加工性, 有效的方法之一是在苯基上引入取代基, 以增加可溶性. 在实验上已有一系列可溶性的 PPP 合成并用于制作聚合物发光二极管^[6-9]. 但是由于合成手段和实验条件等诸多方面的限制, 使人们对该类物质的认识还不系统、不全面. 随着计算手段和方法的不断提高, 人们希望通过理论计算对一系列材料的不同性质进行分析, 进而归纳出可以指导材料合成的方向和理论. 本文运用扩展 Hückel 分子轨道 (EHMO) 方法, 对 PPP 及系列烷氧基取代物的能带结构进行计算, 得到各自的能带结构和电子态密度分布, 探讨了不同烷氧

基对能带的影响.

2. 计算原理

本文所采用的 EHMO 方法是一种紧束缚近似下的原子轨道线性组合法^[10]. 设原子轨道波函数为 μ , 可得到一组轨道基矢

$$\{ \mu(\mathbf{k}) \} = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \mu(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad (1)$$

式中, 求和遍及所有原胞, $\mu(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ 是第 μ 个原子轨道波函数, $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}$ 是相位因子. 对于 Schrödinger 方程

$$\hat{H} \psi_n(\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k}) \psi_n(\mathbf{k}), \quad (2)$$

由于

$$\psi_n(\mathbf{k}) = \sum_{\mu} c_{\mu n}(\mathbf{k}) \mu(\mathbf{k}), \quad (3)$$

因此将 (3) 式代入 (2) 式后可得

$$\hat{H} \sum_{\mu} c_{\mu n}(\mathbf{k}) \mu(\mathbf{k}) = E_n \sum_{\mu} c_{\mu n}(\mathbf{k}) \mu(\mathbf{k}). \quad (4)$$

(4) 式左乘 $\mu^*(\mathbf{k})$ 并对 \mathbf{r} 求积分, 得到

$$\begin{aligned} & \sum_{\mu} c_{\mu n}(\mathbf{k}) \mu^*(\mathbf{k}) \hat{H} \psi_n(\mathbf{k}) d\mathbf{r} \\ &= E_n(\mathbf{k}) \sum_{\mu} c_{\mu n}(\mathbf{k}) \mu^*(\mathbf{k}) \psi_n(\mathbf{k}) d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (5)$$

定义

$$\begin{aligned} H_{\mu}(\mathbf{k}) &= \langle \mu(\mathbf{k}) | \hat{H} | \mu(\mathbf{k}) \rangle, \\ S_{\mu}(\mathbf{k}) &= \langle \mu(\mathbf{k}) | \mu(\mathbf{k}) \rangle, \end{aligned} \quad (6)$$

* 国家高技术研究发展计划 (批准号: 2001AA313070) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: mchuang@xmu.edu.cn

进而得到方程

$$H(k) c_n(k) = E_n(k) S(k) c_n(k). \quad (7)$$

对(7)式中的 $H(k)$ 和 $S(k)$ 进行傅里叶展开,得到

$$H(k) = \sum_R e^{ik \cdot R} H(R), \quad (8)$$

$$S(k) = \sum_R e^{ik \cdot R} S(R),$$

在 EHMO 方法中, \hat{h} 是关于价电子的单电子算符,电子间的相互排斥作用被忽略了. $H(R)$ 矩阵的对角元素等于价电子轨道离化能. 对于 $H(R)$ 的其他元素,我们采用 Wolfsberg-Helmholz 公式进行了近似处理,

$$H_{st}(R) = \frac{1}{2} K(H_{ss} + H_{tt}) S_{st}(R). \quad (9)$$

这里 K 可以是常数^[11],也可以由下式决定^[12]:

$$K = \frac{H_{st} - H_{tt}}{H_{ss} + H_{tt}}, \quad (10)$$

式中

$$K = \frac{H_{ss} - H_{tt}}{H_{ss} + H_{tt}}. \quad (11)$$

也可将 K 取成与距离有关的形式,

$$K = 1 + \left(\frac{H_{st} - H_{tt}}{H_{ss} + H_{tt}} \right) e^{-(R-d_0)/q} \\ = 1 + K e^{-(R-d_0)/q}, \quad (12)$$

