

二维高聚物振动谱的研究*

杨建荣¹ 童国平² 杨 慧¹ 吕 肖¹ 章林溪^{1**}

(¹ 浙江大学物理系 杭州 310028)(² 浙江师范大学物理系 金华 321004)

摘 要 聚乙炔和聚苯胺通常由于链间耦合比较弱,具有一维特性.但在增加压力的条件下可以使其链间距 b 减少,当达到与晶格常数 a 相近的程度时,这时应考虑其晶格链间耦合作用,它们就具有二维复式晶格结构,由此会带来新的物理效应.本文考虑了由于增压作用可以使高聚物晶格链间耦合作用增强,并使链间距 b 减少,当 b 达到与晶格常数 a 相比拟时,它们可以被看作具有二维晶格结构.基于这种情况建立了理想的二维复式晶格链模型,利用晶格动力学的方法,计算其晶格链间及原子次近邻间的相互作用,借助计算机计算分别在几种晶格链耦合作用下和不同质量比时的色散关系,模拟色散曲线,讨论第一布里渊区 Brillouin Zone (BZ) 中格波高对称线上频谱的变化,分析了由此会带来的新的物理效应.

关键词 聚乙炔, 聚苯胺, 二维复式晶格, 动力矩阵, 振动谱

聚乙炔、聚苯胺等新型高聚物材料由于具有特殊的结构和优异的物理化学性能,已显示和展现出诱人的应用前景.由于聚乙炔具有准一维特性,80年代初期,Su等提出了著名的SSH模型^[1],后来Takayama等又将其改进为TLM模型^[2],并成功地解释了聚乙炔的一系列性质.1980年,Mele等根据反式聚乙炔原子间力场计算了振动模的波数^[3].Wada等根据TLM模型首先求得了反式聚乙炔的各种振动模^[4].对于理想的一维二聚化晶格,Nakahara等将动力矩阵近似取为连续模型的形式计算了声子的简正模^[5],还从SSH模型出发采用单圈图近似获得了光频支的色散关系^[6].孙鑫等人从分立的SSH模型出发,从理论上算出了反式聚乙炔中孤子的所有振动模.还在绝热近似条件下采用微扰论研究了反式聚乙炔^[7]和顺式聚乙炔^[8]的振动谱,得到了SSH模型的光频和声频声子的色散关系.解士杰等人又进一步研究了边界条件对孤子振动模的影响^[9].吴长勤等人考虑了CH键与CC键之间的弯曲,并用从头计算法研究了反式聚乙炔的声子谱^[10].我们用经典力学的方法研究了二维反式聚乙炔链色散关系的维度效应.对于聚苯胺结构的研究,人们通过红外光谱,拉曼光谱,吸收光谱等光谱手段对聚苯胺的态结构和电子态方面进行分析研究^[11].林永耀等^[12]通过椭圆偏振光谱方法,测得了绝缘态和导电态聚

苯胺在紫外-可见范围的吸收光谱和色散谱.聚乙炔和聚苯胺通常由于链间耦合比较弱,具有一维特性.但当压力增加时晶格链间耦合作用就增强,可以使其链间距 b 减少.当 b 达到与晶格常数 a 相近的程度时,若考虑其晶格链间耦合作用,那么它们可以被看作具有二维复式晶格结构,由此会带来新的物理效应^[13].本文基于这种情况,考虑晶格链间及原子次近邻间的相互作用,建立了二维复式晶格链模型,利用晶格动力学的方法,计算了在不同质量比的情况下这两类聚合物分别在三种晶格链耦合作用下的色散曲线,讨论 Brillouin Zone (BZ) 中格波高对称线上频谱的变化.结果表明,考虑链间耦合作用的二维复式晶格就有两支声学模和两支光学模,链间耦合的增强,能够破坏二聚化畸变所带来的影响,产生维度效应;当链间耦合很弱时,横向振动可以忽略,这时可以把链视为一维情况,只有一支声学模和一支光学模.且质量比不同相应的曲线变化也有所不同,质量比大其边界处的间隙也大.

