

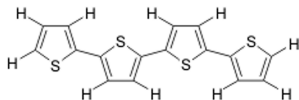
# Teoretyczna interpretacja widma elektroabsorpcji 2,2':5',2'':5'',2''' - tetratiofenu

Waldemar Kulig

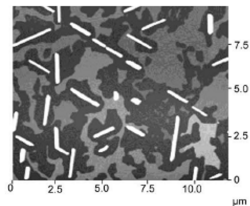
Kraków, 19.06.2006

## Cele pracy

Celem mojej pracy było znalezienie fizycznie spójnej parametryzacji modelowego hamiltonianu pozwalającej na teoretyczną interpretację eksperymentalnego widma elektroabsorpcji [3] cienkiej warstwy 2,2':5',2'':5'',2''' - tetratiofenu osadzonej na kryształe ftalanu potasu.



2,2':5',2'':5'',2''' - tetratiofen  
 $\alpha$ -tetratiofen ( $\alpha$ -4T)



## Czym jest elektroabsorpcja?

**Elektroabsorpcja** jest techniką spektroskopową polegającą na pomiarze zmiany współczynnika absorpcji ( $\Delta\alpha$ ) w wyniku przyłożenia zewnętrznego pola elektrycznego ( $\mathbf{F}$ ).

$$\Delta\alpha = \frac{\partial\alpha}{\partial E}\Delta E + \frac{1}{2}\frac{\partial^2\alpha}{\partial E^2}(\Delta E)^2 + \dots \quad (1)$$

Zewnętrzne pole elektryczne wywołuje zmianę energii przejścia opisaną wzorem:

$$\Delta E(\mathbf{F}) = E(\mathbf{F}) - E(0) = -(\mathbf{m}_i - \mathbf{m}_j) \cdot \mathbf{F} - \frac{1}{2}\mathbf{F} \cdot \Delta\mathbf{p} \cdot \mathbf{F} \quad (2)$$

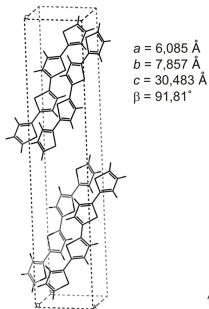
## Czym jest elektroabsorpcja?

Podstawiając równanie (2) oraz obcinając wyrażenie (1) na drugim wyrazie rozwinięcia ze względu na stosunkowo niewielkie wartości stosowanych pól otrzymujemy wzór będący podstawą interpretacji widm elektroabsorpcji:

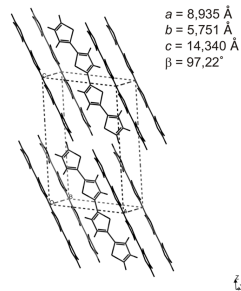
$$\begin{aligned} \Delta\alpha \approx & -\frac{\partial\alpha}{\partial E}((\mathbf{m}_i - \mathbf{m}_j) \cdot \mathbf{F} + \frac{1}{2}\mathbf{F} \cdot \Delta\mathbf{p} \cdot \mathbf{F}) \\ & - \frac{1}{2} \frac{\partial^2\alpha}{\partial E^2}((\mathbf{m}_i - \mathbf{m}_j) \cdot \mathbf{F} + \frac{1}{2}\mathbf{F} \cdot \Delta\mathbf{p} \cdot \mathbf{F})^2 \end{aligned} \quad (3)$$

# Struktura krystalograficzna

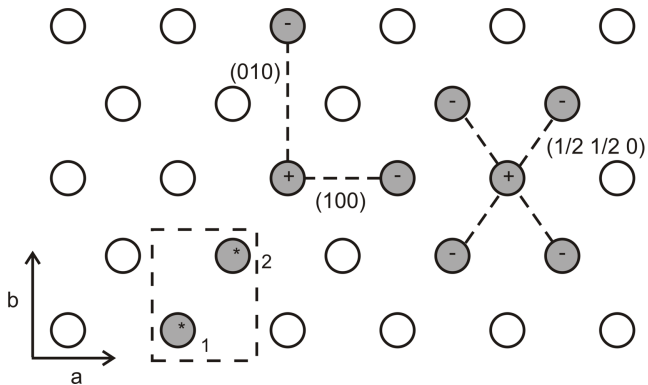
## Faza niskotemperaturowa [6] $\alpha$ -4T/LT