$$q = 1 + \left\{ \left[(R-d_0) - |R-d_0| \right] \right\}^2, \quad (13)$$

式中, d_0 是对轨道半径求和, q 是经验参数. 经过近似处理后可以得到 $H(R)$ 的矩阵元

$$H_{ss}(k) = H_{ss}^{(0,0)} \left(1 - K + K S_{ss}(k) \right), \\ H_{st}(k) = \frac{1}{2} K \left(H_{ss}^{(0,0)} + H_{tt}^{(0,0)} \right) S_{st}(k). \quad (14)$$

对(7)式左乘 S^{-1} ,得到

$$S^{-1} H(k) c_n(k) = E_n(k) c_n(k). \quad (15)$$

可见 $E_n(k)$ 是 $S^{-1} H$ 对应矩阵的本征值.

在 EHMO 方法中,各原胞闭壳层系统的总能 E_{EHMO} 表示为

$$E_{EHMO} = \frac{1}{V_{BZ}} 2 \sum_n^{OCC} E_n(k) d(k), \quad (16)$$

即对所有被占有的电子能级 $E_n(k)$ 求和,再对整个布里渊区 BZ 求积分. 对于开壳层系统,要用态密度求 E_{EHMO} ,这时 E_{EHMO} 表示为

$$E_{EHMO} = \int_{E_b}^{E_F} g(E) E dE, \quad (17)$$

式中, E_F 表示费米能级, E_b 是计算过程中得到的能量最低值. 结合能为

$$E_{EHMO} = E_{EHMO} - \sum_s b_s^0 H_{ss}, \quad (18)$$

式中 b_s^0 是自由原子的轨道能级占有数. 总能 E_{tot} 是结合能与静电排斥能 E_{rep} 之和,

$$E_{tot} = E_{rep} + E_{EHMO}, \quad (19)$$

$$E_{rep} = \frac{1}{2} \sum_m^M \sum_{\mu} \sum_{\nu} E_{rep}^{(0,m)}, \quad (20)$$

式中上角标 $(0, m)$ 表示初始原胞与第 m 个原胞间的相互作用. μ 与 ν 之间的排斥能可以表示为

$$E_{rep} = \frac{Z_{\mu} Z_{\nu}}{R_{\mu\nu}} - \frac{1}{2} \left[Z_{\mu} \int_0^{R_{\mu\nu}} \frac{1}{|R_{\mu\nu} - r|} dr \right. \\ \left. + Z_{\nu} \int_0^{R_{\mu\nu}} \frac{1}{|R_{\mu\nu} - r|} dr \right]. \quad (21)$$

(21) 式中的积分项可作如下变换:

$$\int_0^{R_{\mu\nu}} \frac{1}{|R_{\mu\nu} - r|} dr = \frac{1}{R_{\mu\nu}} \sum_{nl}^0 b_{\mu, nl}^0 \left[1 - \frac{e^{-2\mu, nl R_{\mu\nu}}}{2n} \sum_{p=1}^{2n} \left(2 R_{\mu\nu}^{-\mu, nl} \right)^{2n-p} \frac{1}{(2n-p)!} \right]. \quad (22)$$

以上就是本文计算所依据的原理.

3. 参数选择和计算结果

本文所计算的 PPP 及其烷氧基衍生物的结构如图 1 所示.

3.1. 参数的选择

采用晶体轨道计算程序 EHMACC 对结构进行

优化处理,取总能最小时的键长和键角. 优化后 PPP 苯环上 C—C 键长约为 0.141 nm, C—H 键长为 0.108 nm, 其烷氧基衍生物侧链上 C—C 键长约为 0.160 nm, O 原子与相邻苯环上的 C 原子的键长约为 0.149 nm, O 原子与侧链上相邻 C 原子的键长为 0.154 nm. 在对不同的烷氧基衍生物进行优化后,发现各原子间的夹角和 C—H 键长对总能的影响很小,大约在 0.001 eV 左右. 因此,在实际的计算中采用标准的化学成键角度. θ 取程序的默认值,

$= 3.5 \text{ nm}^{-1}$, $= 1.1$.