1 理论方法

均匀二维复式晶格链模型如图1所示.设每个元胞内含质量分别为 M_1 和 M_2 的两种原子(或原子单元)($M_2 \geq M_1$).在轴方向上每条链上的晶格常数为 a ($a = a_1 + a_2$), a_1 和 a_2 为元胞中最近

* 2002-06-28 收稿,2002-09-18 修稿;国家自然科学基金(基金号 29874021,20174036,20274040)和浙江省自然科学基金(基金号 101002)资助项目;** 通讯联系人

邻原子间的键长($a_2 > a_1$),在 y 轴方向上链与链间晶格常数为 b , xy 轴方向上最近邻键长与 x 轴夹角为 α ,次近邻键长与 x 轴夹角为 θ ,则有

$$\cos \alpha = \frac{a_1}{\sqrt{a_1^2 + b^2}}, \quad \cos \theta = \frac{a_2}{\sqrt{a_2^2 + b^2}} \quad (1)$$

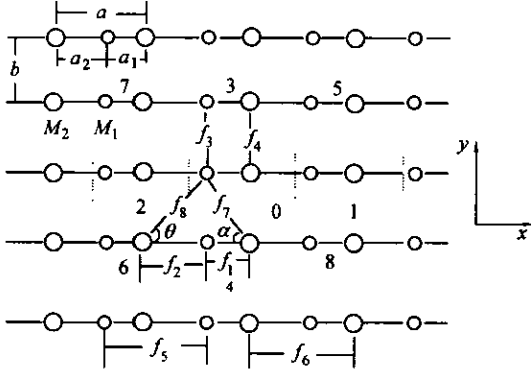


Fig. 1 A two-dimensional compound lattice of polymer chain

在此周期性晶格结构中,元胞的正格矢为 $\vec{R}_l$, 波矢量为 $\vec{k}$.取某一原胞 $\vec{R}_l = 0$, 周围取 8 个原胞.晶格满足平移不变性,计算准至第 2 近邻.动力矩阵 $D(k)$ 的本征方程可表达为

$$\sum_{\beta, s'} D_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} k \\ s, s' \end{pmatrix} e_k^\beta(s') = \omega^2 e_k^\alpha(s) \quad (2)$$

其中 $s, s' = 1, 2$ 代表元胞中质量为 M_1 和 M_2 的原子.由于动力矩阵 D 是厄米矩阵,它的本征值是实数,所以格波频率 ω^2 应为实量,具体可由久期方程决定:

$$\det \| D_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} k \\ s, s' \end{pmatrix} - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{s, s'} \| = 0 \quad (3)$$

在此模型中涉及 (4×4) 矩阵的对角化,其中动力矩阵为弹性力常数 $\Phi_{\alpha\beta}$ 的傅里叶变换

$$D_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} k \\ s, s' \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{M_s M_{s'}}} \sum_l \Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l \\ s, s' \end{pmatrix} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} \quad (4)$$

这里原子间相互作用力为两体中心力,在简谐近似下弹性力常数

$$\Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l - l' \\ s, s' \end{pmatrix} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta_l^\alpha(s) \partial \eta_{l'}^\beta(s')} \quad (5)$$

而且满足关系式

$$\sum_{l, s'} \Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l - l' \\ s, s' \end{pmatrix} = 0 \quad (6)$$

其中 $\eta_l^\alpha(s)$ 代表 l 元胞中第 s 个原子在 α 方向上的振动位移分量.

