

钉扎效应对聚噻吩中双空穴极化子附近 局域振动模的影响*

谢 尊¹⁾²⁾ 安 忠¹⁾ 李有成¹⁾ 刘 英¹⁾

¹⁾ 河北师范大学物理学院, 石家庄 050016)

²⁾ 河北工业大学材料学院, 天津 300130)

(2004 年 5 月 17 日收到, 2004 年 12 月 13 日收到修改稿)

基于扩展的二维 Su-Schrieffer-Heeger 模型, 研究了库仑钉扎作用对聚噻吩中双空穴极化子附近的局域振动模的影响. 除了与激发方式无关的本征振动模外, 发现了与激发方式相关的声子振动模式. 计算结果与聚噻吩红外和拉曼光谱实验数据相当符合, 从而对掺杂诱导和光致激发下聚噻吩吸收光谱的区别给出了较好的理论阐释.

关键词: 聚噻吩, 钉扎效应, 吸收光谱, 局域振动模

PACC: 8120S, 7190, 6320P

1. 引 言

近年来的实验表明, 聚噻吩是很有意义的杂环共轭高聚物之一. 在它的高品质膜上实现了相反的电化学掺杂. 这个实验说明在充电电池中聚噻吩可能被用作阴极材料. 实验过程中人们还发现, 随掺杂浓度的变化聚噻吩膜的颜色跟着发生变化, 这一现象说明聚噻吩可能是制造电化色装置的好材料. 新颖的特性激发了人们对聚噻吩理论模型的研究, 以便从本质上解释并预测其特性.

聚合物中不同的元激发(如极化子、双极化子、激子等)具有自己特定的本征振动模式, 可以通过红外和拉曼光谱来检测, 因此可以看成是它们的“指纹”^[1,2]. 人们试图通过对聚噻吩元激发局域振动模的研究来了解它的主要元激发类型. 基于一维的 Su-Schrieffer-Heeger (SSH) 模型^[3,4], 解士杰等^[5,6]发现聚噻吩双极化子附近存在 7 个局域振动模, 比聚噻吩红外和拉曼谱中发现的吸收峰的数目少很多^[7]. 一维模型的实质是忽略了聚噻吩的平面结构, 假设垂链方向的振动幅度要比链方向小得多. 我们考虑了聚噻吩的平面结构, 将其 SSH 模型推广到二维平面, 研究了周期性边界条件和自由边界条件下聚噻吩的双极化子的动力学特性. 对声子谱的研究^[8-10]

表明, 聚噻吩的二维平面结构对其性质起着至关重要的作用. 计算结果发现在双极化子附近存在十几个局域振动模, 能解释聚噻吩的 4 条强红外吸收谱线和 4 条拉曼共振谱线. 我们知道, 聚噻吩的拉曼共振谱线^[11]有 6 条, 红外吸收谱线有强弱两组, 而且还存在与激发方式密切相关的吸收谱线. 掺杂聚噻吩在中红外波段观测到了杂质钉扎吸收^[12]线 370 cm^{-1} , 在光诱导聚噻吩中观测^[7]到 900 和 1435 cm^{-1} 两个较宽的红外吸收谱线. 为了更准确地确定聚噻吩的元激发结构及其振动谱, 在本文中我们进一步研究了钉扎效应对聚噻吩二维局域振动模的影响.

2. 理论模型

基态非简并聚噻吩中的极化子是由掺杂或光致激发产生的, 因此我们以聚噻吩扩展的二维 SSH 模型^[8-10]为基础, 全面考虑了杂质势^[12,13]的作用和电子库仑相互作用, 因而本文采用的模型哈密顿为

$$H = H_{2\text{SSH}} + H_{e-e} + H_{\text{pinning}}$$

其中 $H_{2\text{SSH}}$ 为聚噻吩推广到二维平面的 SSH 哈密顿模型; H_{e-e} 为电子相互作用项, 用 Hubbard 模型来处理; H_{pinning} 为钉扎效应项. 它们的具体形式分别为

$$H_{2\text{SSH}} = - \sum_{n,\sigma} [t_0 - \alpha(\mathbf{r}_{n+1} - \mathbf{r}_n) - t'_1 \cos(n\pi/2)]$$

* 国家自然科学基金(批准号:10204005)和河北省自然科学基金(批准号:A2004000141, A2005000143)资助的课题.