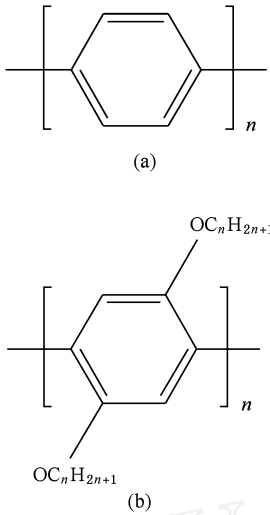


图 1 PPP 及其烷氧基衍生物的结构图 (a) PPP 的结构图, (b) PPP 烷氧基衍生物的结构图

3.2. 计算结果

通过计算,得到 PPP 及其 2,5 位烷氧基取代物的能带结构 $E_n(k)$ 并可画出各自的能带图和电子态密度图,图 2 和图 3 分别是 PPP 和聚(2,5-正二庚氧基对苯撑) (DHO-PPP) 的能带和态密度图. 表 1 给

出了计算得到的 E_g 和实验值. 从图 2、图 3 可以看出,PPP 和 DHO-PPP 的带隙都在 Γ 点,计算得到的 E_g 与实验值仅差 0.1 eV 左右. 对于其他 2,5 位侧链是烷氧基的 PPP 衍生物, E_g 随着侧链中 C 原子数的变化也发生了一定的改变,其变化趋势如图 4 所示. 从图 4 可以看出,PPP 烷氧基衍生物的带隙比 PPP 的带隙宽,但随着侧链 C 原子数的增加,衍生物带隙的变化不是很大.

表 1 PPP 及其烷氧基衍生物带隙的理论值与实验测量值

材 料	E_g (EHMO)/eV	E_g (实验值)/eV
PPP	2.81	2.7—3.0
DHO-PPP	3.20	3.3
DO-PPP	3.01	3.4—3.6
聚(2,5-正二甲氧基对苯撑)	3.02	—
聚(2,5-正二乙氧基对苯撑)	3.06	—
聚(2,5-正二丙氧基对苯撑)	3.09	—
聚(2,5-正二丁氧基对苯撑)	3.10	—
聚(2,5-正二己氧基对苯撑)	3.11	—

注:对于带隙的实验值,PPP 取自文献[4,13],DHO-PPP 取自文献[14],DO-PPP 取自文献[15].