在图 1 中每条链上最近邻原子间的弹性力常

数为 f_1 和 f_2 ,次近邻原子间为 f_3 和 f_6 ; y 轴方向上原子间为 f_3 和 f_4 ; xy 轴方向上原子间为 f_7 和 f_8 ,则可求出各动力矩阵元为:

$$M_1 D_{xx} \begin{pmatrix} k \\ 1, 1 \end{pmatrix} = f_1 + f_2 + 2f_3[1 - \cos(k_x a)] + 2f_7 \cos^2 \alpha + 2f_8 \cos^2 \theta$$

$$M_2 D_{xx} \begin{pmatrix} k \\ 2, 2 \end{pmatrix} = f_1 + f_2 + 2f_6[1 - \cos(k_x a)] + 2f_7 \cos^2 \alpha + 2f_8 \cos^2 \theta$$

$$\sqrt{M_1 M_2} D_{xx} \begin{pmatrix} k \\ 1, 2 \end{pmatrix} = -f_1 - f_2 e^{ik_x a} - 2f_7 \cos^2 \alpha \cos(k_y b) - 2f_8 \cos^2 \theta \cos(k_y b) e^{-ik_x a}$$

$$\sqrt{M_1 M_2} D_{xx} \begin{pmatrix} k \\ 2, 1 \end{pmatrix} = -f_1 - f_2 e^{-ik_x a} - 2f_7 \cos^2 \alpha \cos(k_y b) - 2f_8 \cos^2 \theta \cos(k_y b) e^{-ik_x a}$$

$$M_1 D_{xy} \begin{pmatrix} k \\ 1, 1 \end{pmatrix} = M_1 D_{yx} \begin{pmatrix} k \\ 1, 1' \end{pmatrix} = f_7 \sin(2\alpha) + f_8 \sin(2\theta)$$

$$M_2 D_{xy} \begin{pmatrix} k \\ 2, 2 \end{pmatrix} = M_2 D_{yx} \begin{pmatrix} k \\ 2, 2 \end{pmatrix} = f_7 \sin(2\alpha) + f_8 \sin(2\theta)$$

$$\sqrt{M_1 M_2} D_{xy} \begin{pmatrix} k \\ 1, 2 \end{pmatrix} = \sqrt{M_1 M_2} D_{yx} \begin{pmatrix} k \\ 1, 2 \end{pmatrix} = -f_7 \sin(2\alpha) \cos(k_y b) - f_8 \sin(2\theta) \cos(k_y b) e^{ik_x a}$$

$$\sqrt{M_1 M_2} D_{xy} \begin{pmatrix} k \\ 2, 1 \end{pmatrix} = \sqrt{M_1 M_2} D_{yx} \begin{pmatrix} k \\ 2, 1 \end{pmatrix} = -f_7 \sin(2\alpha) \cos(k_y b) - f_8 \sin(2\theta) \cos(k_y b) e^{-ik_x a}$$

$$M_1 D_{yy} \begin{pmatrix} k \\ 1, 1 \end{pmatrix} = 2f_3[1 - \cos(k_y b)] + 2f_7 \sin^2 \alpha + 2f_8 \sin^2 \theta$$

$$M_2 D_{yy} \begin{pmatrix} k \\ 2, 2 \end{pmatrix} = 2f_4[1 - \cos(k_y b)] + 2f_7 \sin^2 \alpha + 2f_8 \sin^2 \theta$$

$$\sqrt{M_1 M_2} D_{yy} \begin{pmatrix} k \\ 1, 2 \end{pmatrix} = -2f_7 \sin^2 \alpha \cos(k_y b) - 2f_8 \sin^2 \theta \cos(k_y b) e^{ik_x a}$$

$$\sqrt{M_1 M_2} D_{yy} \begin{pmatrix} k \\ 2, 1 \end{pmatrix} = -2f_7 \sin^2 \alpha \cos(k_y b) - 2f_8 \sin^2 \theta \cos(k_y b) e^{-ik_x a}$$

(7)

将(7)式代入(3)式,所得解即为格波的频率 ω_1^2 , ω_2^2 , ω_3^2 , ω_4^2 .

