

聚噻吩中双电子极化子附近的 二维局域振动模*

谢 尊¹⁾ 安 忠²⁾ 李有成³⁾

¹⁾(河北师范大学职业技术学院电子系, 石家庄 050031)

²⁾(香港中文大学物理系, 香港)

³⁾(河北师范大学物理系, 石家庄 050016)

(1998 年 9 月 14 日收到; 1998 年 11 月 10 日收到修改稿)

将聚噻吩的一维 SSH 孤子模型推广到二维平面, 研究了聚噻吩双电子极化子附近的二维局域振动模. 计算结果表明双电子极化子附近存在 15 个局域振动模, 其中 4 个奇宇称模与 4 条强红外吸收谱线 1020, 1120, 1200, 1323 cm^{-1} 相对应, 4 个偶宇称模恰与 4 条 Raman 吸收峰 700, 1047, 1175, 1220 cm^{-1} 一致.

PACC: 8120S; 7190; 6320P

1 引 言

近年来, 基态非简并共轭高聚物典型代表——聚噻吩越来越受到科技工作者的注目^[1,2]. 解士杰和梅良模用重整化方法推导出聚噻吩的 SSH 孤子模型^[3], 并用它研讨了单极化子和双极化子之间的输运, 进而研究了光致激发中双极化子附近的局域振动模^[4]. 在周期性边界条件下计算发现: 在双极化子附近存在 7 个局域振动模, 其中 g_s 局域振动模的频率 $\omega_s = 759 \text{ cm}^{-1}$, 它对 C—S 键耦合作用极为敏感, 与聚噻吩的 resonant Raman scattering (RRS) 实验^[5]中观察到的 700 cm^{-1} 吸收线相对应; 而在选用开链自然边界条件时, 得到了一维电-声相互作用体系的处于最高光频支内表面局域振动模, 它们可以用来解释实验中观察到的红外活性吸收 (IRAV) 峰 1435 cm^{-1} 和 RRS 1500 cm^{-1} 处较宽的吸收线. 光致激发样品的红外吸收光谱实验结果^[6]为存在两组红外吸收线, 一组为强红外吸收峰, 位于 1020, 1120, 1200 和 1323 cm^{-1} 处, 另一组为弱红外吸收峰, 位于 690, 728 和 782 cm^{-1} 处, 另外还发现两条更弱的吸收谱线: 900 和 1435 cm^{-1} . Raman 吸收谱线^[7]有 6 条, 位于 700, 1047, 1175, 1220, 1460 和 1500 cm^{-1} 处, 在受激样品中测得的 Raman 吸收谱线, 相对于受激前的 Raman 谱线而言, 都失去了尖锐性, 呈现平缓的吸收峰^[8]. 前面的研究均将聚噻吩近似为准一维体系, 而实际材料的聚噻吩链是由 (CH) 和异族元素 S 组成的, 具有平面结构的高分子链, 链上的 C 原子、H 原子和 S 原子都位于同一个平面内. 本文将聚噻吩的一维 SSH 孤子模型推广到二维平面, 研究了平面结构对聚噻吩双电子极

* 河北省自然科学基金(批准号: 199181)资助的课题.

化子附近的局域振动模的影响.

2 理论模型

将一维聚噻吩的 SSH 孤子模型推广到二维空间, 考虑它的平面结构, 则哈密顿量可写为^[9, 10]

$$\begin{aligned}
 H_{2SSH} = & - \sum_{n, \sigma} [t_0 - \alpha(\mathbf{r}_{n+1} - \mathbf{r}_n) - t'_1 \cos(n\pi/2)] (C_{n+1, \sigma}^+ C_{n, \sigma} + \text{H. C.}) \\
 & - \sum_{n, \sigma} t'_2 (C_{4n-1, \sigma}^+ C_{4n+2, \sigma} + \text{H. C.}) - \sum_{n, \sigma} t'_3 (C_{4n-1, \sigma}^+ C_{4n-1, \sigma} + C_{4n+2, \sigma}^+ C_{4n+2, \sigma}) \\
 & + \frac{k}{2} \sum_n (\mathbf{r}_{n+1} - \mathbf{r}_n)^2 + \frac{M}{2} \sum_n \dot{\mathbf{r}}_n^2,
 \end{aligned} \quad (1)$$

式中 $t_0, \alpha, t'_1, t'_2, t'_3, k, M$ 的意义分别与一维 SSH 哈密顿^[3] 式中相应字母表示的意义相同, $\mathbf{r}_n$ 表示原子集团沿键方向上的位移, 一维 SSH 哈密顿式中的 u_n 表示 $\mathbf{r}_n$ 在水平方向上的投影.

