

研究简报

共轭聚合物中库仑作用对定域激发的影响

彭 景 翠

(湖南大学物理系)

1984 年 2 月 6 日收到

提 要

利用紧束缚哈密顿量计算共轭聚合物 (conjugated polymers) 中库仑作用对于电中性的定域激发态的影响。对于反式 (CH)_x 计算了激子谱, 重新计算了光吸收系数, 对边缘部分进行了修正, 所得到的结果与实验符合。

对于聚乙炔 (polyacetylene) 链 (CH)_x, 典型的处理方法是 Su 等人所给出。它的性质可用如下的简单紧束缚哈密顿量描述:

$$H_{SSH} = \sum_i t_i (a_{i\sigma}^\dagger a_{i+1\sigma} + a_{i+1\sigma}^\dagger a_{i\sigma}) + \frac{1}{2} \sum_i K(u_i - u_{i+1})^2, \quad (1)$$

其中 $a_{i\sigma}^\dagger$ 是在聚合物链的第 i 个原子 P_z 轨道上产生一个自旋为 σ 的电子的产生算符, u_i 是第 i 个原子从平衡的 σ 键的位移。关于跃迁几率 t_i , 按照文献[2]为

$$t_i = \beta \exp[-\alpha(l - u_i + u_{i+1})], \quad (2a)$$

或

$$t_i \approx t_0 + \alpha'(u_i - u_{i+1}), \quad (2b)$$

其中 α, β 为经验常数, l 为 σ 键的键长, 在平衡位置, $t_0 = \beta \exp(-\alpha l)$ 。

(1) 式有着粒子-空穴对称, 如果忽略库仑作用与光激发, 它导致“孤子-反孤子”对的产生^[3]。这个预言与实验结果基本一致。但是, 另外一些作者认为^[4], 在紧束缚近似中, 由于键长的交替, 带隙的改变应当为^[5]

$$\delta t = (\partial t / \partial u)_\sigma \delta u = (\delta u / u_0) |t_\sigma|, \quad (3)$$

其中 t 和 u 已分别在 (1) 和 (2) 式中被定义, u_0 为 P_z 轨道的半径。把它外推到无限聚合物链上, 由能带理论给出的带隙太大。所以, 他们认为, 库仑作用在这里很重要, 不能应用单电子的方法, 而应采用集体描述方法。不过, 由这两种近似所得到的计算结果与实验的符合程度是类似的。但两种方法在对实验的解释和中间计算结果中, 存在较大的差别。如用单电子近似计算的 $\pi-\pi^*$ 带间跃迁能量比用集体描述计算的激发能量大很多^[4]。

在 (1) 式的基础上, 考虑库仑作用对于电中性的局部激发态的影响, 故采用如下形式的哈密顿量:

$$H = H_{SSH} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left(1 - \sum_\sigma a_{i\sigma}^\dagger a_{i\sigma} \right) V_{ij} \left(1 - \sum_\tau a_{j\tau}^\dagger a_{j\tau} \right), \quad (4)$$

其中 $V_{ij} = A/(l_{ij} + B)$ 是由 l_{ij} 联结的第 i 个与第 j 个原子上 P_z 轨道电子间的库仑势,

取 $A = 14.4\text{eV}\text{\AA}$, $B = 1.29\text{\AA}$ [6]. 和(1)式相比较,可以看出,(4)式包括离子-离子排斥,电子-离子吸引以及电子-电子排斥作用,并假定这些短程作用之差已被吸收在 H_{SSH} 的常数项中.

哈密顿量(4)式可以用 Hartree 近似求解基态能量与束缚结构. 然而因为 H_{SSH} 的基态恰是每个原子有一个电子,附加项给出零有效势,对总能量没有贡献. 这样,在这个近似中,附加项不仅对基态没有影响,而且对任何中性的激发态也类似地不改变. 所以利用它计算激发态的能量是不合适的. 我们用一个新的方法求解哈密顿量(4)式,使其包括全部的 Hartree 能量,但涉及到定域化轨道时,使其只包括交换与相关贡献. 这实质上是一个刚性核心近似. 在这个近似中,不仅 σ 电子,而且连续的 π 电子在能量上与定域态分开,而被单独处理. 对于少量几个定域轨道,这个近似可以在所有半满的定域态构形的空间中,建立一个哈密顿矩阵而准确地进行. 当然,这些定域态有特别的自旋与宇称. 在仅仅一对激发态的情况下,这导致一个简单的哈密顿矩阵元. 这样,此方法简单地给出能量移动为

$$\Delta E^t (\text{或 } \Delta E^s) = \Delta + \Delta E_\pi + \Delta E_\sigma + \Delta E_{SI} + \Delta E_{Ex}, \quad (5)$$