Table 1 Values of $f_1 \sim f_8$ in Fig. 2~4 with $M_1 = M_2 = M_0$

	f_1	f_2	f_3	f_4	f_5	f_6	f_7	f_8	Figures
$b = a/2$	1.1	0.9	0.65	0.65	0.6	0.6	0.4	0.3	2(a), 2(b), 2(c)
$b = a$	1.1	0.9	0.4	0.4	0.6	0.6	0.25	0.2	3(a), 3(b), 3(c)
$b = 2a$	1.1	0.9	0.25	0.25	0.6	0.6	0.1	0.05	4(a), 4(b), 4(c)

Table 2 Values of $f_1 \sim f_8$ in Fig. 2~4 with $M_2 = 5M_1 = M_0$

	f_1	f_2	f_3	f_4	f_5	f_6	f_7	f_8	Figures
$b = a/2$	1.1	0.9	0.55	0.65	0.5	0.6	0.4	0.3	5(a), 5(b), 5(c)
$b = a$	1.1	0.9	0.3	0.4	0.5	0.6	0.25	0.2	6(a), 6(b), 6(c)
$b = 2a$	1.1	0.9	0.15	0.25	0.5	0.6	0.1	0.05	7(a), 7(b), 7(c)

2 计算结果和讨论

由求出的 $D(k)$ 的最后表达式可知, 动力矩阵具 $D(k_x + \frac{2\pi}{a}, k_y + \frac{2\pi}{b}) = D(k_x, k_y) = D(k)$ 有特性. 因此 $\omega_o(k_x, k_y) = \omega_o(k_x + \frac{2\pi}{a}, k_y + \frac{2\pi}{b})$ 是倒点阵的周期函数, 只须在 BZ 中讨论格波高对

称线上的频谱变化.

设 $f_0 = \frac{f_1 + f_2}{2}$, 这是均匀链的弹性力常数值,

相应的格波频率为 $\omega_o^2 = \frac{f_0}{M_0}$, M_0 是元胞中最小原子的质量. 由于计算繁杂, 很难得到简洁的解析解. 为使问题得到简化, 而又不失色散关系的基本特征, 参照文献[14], 在此我们设计了几组参量, 如表 1 和表 2 所示(表中所有弹性力常数值均以 f_0 为单位). 在每组参量中分别令 $k_x = \frac{b}{a}$, $k_y =$

$\frac{b}{\sqrt{a^2 + b^2}}k$, 得 Σ -线; 令 $k_y = 0, k_x = k$, 得 Δ -线;

令 $k_x = \frac{\pi}{a}, k_y = k'$, 得 Z -线. 且令 $\omega^2 \rightarrow \frac{\omega^2}{\omega_o^2}$ 为频谱的纵坐标, 这样可以得到相应的色散曲

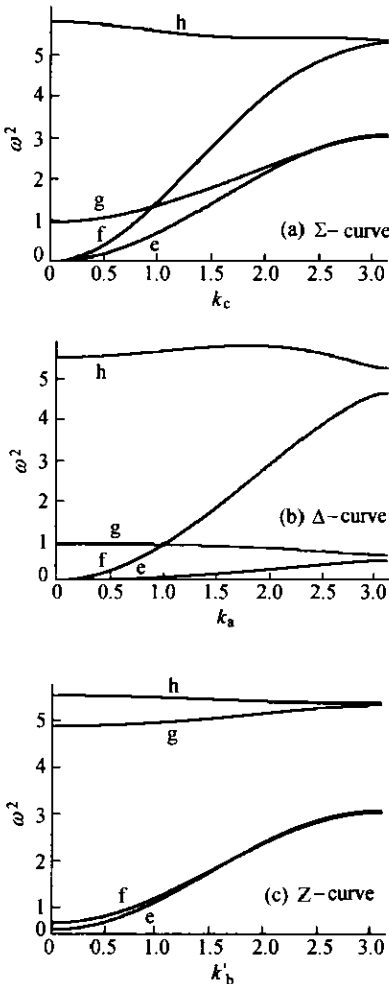


Fig. 2 ω^2 versus k_c (or k_a , or k'_b) (dispersion curves) with $M_2 = M_1 = M_0$ and $b = \frac{a}{2}$