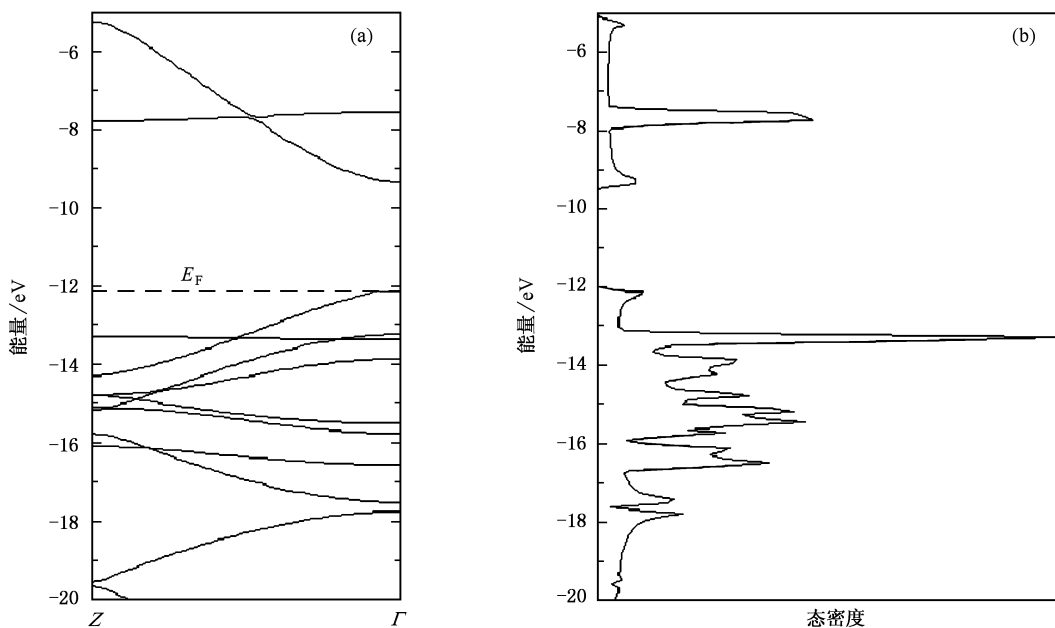


图 2 PPP 的电子结构图 (a) 能带图, (b) 电子态密度图

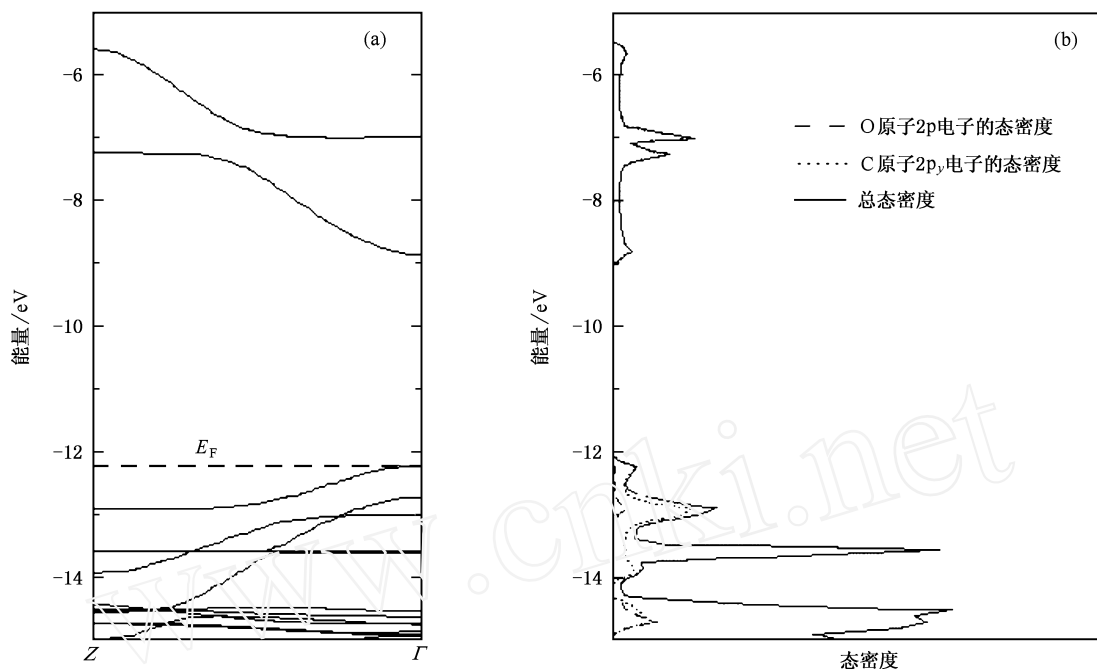


图3 DHO-PPP的电子结构图 (a)能带图,(b)电子态密度图

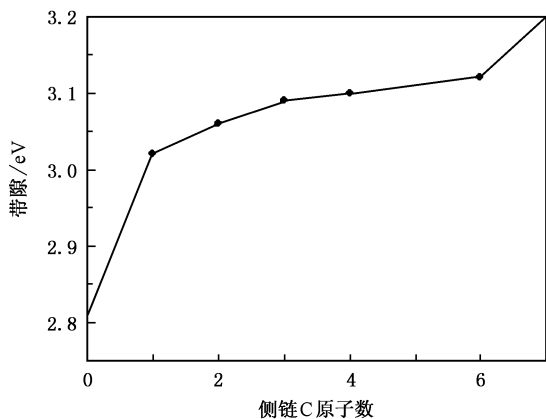


图4 PPP 烷氧基衍生物的带隙与侧链C原子数的关系

4. 结 论

从计算结果看,采用 EHMO 方法计算 PPP 及 2,

5 位烷氧基取代物的能带结构,所得到的 E_g 与实验值符合得相当好. 随着烷氧基的加入,能带出现蓝移,而且随着侧链 C 原子数的增加带隙呈现逐步增大的趋势,但增大的幅度不是很大. 从对 DHO-PPP 态密度图的分析可以看出,带隙附近的态密度主要是由 C 原子的贡献,其中在导带底和价带顶附近的态密度主要是由 C 原子的 p_y 轨道上电子的贡献;O 原子 2p 轨道上的电子对态密度的贡献主要集中在价带顶附近,说明聚合物的能带结构在很大程度上受到 O 原子的影响. 考虑到 PPP 衍生物可能存在着多种形式,我们还计算了聚(2-正葵氧基对苯撑)(DO-PPP)的能带结构,得到的 E_g 与实验值符合较好. 这也说明采用 EHMO 方法计算 PPP 及其烷氧基衍生物,所得结果能够较好反映不同取代物对能带结构的影响,可作为合成不同发光波长 PPP 材料的参考.

- [1] Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R *et al* 1990 *Nature* **347** 539
- [2] Fukuda M, Sawada K, Yoshino K 1993 *J. Polym. Sci. A* **31** 2465
- [3] Yang Y 1997 *MRS Bull.* **31** 31
- [4] Grem G, Leditzky G, Ullrich B 1992 *Adv. Mater.* **4** 36
- [5] Grem G, Leising G 1993 *Synth. Metal.* **55** 4105
- [6] Schluter A D, Wegner G 1992 *Acta Polym.* **44** 59

- [7] Yamamoto T 1992 *Progr. Polym. Sci.* **17** 1153
- [8] Percec V, Zhao M, Bae Y 1996 *Macromolecules* **29** 3727
- [9] Yang Y, Pei Q, Heeger A J 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 934
- [10] Xie X D, Lu D 1998 *Solid States Band Theory* (Shanghai: Fudan University Press) p28 (in Chinese) [谢希德、陆 栋 1998 固体能带理论(上海:复旦大学出版社)第 28 页]
- [11] Wolfsberg M, Helmholz L 1952 *J. Chem. Phys.* **20** 837