上标 t, s 分别表示三重态和单态. 式中 Δ 是能隙, ΔE_π 是由于键长改变所引起的 π 电子能量的改变(正); ΔE_σ 是 σ 键的衰减能(负); $\Delta E_{SI} = - \sum_{ij} |\phi_i^\dagger|^2 V_{ij} |\phi_j^\dagger|^2$ 是自作用减少(负); $\Delta E_{Ex} = \sum_{ij} \phi_i^\dagger \phi_i^- V_{ij} \phi_j^- \phi_j^+$ 是区别单态(s)与三重态(t)激子的交换能,这一项便是考虑库仑作用后的主要贡献; $\phi_i^{(+)}$ 是下面(十字称)或上面(一字称)的定域态波函数(见图1). 在比较复杂的两对定域态的情况下,如果仅考虑简单激发,久期方程是 2×2 矩阵,如果包括所有的构形,则是 8×8 矩阵.

在我们的计算中,激子的形状采用 [1]

$$\Delta l_i = \tanh\{\beta[\tanh((i-l)/\lambda) - \tanh((i+l)/\lambda)]\} = (-1)^i u_0 + \delta u_i, \quad (6)$$

其中 $(-1)^i u_0$ 是交替的均匀 Peierls 形变; β 是随能隙而变的一个参数; 形变 δu_i 近似地局限于 $2(l+\lambda)$ 区域, 这里的 l 与 λ 由总能量极小决定. 计算所用参数文献 [7] 给出. 有关参数列在表 1 和表 2 中.

表 1 与哈密顿量有关的主要参数

π 键参数	$\alpha(\text{\AA}^{-1})$	3.1
	$\beta(\text{eV})$	223.5
	$\alpha'(\text{eV} \cdot \text{\AA}^{-1})$	9.3
平均 π 键长度	$l(\text{\AA})$	1.4
Peierls 形变的幅度	$u_0(\text{\AA})$	0.02
相应的能隙	$\Delta(\text{eV})$	1.48
平均键弹性常数	$K^{\text{exp}}(\text{eV} \cdot \text{\AA}^{-2})$	27.2
	$K(\text{eV} \cdot \text{\AA}^{-2})$	91.5

对于反式 $(\text{CH})_x$ 链,所得到的激子谱如图 2 所示. 在三重态激子的情况下,孤子-反孤子对不是束缚态,而单态激子则是束缚态. 其极小能量构形仅为一对能隙态.

这两种激子都有奇宇称,而单态激子则被光所激发. 此外,这种激子的范围并不比一个典型的分子激子大,所以预期有相当大的吸收截面. 为了计算这个截面,我们利用

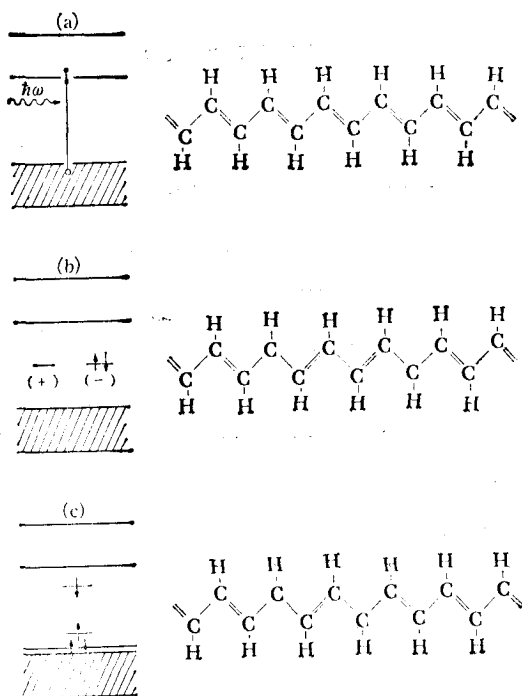


图 1

- (a) 反式 $(\text{CH})_x$ 链的能带结构图中表示吸收一个光子产生一对电子-空穴对;
 (b) 包含一个荷电的孤子-反孤子对的反式 $(\text{CH})_x$ 链, 因为图示的态是退化的, 孤子是自由的, 它能自由移动而不消耗能量;
 (c) 包含激子的反式 $(\text{CH})_x$ 链