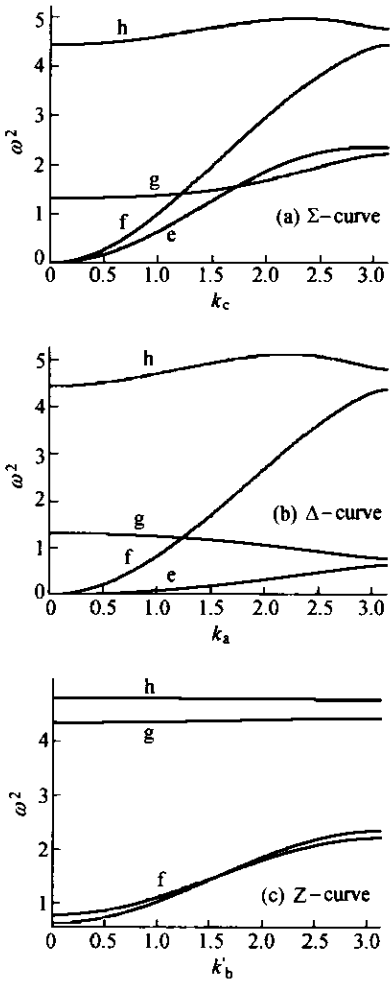


Fig. 3 ω^2 versus k_c (or k_a , or k'_b) (dispersion curves) with $M_2 = M_1 = M_0$ and $b = a$

线,如图 2~图 7 所示.图中 $c = \frac{ab}{\sqrt{a^2 + b^2}}$, 曲线 e 、 f 、 g 、 h 的频率分别为 ω_1^2 、 ω_2^2 、 ω_3^2 、 ω_4^2 . 其中 e 和 f 表示声学波, g 和 h 表示光学波; Σ -线和 Δ -线中的曲线 e 表示横声学波, f 表示纵声学波, g 表示横光学波, h 表示纵光学波; 而 Z -线中的曲线 e 、 f 、 g 、 h 既非纵波又非横波.

2.1 $M_2 = M_1 = M_0$ 情况

$M_2 = M_1 = M_0$ 这类似于聚乙炔晶格二聚化后形成复式晶格中的两个 CH 单元质量比. 对于 Σ -线, 由图 2(a), 图 3(a), 图 4(a) 可见, 随链间耦合的减小, 弹性力常数 f_3 、 f_4 、 f_7 和 f_8 取值减小, 横光学波 g 和横声学波 e 也减小; 纵光学波 h 和纵声学波 f 在 BZ 边界处打开一个间隙, Γ 点的声子能量差减少. 这表明链间耦合的增强, 能够破坏二聚化畸变所带来的影响, 这就是维度效应.

对 Δ -线, 由图 2(b), 图 3(b), 图 4(b) 可见, 横光频支 g 和横声频支 e 随链间耦合的增强而增大, 能隙却减小; 但使纵光学波 h 和纵声学波 f 的能隙增大. 因此当链间耦合很弱时, 横向振动可以忽略, 把链视为一维情况是合适的.

对 Z -线, 从图 2(c), 图 3(c) 和图 4(c) 可知, 两光频支 g 和 h 随链间耦合的增强而增大, 能隙却减小; 两声频支能隙也减小, 且能量相等点趋向边界移动. 这也是维度效应的结果. 但两光学波和两声学波的能隙都较小, 这表明质量相等的复式晶格中 Z -线受链间耦合的影响不太大.

与文献[8]中一维的聚乙炔晶格振动的色散关系曲线图相比较, 可以看出当 $b = 2a$ 时, 图 4 已趋近于其结果, 说明当压力减小, 链间耦合作用减弱时, 二维情况即变成一维情况.