## Faza wysokotemperaturowa $\alpha$ -4T/HT



# Modelowy kryształ



## Parametryzacja modelu I

Wielkości niezbędne do parametryzacji modelowego hamiltonianu:

- **energie i momenty przejść do stanów typu Frenkla**  
Na podstawie dostępnych wartości literaturowych oszacowano położenie (w skali energii) najniższego stanu typu Frenkla przyjmując wartość: 2,54 eV.
- **zmiana polaryzowalności molekuly w trakcie wzbudzenia**  
Analogicznie, jak wcześniej dla podobnych przypadków, przyjęto  $60 \text{Å}^3$ .
- **momenty dipolowe stanów CT**  
Obliczone na podstawie przybliżenia ładunków punktowych.

## Parametryzacja modelu I

Wielkości niezbędne do parametryzacji modelowego hamiltonianu:

- **energie i momenty przejść do stanów typu Frenkla**  
Na podstawie dostępnych wartości literaturowych oszacowano położenie (w skali energii) najniższego stanu typu Frenkla przyjmując wartość: 2,54 eV.
- **zmiana polaryzowalności molekuly w trakcie wzbudzenia**  
Analogicznie, jak wcześniej dla podobnych przypadków, przyjęto  $60\text{\AA}^3$ .
- **momenty dipolowe stanów CT**  
Obliczone na podstawie przybliżenia ładunków punktowych.



# Parametryzacja modelu I

Wielkości niezbędne do parametryzacji modelowego hamiltonianu:

- **energie i momenty przejść do stanów typu Frenkla**  
Na podstawie dostępnych wartości literaturowych oszacowano położenie (w skali energii) najniższego stanu typu Frenkla przyjmując wartość: 2,54 eV.
- **zmiana polaryzowalności molekuly w trakcie wzbudzenia**  
Analogicznie, jak wcześniej dla podobnych przypadków, przyjęto  $60\text{\AA}^3$ .
- **momenty dipolowe stanów CT**  
Obliczone na podstawie przybliżenia ładunków punktowych.

## Parametryzacja modelu II

- energie i momenty przejść do stanów typu CT

$$E_{CT} = I - A + P_{e-h} + C$$

$$I - A = 5.4 \text{ eV (DFT/B3LYP/6-31G}^*) \text{ [1]}$$

$P_{e-h} + C$  z obliczeń mikroelektrostatycznych.

Energia ekscytonów typu CT [eV]		
$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$	(100)	(010)
2.926	3.121	3.329

## Parametryzacja modelu II

- energie i momenty przejść do stanów typu CT

$$E_{CT} = I - A + P_{e-h} + C$$

$$I - A = 5.4 \text{ eV (DFT/B3LYP/6 - 31G}^*) \text{ [1]}$$

$P_{e-h} + C$  z obliczeń mikroelektrostatycznych.

Energia ekscytonów typu CT [eV]		
$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$	(100)	(010)
2.926	3.121	3.329

## Parametryzacja modelu II

- energie i momenty przejść do stanów typu CT

$$E_{CT} = I - A + P_{e-h} + C$$

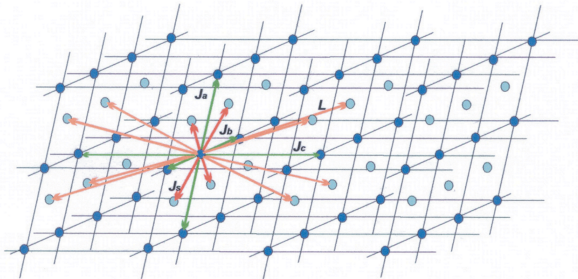
$$I - A = 5.4 \text{ eV (DFT/B3LYP/6 - 31G}^*) \text{ [1]}$$

$P_{e-h} + C$  z obliczeń mikroelektrostatycznych.