引入无量纲的序参量 u_n , 耦合参数 λ , 时间 τ ,

$$\delta \mathbf{u}_{n, n+1} = \frac{\alpha}{t_0} \delta \mathbf{r}_{n+1, n}, \quad \lambda = \frac{2\alpha^2}{\pi k t_0}, \quad \tau = \omega_Q t,$$

式中 $\omega_Q = (4k/M)^{1/2}$ 表示裸光频率, 则哈密顿(1)式变为

$$\begin{aligned}
 H = & - \sum_{n, \sigma} [1 - (\mathbf{u}_{n+1} - \mathbf{u}_n) - t_1 \cos(n\pi/2)] (C_{n+1, \sigma}^+ C_{n, \sigma} + \text{H. C.}) \\
 & - \sum_{n, \sigma} t_2 (C_{4n-1, \sigma}^+ C_{4n+2, \sigma} + \text{H. C.}) - \sum_{n, \sigma} t_3 (C_{4n-1, \sigma}^+ C_{4n-1, \sigma} + C_{4n+2, \sigma}^+ C_{4n+2, \sigma}) \\
 & + \frac{1}{\lambda\pi} \sum_n (\mathbf{u}_{n+1} - \mathbf{u}_n)^2 + \frac{4}{\lambda\pi} \sum_n \dot{\mathbf{u}}_n^2.
 \end{aligned} \quad (2)$$

静态双电子极化子的数值解由下面自洽方程组确定:

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_i^o \varphi_i^o(n) = & - \left[1 - \delta \mathbf{u}_{n, n-1} - t_1 \cos\left(\frac{(n-1)\pi}{2}\right) \right] \varphi_i^o(n-1) \\
 & - \left[1 - \delta \mathbf{u}_{n+1, n} - t_1 \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right] \varphi_i^o(n+1) \\
 & - [t_2 \varphi_i^o(n+3) + t_3 \varphi_i^o(n)] \Delta\left[\frac{n+1}{4}, \text{int}\right] \\
 & - [t_2 \varphi_i^o(n-3) + t_3 \varphi_i^o(n)] \Delta\left[\frac{n-2}{4}, \text{int}\right],
 \end{aligned} \quad (3)$$

$$\mathbf{u}_{n+1} - \mathbf{u}_n = - \lambda\pi \left[\sum_{i(\text{occ}), \sigma} \varphi_i^o(n) \varphi_i^o(n+1) - \frac{1}{N} \sum_{n, i(\text{occ}), \sigma} \varphi_i^o(n) \varphi_i^o(n+1) \right],$$

式中

$$\Delta(i, \text{int}) = \begin{cases} 1 & i = \text{整数}, \\ 0 & i \neq \text{整数}, \end{cases}$$

推导中利用了周期性边界条件, $\varphi_i^\sigma(n)$ 表示自旋为 σ 的第 i 个电子本征函数的第 n 个分量, ϵ_i^σ 表示自旋为 σ 的电子本征能量, $i(\text{occ})$ 表示求和对占据态进行.

进一步考虑到静态双电子极化子解附近的微小扰动 $\delta \mathbf{u}_n$, 亦即在平衡位形 $\delta \mathbf{u}_{n+1, n}^{2p}$ 上附加小振动,

$$\begin{aligned}\delta \mathbf{u}_{n+1, n} &= \mathbf{u}_{n+1} - \mathbf{u}_n = \delta \mathbf{u}_{n+1, n}^{2p} + \mathbf{q}_{n+1} \cdot (\mathbf{u}_{n+1} - \mathbf{u}_n) \\ &= \delta \mathbf{u}_{n+1, n}^{2p} + \cos \theta_{n+1} (x_{n+1} - x_n) + \sin \theta_{n+1} (y_{n+1} - y_n).\end{aligned}\quad (4)$$