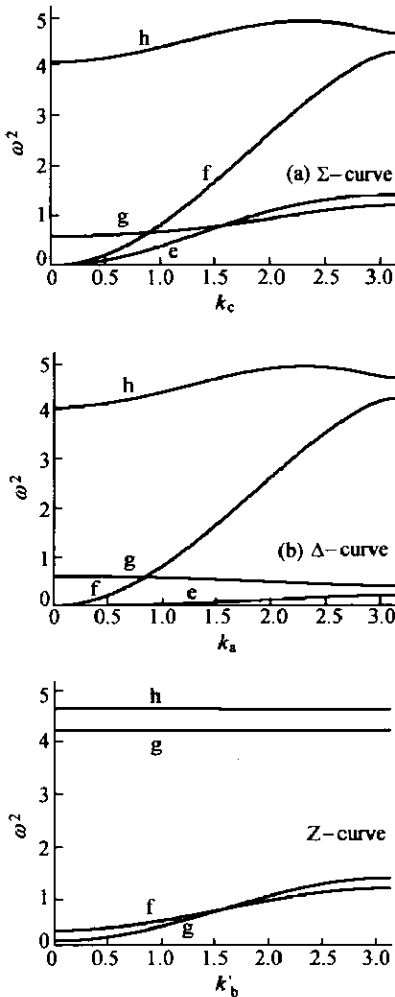


Fig. 4 ω^2 versus k_c (or k_a , or k'_b) (dispersion curves) with $M_2 = M_1 = M_0$ and $b = 2a$

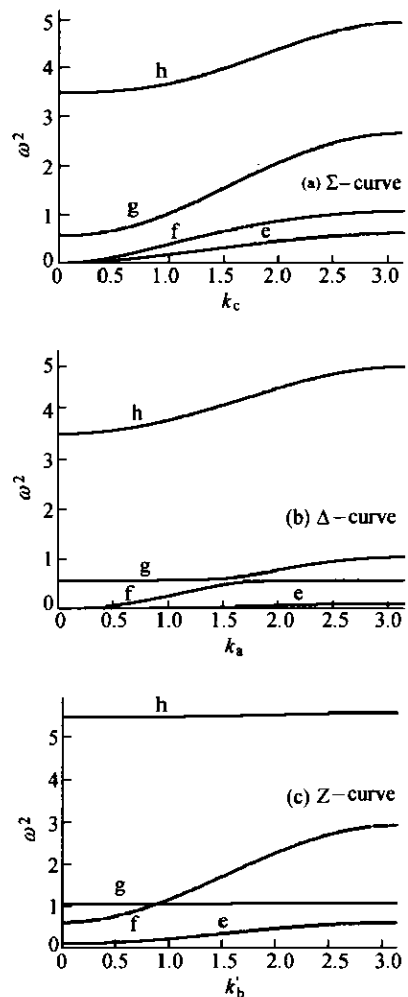


Fig. 5 ω^2 versus k_c (or k_a , or k'_b) (dispersion curves) with $M_2 = 5M_1 = 5M_0$ and $b = \frac{a}{2}$

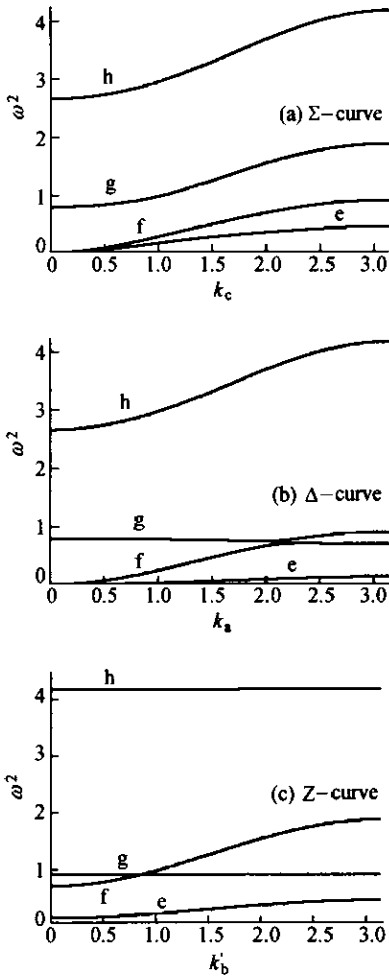


Fig. 6 ω^2 versus k_c (or k_a , or k_b) (dispersion curves) with $M_2 = 5M_1 = 5M_0$ and $b = a$