$$\begin{aligned} & \times (C_{n+1,\sigma}^+ C_{n,\sigma} + \text{H.C.}) \\ & - \sum_{n,\sigma} t'_2 (C_{4n-1,\sigma}^+ C_{4n+2,\sigma} + \text{H.C.}) \\ & - \sum_{n,\sigma} t'_3 (C_{4n-1,\sigma}^+ C_{4n-1,\sigma} + C_{4n+2,\sigma}^+ C_{4n+2,\sigma}) \\ & + \frac{k}{2} \sum_n (\mathbf{r}_{n+1} - \mathbf{r}_n)^2 + \frac{M}{2} \sum_n \mathbf{r}^2, \end{aligned}$$

$$H_{e-e} = \frac{U}{2} \sum_{n,\sigma} C_{n,\sigma}^+ C_{n,\sigma} C_{n,-\sigma}^+ C_{n,-\sigma},$$

$$H_{\text{pinning}} = \sum_{n,\sigma} \mathcal{V}(n) C_{n,\sigma}^+ C_{n,\sigma} - \sum_n \mathcal{V}(n),$$

式中, $\mathcal{V}(n)$ 为钉扎效应的库仑势, 对于掺杂样品, 是杂质点电荷的作用, 对于激光诱导的样品, 是相邻链上极化子的贡献. $\mathcal{V}(n)$ 的表达式为

$$\mathcal{V}(n) = \begin{cases} \frac{e^2 \exp(-\rho R_n)}{\epsilon_1^{1/2} \epsilon_2 R_n} & (\text{掺杂样品}), \\ -\frac{e^2}{\epsilon_1^{1/2}} \sum_m \frac{Q_m}{R_{mn}} \exp(-\rho R_{mn}) & (\text{光致样品}), \end{cases}$$

式中, ρ 为实验测定值, $\rho = 0.059 \text{ nm}^{-1}$; R_n 是杂质到第 n 个格点的距离; R_{mn} 为第 n 个格点到相邻链的第 m 个格点的距离; Q_m 为相应格点的纯净电荷; ϵ_1, ϵ_2 分别取值为 10 和 2, 表示链向和垂链方向的介电常数.

$$R_n^2 = \frac{[n - (N + 1)2]^2 a_0^2}{\epsilon_1} + \frac{d_1^2}{\epsilon_2},$$

$$R_{mn}^2 = \frac{(n - m)^2 a_0^2}{\epsilon_1} + \frac{d_2^2}{\epsilon_2}.$$

这里, a_0 是碳链格点间的距离, $d_1 = 0.21 \text{ nm}$ 为杂质与链的垂直距离, $d_2 = 0.42 \text{ nm}$ 为相邻链间的垂直距离.

在哈密顿中引入无量纲序参量 \mathbf{u}_n , 耦合参数 λ , 我们可以推导出双空穴极化子的自治方程组和晶格振动的矩阵元,

$$\delta \mathbf{u}_{n+1,n} = \frac{\alpha}{t_0} \delta \mathbf{r}_{n+1,n},$$

$$\lambda = \frac{2\alpha^2}{\pi k t_0},$$

$$t_1 = \frac{t'_1}{t_0},$$

$$t_2 = \frac{t'_2}{t_0},$$

$$t_3 = \frac{t'_3}{t_0},$$

$$\epsilon_i^\sigma \varphi_i^\sigma(n) = - \left[1 - (\mathbf{u}_n - \mathbf{u}_{n-1}) \right.$$

$$\left. - t_1 \cos \frac{(n-1)\pi}{2} \right] \varphi_i^\sigma(n-1)$$

$$- \left[1 - (\mathbf{u}_{n+1} - \mathbf{u}_n) - t_1 \cos \frac{n\pi}{2} \right] \varphi_i^\sigma(n+1)$$

$$- [t_2 \varphi_i^\sigma(n+3) + t_3 \varphi_i^\sigma(n)] \mathcal{A} \left(\frac{n+1}{4}, \text{int} \right)$$

$$- [t_2 \varphi_i^\sigma(n-3) + t_3 \varphi_i^\sigma(n)] \mathcal{A} \left(\frac{n-2}{4}, \text{int} \right)$$

$$+ [\gamma \chi_n^{-\sigma} + \mathcal{V}(n)] \varphi_i^\sigma(n),$$

$$\chi_n^{-\sigma} = \sum_{k(\text{occ})} \varphi_i^\sigma(n) \varphi_i^\sigma(k),$$

$$\gamma = U/t_0,$$

$$\mathbf{u}_{n+1} - \mathbf{u}_n = -\lambda \pi \left[\sum_{k(\text{occ},\sigma)} \varphi_i^\sigma(n) \varphi_i^\sigma(k) \right.$$

$$\left. - \frac{1}{N} \sum_{k(\text{occ},\sigma)} \varphi_i^\sigma(n) \varphi_i^\sigma(k) \right].$$