Energia ekscytonów typu CT [eV]		
$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$	(100)	(010)
2.926	3.121	3.329

## Parametryzacja modelu III

- całki przeniesienia ładunku sprzęgające stany typu CT

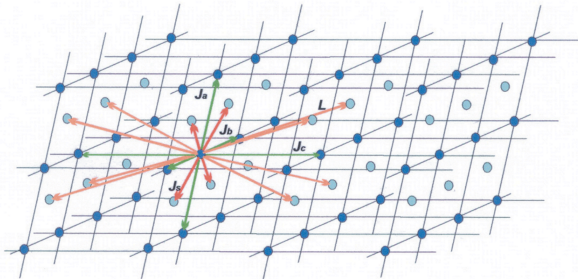


$$E^{\pm}(k_l, k_m, k_n) = E_0^{\pm} + 2 \cdot \left( J_a^{\pm} \cos(k_l a) + J_b^{\pm} \cos(k_m b) + J_c^{\pm} \cos(k_n c) \right) \pm$$

$$|2J_s^{\pm} + 4L^{\pm} \cos(k_n c)| \sqrt{1 + \cos(k_l a) + \cos(k_m b) + \cos(k_l a) \cdot \cos(k_m b)}$$

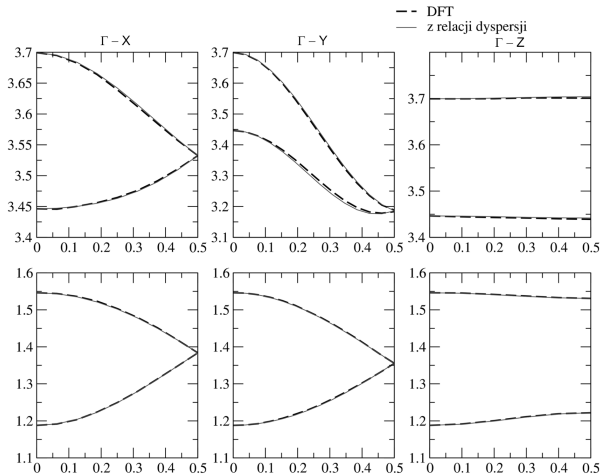
## Parametryzacja modelu III

- całki przeniesienia ładunku sprzęgające stany typu CT



$$E^\pm(k_l, k_m, k_n) = E_0^\pm + 2 \cdot \left( J_a^\pm \cos(k_l a) + J_b^\pm \cos(k_m b) + J_c^\pm \cos(k_n c) \right) \pm \\ |2J_s^\pm + 4L^\pm \cos(k_n c)| \sqrt{1 + \cos(k_l a) + \cos(k_m b) + \cos(k_l a) \cdot \cos(k_m b)}$$

# Parametryzacja modelu IV



## Parametryzacja modelu V

Wartości całek przeniesienia ładunku wyznaczonych dla eksperymentalnej struktury krystalograficznej:

PASMO WALENCYJNE				
$J_a$ [eV]	$J_b$ [eV]	$J_c$ [eV]	$L$ [eV]	$J_s$ [eV]
-0.00421	0.00288	-0.00233	$\pm 0.00155$	$\mp 0.04171$
PASMO WIRTUALNE				
0.01009	0.09676	0.00070	$\pm 0.00028$	$\mp 0.03220$



## Parametryzacja modelu VI

- **całki rezonansowe sprzęgające stany typu Frenkla na różnych molekułach**

Obliczone na podstawie przybliżenia oddziaływania dipol-dipol dla momentów przejścia.

- **całki dysocjacyjne sprzęgające stany typu Frenkla ze stanami typu CT**

Wartości tych całek są z reguły bardzo podobne do wartości całek przeniesienia ładunku [2, 4].

## Parametryzacja modelu VI

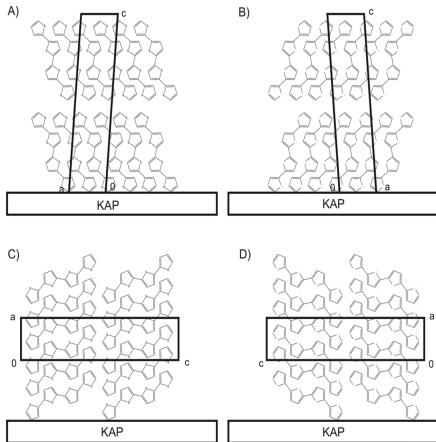
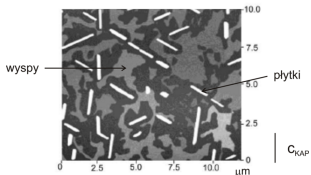
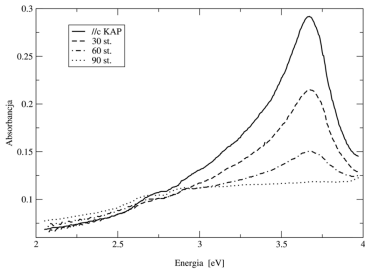
- **całki rezonansowe sprzęgające stany typu Frenkla na różnych molekułach**

Obliczone na podstawie przybliżenia oddziaływania dipol-dipol dla momentów przejścia.