以链方向为 X 轴, Y 轴垂直于链方向建立坐标系, 如图 1 所示. 式中 $\mathbf{q}_{n+1}$ 代表由第 n 个

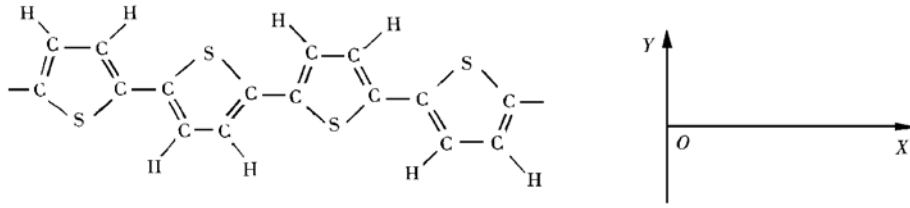


图 1 聚噻吩的分子结构和选取的坐标系

格点指向第 $n+1$ 个格点的单位矢, θ_{n+1} 表示 $\mathbf{q}_{n+1}$ 与 X 轴正方向的夹角, θ_n 的值为

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

则得到系统的总能量为

$$E = E^{\text{bp}} + \frac{1}{2} \sum_{m, n} \sum_{\alpha\beta} V_{mn}^{\alpha\beta} \eta_m^\alpha \eta_n^\beta + \frac{4}{\lambda\pi} \sum_n \dot{\mathbf{u}}_n^2, \quad (5)$$

E^{bp} 表示双电子极化子的静态能量. 计算微扰至二级近似可推导出晶格振动的矩阵元为

$$V_{mn}^{\alpha\beta} = 2 \sum_{i(\text{occ}), \sigma(i \neq j)} \frac{D_{ij}^m D_{ij}^{n\beta}}{\epsilon_i - \epsilon_j} + M_{mn}^{\alpha\beta},$$

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

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

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

$\alpha, \beta = 1, 2$, 分别表示 X 方向和 Y 方向, $\eta_m^1 = x_m$, $\eta_m^2 = y_m$. 将 V 对角化可得到各个振动模的本征频率与本征矢.

3 计算与结论

取 80 个 C 原子组成的环进行了计算, 参数值^[3]分别取为 $\lambda = 0.24$, $t_1 = 0.27$, $t_2 = t_3 = 0.05$, $t_0 = 2.5 \text{ eV}$, 计算精度为 10^{-5} .

利用迭代数值计算方法解出方程组(3), 得出双电子极化子的能谱和电子束缚态的情况, 结果表明: 平面结构对聚噻吩的双电子极化子能级没有影响, 这一结果与聚乙炔中的结论相同^[9, 10].

通过对振动矩阵 V 对角化, 得到双电子极化子周围的振动情况. 在激发态附近共发现了 15 个局域振动模, 其特征列于表 1. 其中 G_1 , G_s , G_5 , G_6 , G_7 和 G_8 6 个局域振动模的位形分别类似于一维 SSH 孤子模型下得到的 G_1 , G_s , G_2 , G_3 , G_4 和 G_5 6 个局域振动模^[3], 只是各局域振动模的频率都发生了变化. G_3 , G_4 , G_9 , G_{10} , G_{11} , G_{12} , G_{13} , G_{14} 和 G_{15} 9 个局域振动模是推广到二维平面之后新发现的局域振动模, 图 2(a) 和 (b) 给出 G_9 , G_{15} 新局域振动模分别在 X , Y 方向上的振动位形.