振动矩阵元为

$$\begin{aligned} V_{mn}^{\alpha\beta} &= 2 \sum_{k(\text{occ},\sigma)} \sum_{i \neq j} \frac{D_{ij}^{\alpha\sigma} D_{ij}^{\beta\sigma}}{\epsilon_i - \epsilon_j} \\ &\quad - 2 \sum_{k,l,\sigma} B_{kl}^{\alpha\sigma} (G^{-1})_{kl} B_{ln}^{\beta\sigma} + M_{mn}^{\alpha\beta}, \end{aligned}$$

$$B_{mn}^{\alpha} = \sum_{i,j \neq i} \frac{D_{ij}^{\alpha\sigma} A_{ij}^n}{\epsilon_i - \epsilon_j},$$

$$G_{mn} = \sum_{i,j \neq i} \frac{A_{ij}^m A_{ij}^n}{\epsilon_i - \epsilon_j} - \frac{1}{2\gamma} \delta_{mn},$$

$$D_{ij}^{\alpha\sigma} = q_m^\alpha C_{ij}^\sigma - C_{ij}^{m+1,\alpha} q_{m+1}^\sigma,$$

$$C_{ij}^m = \varphi_i^\sigma(m) \varphi_j^\sigma(m-1) + \varphi_i^\sigma(m-1) \varphi_j^\sigma(m),$$

$$A_{ij}^m = \varphi_i^\sigma(m) \varphi_j^\sigma(m),$$

$$\begin{aligned} M_{mn}^{\alpha\beta} &= \frac{2}{\lambda \pi} [(\cos^2 \theta_m \delta_{m,n} + \cos^2 \theta_{m+1} \delta_{m,n} \\ &\quad - \cos^2 \theta_m \delta_{m,n+1} - \cos^2 \theta_n \delta_{m,n-1}) \\ &\quad \times \delta_{\alpha,1} \delta_{\beta,1} + (\sin^2 \theta_m \delta_{m,n} + \sin^2 \theta_{m+1} \delta_{m,n} \\ &\quad - \sin^2 \theta_m \delta_{m,n+1} - \sin^2 \theta_n \delta_{m,n-1}) \\ &\quad \times \delta_{\alpha,2} \delta_{\beta,2} + \sin \theta_m \cos \theta_n \delta_{m,n+1} (\delta_{\alpha,1} \delta_{\beta,2} + \delta_{\alpha,2} \delta_{\beta,1}) \\ &\quad + \cos \theta_{m+1} \sin \theta_{m+1} \delta_{m,n} (\delta_{\alpha,1} \delta_{\beta,2} + \delta_{\alpha,2} \delta_{\beta,1}) \\ &\quad - \cos \theta_m \sin \theta_m \delta_{m,n+1} (\delta_{\alpha,1} \delta_{\beta,2} + \delta_{\alpha,2} \delta_{\beta,1}) \\ &\quad - \cos \theta_n \sin \theta_n \delta_{m,n-1} (\delta_{\alpha,1} \delta_{\beta,2} + \delta_{\alpha,2} \delta_{\beta,1})]. \end{aligned}$$

这里, $\alpha, \beta = 1, 2$ 分别代表 X, Y 两个方向, $q_m^1 = q_m^x = \cos \theta_m, q_m^2 = q_m^y = \sin \theta_m$, 而 θ_n 值的选取为

$$\theta_n = \begin{cases} 0, & n = 2k + 1 \quad (k = 1, 2, 3, \dots), \\ -\frac{\pi}{3}, & n = 2k \quad (k = 1, 3, 5, \dots), \\ \frac{\pi}{3}, & n = 2k \quad (k = 2, 4, 6, \dots). \end{cases}$$

将 V 对角化可得到各个声子振动模的本征频率与

本征矢.

3. 计算结果

我们在计算中取 80 个碳原子组成的聚噻吩链, 采用周期性边界条件, 参数的取值分别为 $\lambda = 0.24$, $t_1 = 0.27$, $t_2 = t_3 = 0.05$, $t_0 = 2.5$ eV, $\gamma = 0.5$. 掺杂聚噻吩双空穴极化子附近的局域振动模计算结果列于表 1, 激光诱导的聚噻吩的计算结果列于表 2, 表中 $\omega_Q \equiv \sqrt{4K/M} \approx 1876$ cm^{-1} 为裸光频率^[8-10], IR 表示红外吸收光谱, RRS 表示拉曼共振散射谱.