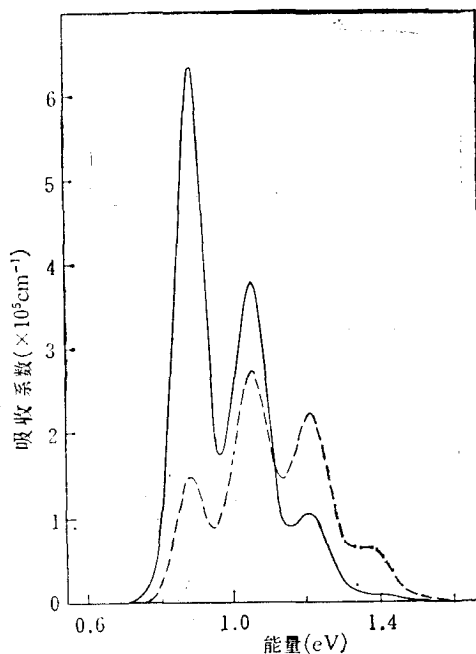


图 2. 虚线是作者利用表 2 所列最佳参数得到的单态激子谱的计算值, 实线是相应的孤子-反孤子对的吸收谱 ($l = 3.5$)

表 2 与激子有关的参数

		单 态	三 重 态
激子的形变	$l(\text{\AA}),$ $\lambda(\text{\AA})$	9.5 6.5	(未束缚) 6.5
激子的能量	$E(\text{eV})$	0.88	0.74
l 很大时激子的能量	(eV)	0.92	0.74

Frank-Condon 近似, 即绝热近似; 假设与原子的运动相比较, 激子的运动是很快的, 偶极矩阵元的电子部分假定与原子坐标无关。

在这个近似下, 每个原子的吸收截面为

$$I(\omega) = (l + \lambda)^{-1} M^2 |\langle i | f \rangle_\omega|^2, \quad (7)$$

其中 $\langle i | f \rangle_\omega$ 是初始未形变与最终形变声子态之间的重迭积分。归一化 $(l + \lambda)^{-1}$ 计及了总振子强度的激子部分, M^2 是一个单 π 键的总截面^[8]。

虽然这个声子谱只给出一个定性的描述, 但足够准确地指出了相对于零声子线, 声子能带的范围。对于 $(\text{CH})_x$ 链, 计算中所采用的 K^{exp} 值由文献[9]给出, 质量为 13 amu。为了去掉声子谱的 Van Hove 奇异性和零声子的 δ 函数, 我们利用一个标准偏差为 0.04 eV

的高斯卷积去模拟实验情况。对这种大小的激子而言,它有着能量最低的晶格形变,其振子强度分布在声子能带内,其峰值在 1.9 eV 周围。然而,对于一个 $l \approx 3.5$ 的激子,其声子谱的形状将被压缩得很多。

虽然激子吸收仅是总的振子强度的 $1/(\lambda + l)$,它位于一个相当窄的能量范围,但可与其余的带间跃迁的吸收谱相比较;并且,激子主要从能带的边缘取得它的强度,故对带间跃迁而言, Van Hove 奇异性完全被消除^[10]。

为了使理论的计算曲线和实验结果相匹配,反式 $(\text{CH})_x$ 链的密度取 0.4,并利用著名的苯振子强度去估计矩阵元 M 。图 3 是单态激子谱和相应的孤子-反孤子对谱的比较。