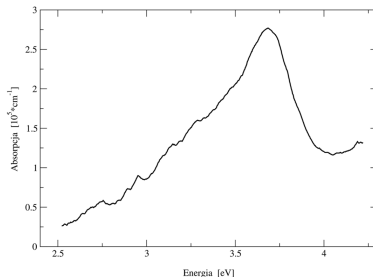
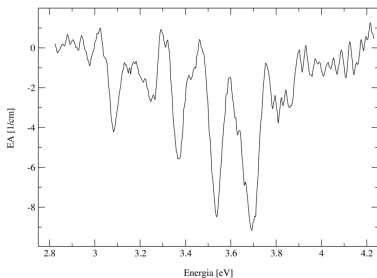
- **całki dysocjacyjne sprzęgające stany typu Frenkla ze stanami typu CT**

Wartości tych całek są z reguły bardzo podobne do wartości całek przeniesienia ładunku [2, 4].

# Tekstura filmu [5]



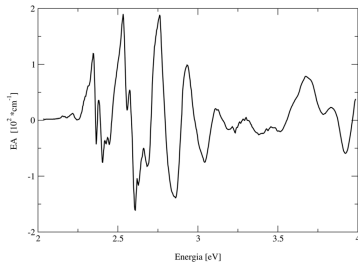
# Widmo eksperymentalne



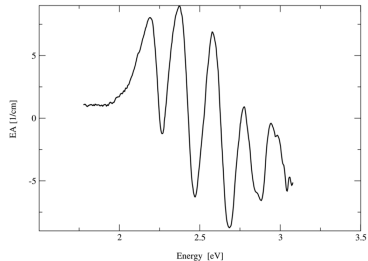
Warunki, w których było wykonane widmo:

- - cienka warstwa  $\alpha$ -tetratiofenu o średniej grubości 25 nm na powierzchni (010) kryształu ftalanu potasu
- - temperatura pomiaru - 15 K
- - wartość przyłożonego pola elektrycznego - 28 kV/cm

## Inne widma EA

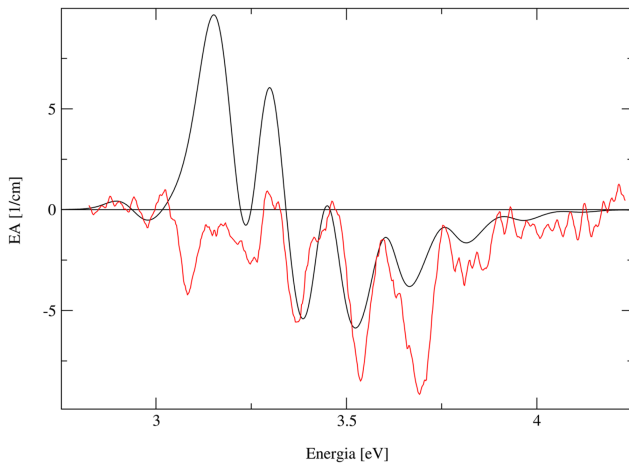


Widmo EA polikrystalicznej warstwy  
 $\alpha$ -6T [3]

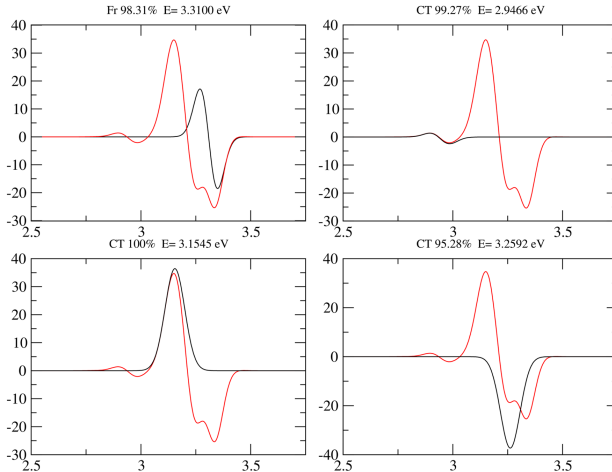


Widmo EA polikrystalicznej warstwy  
 $\alpha$ -8T [7]