- [12] Ammeter J H, Burgi H B, Thibeault J C 1978 *J. Am. Chem. Soc.* **100** 3686
- [13] Vahlenkamp T, Wegner G 1994 *Macromol. Chem. Phys.* **195** 1993
- [14] Wang H Q, Liu Y L, Zeng F D *et al* 1999 *Funct. Mater.* **30** 209 (in Chinese) [王海侨、刘艳林、曾繁涤等 1999 功能材料 **30** 209]
- [15] Yang Y, Pei Q, Heeger A J 1996 *Synth. Metal.* **78** 263

Study of the band structure of the poly (para-phenylene) and its alkoxy derivatives *

Chen Zhi-Bin Huang Mei-Chun[†]

(Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

(Received 30 October 2005; revised manuscript received 5 April 2006)

Abstract

In this paper, the one-dimensional band structures of poly (para-phenylene) (PPP) and its alkoxy derivatives are calculated by an extended Hückel method (BICON-CEDiT code). The results of the band gaps E_g of these materials are in agreement with the available experimental data. In addition, we found the band gaps of PPP's alkoxy derivatives become wider as the carbon atoms increase in alkoxy side chain. The calculation indicates that the heteroatom and side groups have an obvious effect on the band structure of polymer, which is also consistent with the experimental results. The results are useful for synthesizing PPP with different emitting wavelength.

Keywords: poly (para-phenylene), alkoxy, band structure

PACC: 7855K, 7115F, 7120C

* Project supported by the National High Technology Development Program of China (Grant No. 2001AA313070).

[†] Corresponding author. E-mail: mchuang@xmu.edu.cn