对于带间跃迁,一般是利用 Kramers-Kronig 方法^[11],分析不同取向的反射谱,从而决定 $k(\omega)$;对于不同能量的吸收系数(吸收谱),可由下式算出:

$$\alpha(\omega) = 2(\omega/c)k(\omega). \quad (8)$$

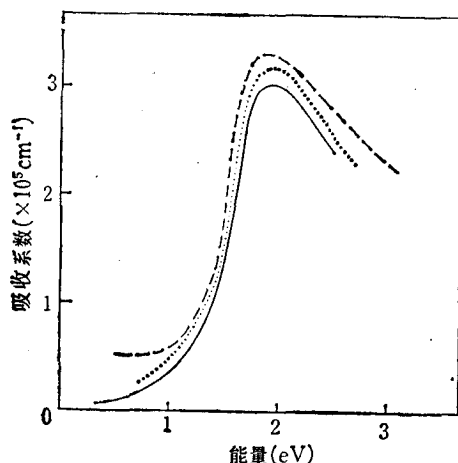


图 3 反式 $(\text{CH})_x$ 链的吸收谱实线是实验结果,虚线是利用 Kramers-Kronig 分析早期所作的理论计算^[12];点线是作者运用同一方法并利用文献[13]的实验结果,重新计算的吸收谱,对其吸收谱边缘,进行了修正处理。

因为我们考虑的是准一维聚合物链,为了消去态密度的平方根奇异性,考虑了链间的相互作用;对于反式 $(\text{CH})_x$,根据实验结果,采用横向宽度为 0.5 eV。

作用(9)式所计算的吸收谱,在其边缘部分,计算结果与实验结果相差较大。为了对其边缘部分进行修正,我们采用文献[3]的结果;在其吸收谱的边缘

$$\alpha(\omega) \sim \exp[-\Delta/(\hbar\omega_0)(2 - \hbar\omega/\Delta)^{3/2}], \quad (9)$$

其中 Δ 是能隙半宽度, $\hbar\omega_0$ 是某一特征声子能量,为了使其与 $(\text{CH})_x$ 晶格动力性质相符合,我们取 $\hbar\omega_0 = 0.2 \text{ eV}$ 。

Peierls 形变的幅度越大,则吸收谱更加扩展,激子谱显得越不重要。由图 2,图 3 可见,在纯的反式 $(\text{CH})_x$ 晶体中,对光的吸收,主要是电子的带间跃迁,但在有些掺杂的 $(\text{CH})_x$ 中,显示出类似于激子谱的特性^[12]。

本文是作者在英国伦敦大学玛利皇后学院物理系进修期间完成的;在此,谨向 W. Young 博士和

N. A. Cade 博士表示感谢.

参 考 文 献

- [1] W. P. Su, J. R. Schrieffer and A. J. Heeger, *Phys. Rev.* **B22** (1980), 2099.
- [2] L. Salem, *The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems*, New York, Benjamin, (1966).
- [3] W. P. Su and J. R. Schrieffer, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **77**(1980), 5626.
- [4] A. A. Ovchinnikov, I. I. Vkrainski and G. V. Kventsel, *Usp. Fiz. Nauk.* **108** (1973), 81.
- [5] P. Grant and I. P. Batra, *Solid State Commun.*, **29**(1979), 225.
- [6] K. Niskimoto and N. Mataga, *Z. Phys. Chem.*, **12**(1957), 335.
- [7] E. Mele and M. J. Rice, *Phys. Rev.*, **B23**(1981), 5173.
- [8] E. Mele and M. J. Rice, *Phys. Rev. Lett.*, **45**(1980), 926.
- [9] L. S. Lichtmann, A. Sarhangi and D. B. Fitchen, *Solid State Commun.*, **36**(1980), 869.
- [10] N. A. Cade and W. Young, *J. Phys. C.*, **12**(1979), 819.
- [11] F. Wooten, *Optical Properties of Solid*, Academic, New York, (1972)
- [12] C. R. Fincher *et al.*, *Phys. Rev.*, **B20**(1979), 1589.
- [13] L. Lauchlan, S. Etemad, T. C. Chung, A. J. Heeger and A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev.* **B24** (1981), 3701.

THE EFFECT OF THE COULOMB INTERACTION ON LOCALISED STATES IN CONJUGATED POLYMERS

PENG JING-CUI

(Department of Physics, Hunan University, Changsha)

ABSTRACT

The effect of the coulomb interaction on electrically neutral, localised states of conjugated polymers is investigated using a tight binding Hamiltonian. For trans- $(CH)_x$, we calculated the excitonic spectrum, recalculated the absorption coefficient, and corrected the edge of the absorption profile. The results are shown to be in good agreement with experiments.