表 1 双电子极化子附近的二维局域振动模

局域振动模	频率 ω_i^2/ω_Q^2	$X_{\max}^i$ (宇称)	$Y_{\max}^i$ (宇称)	波数/ cm^{-1}	实验结果/ cm^{-1}
G_1	0.000	0.322(奇)	0.140(偶)	0	—
G_s	0.1304	0.321(偶)	0.101(奇)	677	700(RRS)
G_3	0.2009	0.251(偶)	0.226(奇)	841	—
G_4	0.2707	0.280(偶)	0.280(奇)	976	—
G_5	0.2909	0.311(偶)	0.241(奇)	1012	1047(RRS)
G_6	0.3014	0.282(奇)	0.212(偶)	1030	1020(IR)
G_7	0.3857	0.314(奇)	0.150(偶)	1165	1120(IR)
G_8	0.3890	0.335(偶)	0.138(奇)	1170	1175(RRS)
G_9	0.4005	0.242(奇)	0.116(偶)	1187	1200(IR)
G_{10}	0.4334	0.322(偶)	0.152(奇)	1235	1220(RRS)
G_{11}	0.4436	0.298(奇)	0.167(偶)	1249	—
G_{12}	0.4658	0.227(奇)	0.266(偶)	1280	—
G_{13}	0.4670	0.258(偶)	0.232(奇)	1282	—
G_{14}	0.4931	0.283(奇)	0.158(偶)	1317	1323(IR)
G_{15}	0.4931	0.190(偶)	0.267(奇)	1317	—

为了定量地解释聚噻吩的红外和 Raman 吸收谱线, 取裸光频率^[11] $\omega_Q = 1876 \text{ cm}^{-1}$, 将计算结果与实验进行了比较, 结果发现: 具有 Raman 活性的偶宇称模 G_s , G_5 , G_8 和 G_{10} 的频率分别为 677, 1012, 1170 和 1235 cm^{-1} , 它们可以被用来解释 Raman 实验中观测到的 700, 1047, 1175 和 1220 cm^{-1} 4 条吸收线. 而具有红外活性的奇宇称模 G_6 , G_7 , G_9 和 G_{15} 的频率分别为 1030, 1165, 1187 和 1317 cm^{-1} , 这 4 个模 X 方向的振动幅度远远大

于 Y 方向, 因此都具有强红外活性, 与光致吸收实验中观测到的 4 条强红外吸收谱线 $1020, 1120, 1200$ 和 1323 cm^{-1} 相对应. 由于本文采用的是周期性边界条件, 所以计算结果中不存在 $1435, 1460, 1500 \text{ cm}^{-1}$ 这些因链端效应所引发的高频表面局域振动模^[4].