## Widmo teoretyczne



# Udział stanów własnych w lini 0-0



## Podsumowanie

Możliwe przyczyny różnic pomiędzy widmem teoretycznym a eksperymentalnym:

- brak uwzględnienia drugiej populacji krystalitów
- brak uwzględnienia wyższych stanów ekscytonowych
- użyty model efektów wibronowych
- brak uwzględnienia efektów polarytonowych



## Podsumowanie

Możliwe przyczyny różnic pomiędzy widmem teoretycznym a eksperymentalnym:

- brak uwzględnienia drugiej populacji krystalitów
- brak uwzględnienia wyższych stanów ekscytonowych
- użyty model efektów wibronowych
- brak uwzględnienia efektów polarytonowych

## Podsumowanie

Możliwe przyczyny różnic pomiędzy widmem teoretycznym a eksperymentalnym:

- brak uwzględnienia drugiej populacji krystalitów
- brak uwzględnienia wyższych stanów ekscytonowych
- użyty model efektów wibronowych
- brak uwzględnienia efektów polarytonowych

## Podsumowanie

Możliwe przyczyny różnic pomiędzy widmem teoretycznym a eksperymentalnym:

- brak uwzględnienia drugiej populacji krystalitów
- brak uwzględnienia wyższych stanów ekscytonowych
- użyty model efektów wibronowych
- brak uwzględnienia efektów polarytonowych

# Podsumowanie

## Wnioski:

- opracowałem spójną fizycznie parametryzację modelowego hamiltonianu pozwalającą na jakościową reprodukcję widma eksperymentalnego,
- otrzymałem poprawną reprodukcję sygnału elektroabsorpcyjnego oraz dobrą energetykę stanów CT,
- niedoskonałości stosowanego podejścia oraz niezwykłość interpretowanego widma przyczyniły się do nieidealnego odtworzenia widma doświadczalnego.

DZIĘKUJĘ ZA UWAGĘ

## Bibliografia I



M. Andrzejak and P. Petelenz.

Theoretical estimates of charge transfer state energies in sexithiophene.

*Mol Cryst Liq Cryst Sci Technol Sect A*, 355:65, 2001.



R. W. Munn, P. Petelenz, and W. Siebrand.

Theoretical evaluation of the frequency and intensity of low-energy charge-transfer transitions in aromatic hydrocarbon crystals. i. anthracene.

*Chem Phys*, 111:209–221, 1987.

## Bibliografia II



S. Möller, G. Weiser, and F. Garnier.

Electric field effects on the davydov components of a strong intramolecular transition:  $\alpha$ -sexithiophene single crystals.  
*Phys Rev B*, 61:15749, 2000.



P. Petelenz.

Charge transfer effects in the pressure dependence of the ultraviolet absorption spectra of polyacene crystals.  
*Chem Phys*, 138:35–44, 1989.

## Bibliografia III



A. Sassella, D. Besana, A. Borghesi, F. Meinardi, S. Tavazzi, and R. Tubino.

Growth of quaterthiophene thin films on potassium acid phthalate by organic molecular beam deposition.

*Synth Met*, 121:1421, 2001.



T. Siegrist, Ch. Kloc, R.A. Laudise, H.E. Katz, and R.C. Haddon.

Crystal growth, structure, and electronic band structure of  $\alpha$ -4t polymorphs.

*Adv Mater*, 10:379 –385, 1998.



## Bibliografia IV



Ch. Videlot-Ackermann, T. Isoshima, A. Yassar, T. Wada, H. Sasabe, and D. Fichou.

Third-order nonlinear optical properties of oligothiophene-based thin films investigated by electroabsorption spectroscopy: Influence of conjugated chain length and electron-withdrawing substituents.

*Synth Met*, 156:154–161, 2006.