在掺杂聚噻吩中, 杂质钉扎效应使得双空穴极化子的 G_1 (Goldstone) 模的频率提高到 336 cm^{-1} , 恰好解释了掺杂吸收实验中观测到的 370 cm^{-1} 杂质钉扎谱线^[12]. 与原二维 SSH 模型下的计算结果^[8]比较, 模 G_1 — G_{11} 和模 G_{14} , G_{15} 这 13 个模都存在, 偶宇称模 G_6 , G_9 , G_{11} 与拉曼共振吸收中的 3 条谱线: 1047, 1175, 1220 cm^{-1} 相对应, 奇宇称模 G_7 , G_8 , G_{10} , G_{15} 与实验测得的 4 条强红外吸收谱线: 1020, 1120, 1200, 1323 cm^{-1} 相一致. 模 G_4 对应于聚噻吩气体分子实验中存在的、固有的红外吸收谱线 790 cm^{-1} . 又由于激发样品中测得的拉曼共振谱线相对于受激前的谱线而言都失去了尖锐性, 呈现平缓的吸收峰, 因此频率分别为 980, 812 cm^{-1} 的偶宇称模 G_3 和交错模 G_8 与 700 cm^{-1} 这条拉曼活性共振峰相对应; 而频率为 1020, 1014 cm^{-1} 的偶宇称模 G_5 和 G_6 一起对应于 1047 cm^{-1} 这条拉曼共振谱线. 另外, 我们认为偶宇称模 G_{14} 可能与高频拉曼共振谱线 1460 或 1500 cm^{-1} 有关.

表 1 掺杂聚噻吩中双空穴极化子附近的二维局域振动模

局域模	频率 (ω_i^2/ω_Q^2)	波数/ cm^{-1}	X 方向 的宇称	实验数据/ cm^{-1}
G_1	0.0320	336	奇	370(IR)
G_8	0.1873	812	偶	700(RRS)
G_3	0.2731	980	偶	700(RRS)
G_4	0.2181	876	奇	790(IR)
G_5	0.2957	1020	偶	1047(RRS)
G_6	0.2919	1014	偶	1047(RRS)
G_7	0.3093	1043	奇	1020(IR)
G_8	0.3820	1159	奇	1120(IR)
G_9	0.3996	1186	偶	1175(RRS)
G_{10}	0.4040	1192	奇	1200(IR)
G_{11}	0.4278	1227	偶	1220(RRS)
G_{14}	0.4783	1297	偶	1460(RRS)
G_{15}	0.4784	1298	奇	1323(IR)

在激光诱导的聚噻吩中, 我们新发现了一个频率为 975 cm^{-1} 的偶宇称局域激光模 G_1 , 它正好与仅在光致吸收实验中观测到的 900 cm^{-1} 这条红外吸收线相对应, 且 G_1 模的频率也被提高到一个有限值 254 cm^{-1} ; 还发现了一个频率较高的局域模 G_{16} , 而其他各模均与考虑钉扎作用之前相对应^[8,9], 只是各模的频率有所改变、局域性更强了. 另外我们认为, 奇宇称 G_{12} , G_{13} 与红外吸收谱线中高频段的 1435 cm^{-1} 这条双吸收线相对应, 偶宇称模 G_{14} , G_{16} 分别与拉曼吸收谱线中 1460, 1500 cm^{-1} 相对应.

表 2 激光诱导的聚噻吩双空穴极化子附近的二维局域振动模

局域模	频率 (ω_i^2/ω_Q^2)	波数/ cm^{-1}	X 方向 的宇称	实验数据 / cm^{-1}
G_1	0.0000	254	奇	—
G_8	0.1278	670	偶	700(RRS)
G_3	0.1858	809	偶	700(RRS)
G_4	0.2144	869	奇	790(IR)
G_5	0.2686	972	偶	1047(RRS)
G_1	0.2700	975	奇	900(IR)
G_6	0.2958	1020	偶	1047(RRS)
G_7	0.3033	1033	奇	1020(IR)
G_8	0.3893	1170	奇	1120(IR)
G_9	0.3866	1166	偶	1175(RRS)
G_{10}	0.3986	1184	奇	1200(IR)
G_{11}	0.4355	1238	偶	1220(RRS)
G_{12}	0.4455	1252	奇	1435(IR)
G_{13}	0.4682	1284	奇	1435(IR)
G_{14}	0.4682	1284	偶	1460(RRS)
G_{15}	0.4915	1315	奇	1323(IR)
G_{16}	0.4915	1315	偶	1500(RRS)