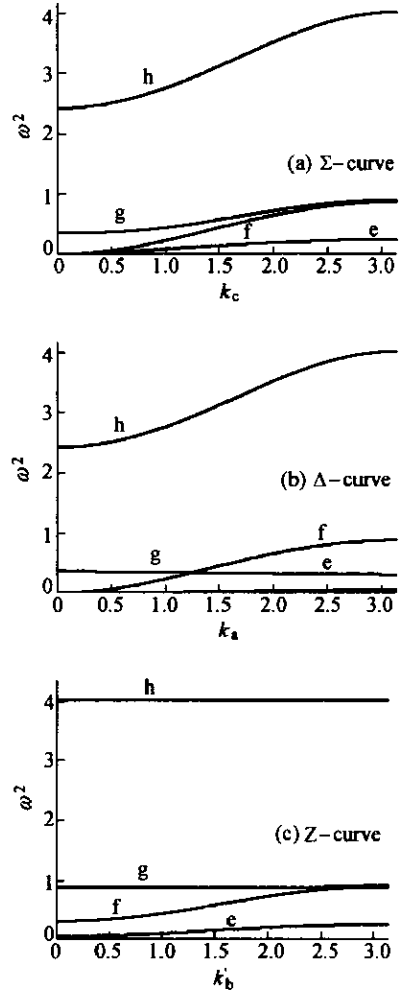


Fig. 7 ω^2 versus k_c (or k_a , or k_b) (dispersion curves) with $M_2 = 5M_1 = 5M_0$ and $b = 2a$

2.2 $M_2 = 5M_1 = 5M_0$ 情况

$M_2 = 5M_1 = 5M_0$ 类似于聚苯胺的复式晶格中的苯环和 NH 单元质量比.从图 4~图 7 的三组曲线看出,与 2.1 相似,由于维度效应的结果,边界处间隙都随链间耦合的增强而减少.当链间耦合很弱时,横向振动可以忽略,可以把链视为一维情况.主要不同之处是 Z-线中的 f 线与 g 线出现了能量相交点,两光学波和两声学波的能隙都较大,这表明质量比大的复式晶格中 Z-线受链间耦合的影响较大.另外两组曲线形状也出现了很大不同,对应线的间隙增大; Σ -线中不出现交叉.

从两类聚合物的振动谱可知,由于链间耦合作用,二维复式晶格除了沿链方向的振动外,还有垂直于链方向的横向相对振动,对两支声学模和两支光学模的带宽和边界处的带隙都产生了影响,且随链间耦合作用减少带隙相应减少;两类聚

合物的质量比不同,相应的弹性力常数 f_3 、 f_5 取值有些不同,导致色散曲线形状发生了一些变化.

2.3 当 $b \gg a$ 时,链间耦合作用微弱的情况

当 $b \gg a$ 时,链间耦合作用微弱的情况下,这时 f_3 、 f_4 、 f_7 、 f_8 很小,趋近于零,两类聚合物具有一维特性,计及链上最近邻和第二近邻原子间的作用,可得其一维复式晶格链色散关系(相应的色散曲线图略; $M_2 = M_1 = M_0$ 的曲线图与文献[8]中的色散关系曲线图非常相似):

$$\omega_{1,2}^2(k) = \frac{1}{2M_1M_2} \{ (M_1 + M_2)(f_1 + f_2) + 2(M_1f_6 + M_2f_5)[1 - \cos(k_x a)] \pm \{ (M_1 + M_2)^2(f_1 + f_2)^2 - 4[1 - \cos(k_x a)] \{ M_1M_2 \{ [(f_1 + f_2)(f_5 + f_6)] + 2f_1f_2 + 2f_5f_6[1 - \cos(k_x a)] \} - M_1^2f_6 \{ f_1 + f_2 + f_6 \} \} \} \}$$

$$\begin{aligned} & [1 - \cos(k_x a)] \} - M_2^2 f_5 \{ f_1 + f_2 + f_3 \\ & [1 - \cos(k_x a)] \} \}^{1/2} \end{aligned} \quad (8)$$

所以当链间距 b 小到与晶格常数 a 相近时,考虑了链间耦合作用的二维复式晶格有两支声学模和

两支光学模;而当 $b \gg a$ 时,忽略了链间耦合作用的一维复式晶格只有一支声学模和一支光学模. 它们的物理效应是不一样的.