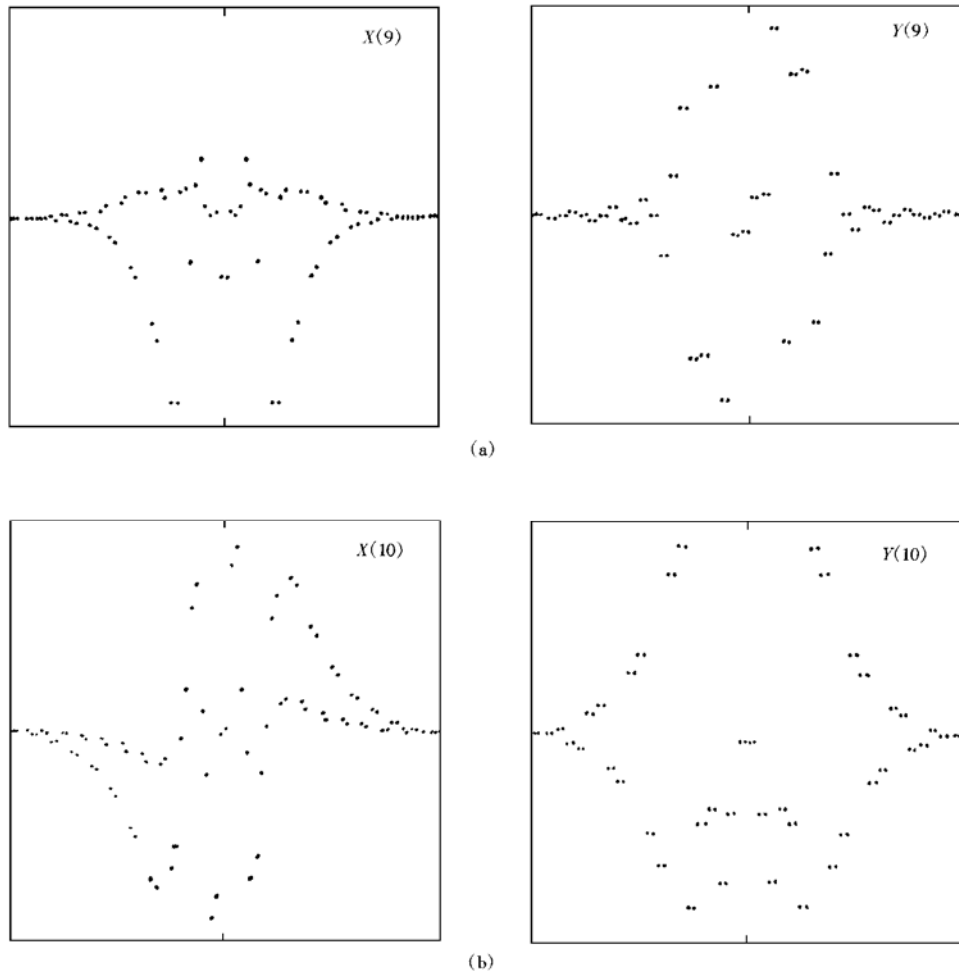


图 2 局域振动模 G_9 (a) 和 G_{15} (b) 的振动位形

另外, 由表 1 还可以看出: 对于大多数局域振动模而言, 晶格在垂直于链方向上的振动幅度与链向的振动幅度完全可比拟. 所以聚噻吩的平面结构对其性质起着至关重要的作用. 准一维下的理论模型难以对其吸收谱线做出圆满的解释.

本文仅仅是将聚噻吩的 SSH 孤子模型推广到了二维平面, 并没有考虑电子-电子相互作用和钉扎效应等因素, 因此计算结果尚不能解释每条吸收谱线, 进一步的研究在进行中.

[1] Y. Onodera, *Phys. Rev.*, **30** (1984), 775; J. L. Bredas, B. Theman, J. G. Fripiat *et al.*, *Phys. Rev.*, **B29** (1984),

- 6761.
- [2] D. Bertho, C. Jouanin, *Phys. Rev.*, **35**(1987), 626.
 - [3] S. J. Xie, L. M. Mei, *Phys. Rev.*, **B50**(1994), 13364.
 - [4] S. J. Xie, J. S. Han, X. D. Ma *et al.*, *Phys. Rev.*, **B51**(1995), 11928.
 - [5] E. J. Mele, J. C. Hicks, *Phys. Rev.*, **B32**(1985), 2704; J. C. Hicks, E. J. Mele, *Phys. Rev.*, **B34**(1986), 109.
 - [6] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer *et al.*, *Rev. Mod. Phys.*, **60**(1988), 781.
 - [7] C. Yong, Q. Renyuan, *Synth. Met.*, **18**(1986), 199.
 - [8] Cao Yong, Qian Renyuan, *Solid State Commun.*, **54**(1985), 211.
 - [9] Z. J. Li, B. Xing, K. L. Yao, *Phys. Rev.*, **B44**(1991), 5229.
 - [10] Z. J. Li, Z. An, K. L. Yao, *Acta Physica Sinica(Overseas Edition)*, **3**(1994), 836.
 - [11] S. J. Xie, L. M. Mei, *Phys. Rev.*, **B47**(1993), 14905.

TWO-DIMENSIONAL LOCALIZED VIBRATIONAL MODES OF POLYTHIOPHENE AROUND AN ELECTRONIC BIPOLARON*

XIE ZUN¹⁾ AN ZHONG²⁾ LI YOU-CHENG³⁾

¹⁾ (Vocation and Technology College, Hebei Teacher' s University, Shijiazhuang 050031)

²⁾ (Department of Physics, The Chinese University of Hong Kong, Shatin, N. T., Hong Kong)

³⁾ (Department of Physics, Hebei Teacher' s University, Shijiazhuang 050016)

(Received 14 September 1998; revised manuscript received 10 November 1998)

ABSTRACT

In consideration of the influence of a planar polythiophene configuration, we study the localized vibrational modes around an electronics bipolaron by using a two-dimensional SSH model. Fifteen localized vibrational modes have been found, among them, four infrared active localized vibrational modes and four Raman active ones could be used to interpret the four observed intense infrared absorption lines at 1020, 1120, 1200 and 1323 cm^{-1} , and the four Raman active absorption peaks at 700, 1047, 1175 and 1220 cm^{-1} , respectively.

PACC: 8120S; 7190; 6320P

* Project supported by the Natural Science Foundation of Hebei Province (Grant No. 199181).