4. 结 论

钉扎效应对聚噻吩激发态附近的局域振动模产生了显著的影响, 它使掺杂聚噻吩 Goldstone 模的频率提高到 336 cm^{-1} , 与实验中观察到的红外吸收杂质钉扎模 370 cm^{-1} 符合得相当好. 激光诱导的聚噻吩中 G_1 模的频率也被提高了. 对光诱导样品的计算还发现了两个新局域振动模式 G_1 , G_{16} , 其中 G_1 刚好解释了光致吸收光谱中的特有谱线 900 cm^{-1} . 我们曾用聚噻吩的一维模型做过类似的研究, 结果不理想. 所以, 聚噻吩的二维平面结构对其性质起着

至关重要的作用,钉扎效应的计入能够将计算结果和实验观测值进行较好的比较.我们的计算结果表明,双极化子的局域振动模引起的红外吸收谱及拉曼共振谱都与实验相当符合,而极化子的局域振动模与实验观测值不一致,从而说明聚噻吩中的主要元激发是不带自旋的双极化子.

另外,在掺杂和光致吸收谱线中,弱的红外活性吸收峰的频率均小于 800 cm^{-1} ,是与噻吩环的振动相联系的^[4],而我们所采用的模型隐含了环的效应.由于本文采用周期性边界条件进行研究,因此这个

模型不能对与链边界振动密切相关的高频吸收谱线给予满意的解释,有关自由边界条件对元激发附近局域振动模的影响可参看文献[8].

最后需要指出的是,我们在平均场近似下处理了电子-电子相互作用,结果发现弱的电子-电子相互作用($U < t_0$)不会改变局域振动模的数目,仅仅对它们的频率和局域程度产生一定的影响.而电子关联对局域振动模的影响是一个具有挑战性的工作,我们将在以后的工作中进行研究.

-
- [1] Wu Y J, Zhao H, An Z, Wu C Q 2002 *J. Phys. : Condens. Matter* **14** L341
- [2] Zhao H, An Z, Wu C Q 2005 *Europe Phys. J. B* **43** 53
- [3] Su W P, Schrieffer J R, Heeger A J 1979 *Phys. Rev. Lett.* **42** 1698
- [4] Xie S J, Mei L M 1994 *Phys. Rev. B* **50** 13364
- [5] Xie S J, Han J S, Ma X D 1995 *Phys. Rev. B* **51** 11928
- [6] Xie S J, Han J S, Ma X D *et al* 1997 *Int. J. Modern Phys. B* **11** 669
- [7] Heeger A J, Kivelson S, Schrieffer J R *et al* 1988 *Rev. Mod. Phys.* **60** 781
- [8] Xie Z, Kang Y M, An Z *et al* 2000 *Phys. Rev. B* **61** 1096
- [9] Xie Z, An Z, Li Y C 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1938 (in Chinese)
[谢 尊、安 忠、李有成 1999 物理学报 **48** 1938]
- [10] Kang Y M, Xie Z, An Z *et al* 2003 *J. Phys. Chem. Solids* **64** 377
- [11] Mele E J, Hicks J C 1985 *Phys. Rev. B* **32** 2704 ; Hicks J C, Mele E J 1986 *Phys. Rev. B* **34** 109
- [12] Hayes W, Pratt F L, Wong K S 1985 *Solid State Phys.* **18** L555
- [13] Li Z J, Yao K L, An Z *et al* 1993 *J. Phys. Soc. Jpn.* **62** 4522

Electrostatic pinning effects on localized vibrational modes around a bipolaron in polythiophene^{*}

Xie Zun^{1,2)} An Zhong¹⁾ Li You-Cheng¹⁾ Liu Ying¹⁾

¹⁾ College of Physics, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016, China)

²⁾ School of Material Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

(Received 17 May 2004 ; revised manuscript received 13 December 2004)

Abstract

Based on the extended two-dimensional Su-Schrieffer-Heeger model of polythiophene, we have studied numerically the pinning effects of the Coulomb interaction on the localized vibrational modes around a bipolaron in polythiophene. Some new localized vibrational modes are found. The numerical results are almost in good agreement with the results of optical absorption experiments.

Keywords : polythiophene, pinning effect, absorption spectrum, localized vibrational mode

PACC : 8120S, 7190, 6320P

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10204005) and the Natural Science Foundation of Hebei Province, China (Grant Nos. A2004000141, A2005000143).