REFERENCES

- 1 Su W P, Schrieffer J R, Heeger A J. Phys Rev, 1980, B22: 2099 ~ 2111
- 2 Takayama H, Lin-liu Y R, Maki K. Phys Rev, 1980, B21: 2388 ~ 2393
- 3 Mele E J, Rice M J. Phys Rev Lett, 1980, 45: 926 ~ 929
- 4 Ito H, Terai A, Ono Y, Wada Y. J Phys Soc Jpn, 1984, 53: 3520 ~ 3531
- 5 Nakahara M, Maki K. Synth Met, 1986, 13: 149 ~ 162
- 6 Nakahara M, Maki K. Phys Rev, 1982, B25: 7789 ~ 7797
- 7 Ling F, Wu C Q, Sun X. Commun Theor Phys, 1988, 10: 161 ~ 168
- 8 Ling Fan (凌帆), Wu Changqin (吴长勤), Sun Xin (孙鑫). Acta Physica Sinica (物理学报), 1990, 39: 802 ~ 807
- 9 Xie S J, Mei L M. Phys Rev, 1993, B47: 14905 ~ 14909
- 10 Wu C Q, Fu R T, Li Z Q, Kawazoe Y. Journal of Physics: Condensed Matter, 1997, 9: L351 ~ L354
- 11 Tong Guoping (童国平), Yu Yuanjiang (於元炯). Chinese Journal of Atomic and Molecular Physics (原子与分子物理学报), 2002, 19: 45 ~ 48
- 12 Lin Yongyao (林永耀), Mo Dang (莫党), Gong Kecheng (龚克成), Zhang Guiping (张贵萍). Polymeric Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程), 1994, (2): 57 ~ 61
- 13 Moses D, Feldblum A, Ehrenfrent E, Heeger A J. Phys Rev B, 1982, 26: 3361 ~ 3369
- 14 Sun Xin (孙鑫). Solitons and polarons in polymers (高聚物中的孤子和极化子). Chengdu (成都): Sichuan Education Press (四川教育出版社), 1987. 1 ~ 40

A STUDY OF THE VIBRATIONAL SPECTRA OF TWO-DIMENSIONAL POLYMERS

YANG Jianrong¹, TONG Guoping², YANG Hui¹, LÜ Kui¹, ZHANG Linxi¹

(¹ Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310028)

(² Department of Physics, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004)

Abstract Polyacetylene and polyaniline usually have one-dimensional character because their interchain coupling interaction is weak. As the pressure increases, the interaction also increases and interchain energy gap reduces so that interchain distance b decreases and interchain elastic distance increases. When b approaches the lattice constant a , the polymer of one-dimensional chains becomes a two-dimensional compound lattice structure after considering their interchain coupling action, and new physical properties may arise. In this paper, the second-nearest-neighbor interactions between lattice chains of polyacetylene and polyaniline are considered, and the two-dimensional compound lattice model is adopted. Using the method of lattice dynamics, the dispersion curves of these polymers under different mass ratio are calculated and three kinds of lattice chain interactions are also investigated. The changes of spectra in high symmetric curves under BZ are discussed. We also plot the curve under the various mass ratios. The results show that the two-dimensional compound lattice polymer has two acoustic branches and two optical branches, and the increase of interchain coupling interaction can destroy the effects of aberration of dimerization, and cause the dimensional effect. If interchain coupling interaction is weak and vibration of interchain direction can be neglected, the polymer becomes one-dimensional chain and has only an optical branch and an acoustic branch.

Key words Polyacetylene, Polyaniline, Two-dimensional compound lattice, Dynamical matrix, Vibrational spectra