

二维聚乙炔中的 sp^2 杂化轨道 对电子跳跃能量的影响

童国平

(浙江师范大学物理系 金华 321004)

摘要 本文利用扩展的 Wannier 函数方法,研究了杂化轨道对平面结构聚乙炔电子链中跳跃的影响。结果表明:计入杂化轨道(与纯 $2p_z$ 轨道比较)后,电子在链中单双键间的跳跃能量值差别有较大缩小,非近邻跳跃的能量被增强;能带宽度稍有减窄,能隙大大减少;杂化轨道有明显增强链的二聚化作用。

PACC: 7110, 7120

1 引言

众所周知,聚乙炔是一种由 CH 单元聚合而成的长链聚合物, C 原子和 H 原子几乎位于同一平面内,因而它属于平面型高分子。实验和理论研究都表明,其晶格会发生二聚化畸变,这就给理论研究带来很多的麻烦。从理论上来说,前些年人们的注意力主要集中在这种材料的非线性元激发(孤子、极化子等)、电子-声子以及电子-电子相互作用对二聚化的影响的研究上^[1-4]。到目前为止,对聚乙炔中的电子相互作用问题已基本搞清楚:在弱屏蔽下电子相互作用是增强二聚化的^[5];对强屏蔽电子库仑相互作用,电子相互作用增强孤子宽度,反之,减弱孤子宽度^[6]。

另一方面,聚乙炔中的 C 原子有四个价电子,其中三个在 sp^2 杂化轨道上,形成长短键交错的 σ 键和与 H 原子结合的共价键,另一个在 $2p_z$ 轨道上,即 π 电子。现在的问题是,这些杂化轨道对电子的链上跳跃、晶格二聚化和电子的能带结构究竟有何影响?在过去的较多研究中很少论及这个问题,本文之目的是要把这些问题弄清楚。在我们先前的工作中,采用类氢原子波函数来描述格点原子的波函数,考虑到格点之间原子波函数的不正交性,只有用 Wannier 函数才能比较好地描述 π 电子的行为。为此,根据 Kohn 的思想^[7],构造了适合不稳定晶格的局域波函数,我们称之为扩展的 Wannier 函数,可以证明,当晶格畸变趋于零时,就是通常的 Wannier 函数。利用这一方法,我们已成功地研究了准一维聚乙炔链的电子跳跃以及能带结构,给出了电子-晶格相互作用的多中心积分解析表达式^[8]。最近,基于这一

思想,研究了二维单链结构的聚乙炔的电子跳跃以及 $2s$ 轨道对带结构的影响^[9]。 $2s$ 轨道的纳入能够使带宽度变窄,并能降低能隙,稍微降低电子的最近邻跳跃并且大大增强电子的非近邻跳跃 但是,考虑了杂化轨道后,通过研究发现,杂化轨道的明显效应仍然与只计及 $2s$ 轨道的情况大致相似,但能隙被极大地减少. 只有增加晶格平面位移才能增大能隙,这说明杂化轨道有增强晶格二聚化的作用

2 理论方法

对 C 原子来说,基态原子组态为 $1s^2 2s^2 2p^2$, 只有两个 p 电子未配对 但是,在聚乙炔中每个 C 原子有四个未配对的电子,即在每个杂化轨道上有一个电子,与近邻的 C 原子的电

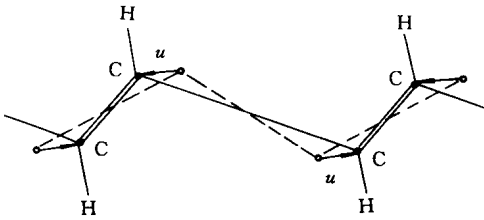


图 1 二维单链反式聚乙炔的二聚化结构
 u 表示晶格的畸变振幅

子配对后形成两个 σ 键和一个共价键 未配对的电子能在格点间跳跃 另一方面,在聚乙炔晶体中链与链之间的耦合类似于分子晶体中的耦合,耦合比较弱,其耦合常数约 0.12eV ^[10] 如果忽略这种链间的电子跳跃,聚乙炔可视为一种平面单链结构 对反式聚乙炔来说,每个原胞有两个 CH 单元,而每个 CH 单元的电子轨道不等价,如图 1 所示 根据反式聚乙炔的几何构形以及平均成键能力最大之要求,对偶数格点,正交归一的 sp^2

杂化轨道可写成如下形式:

$$\begin{aligned} \varphi_{\pi} &= \psi_{2p_z} \\ \varphi_{C-H} &= \sqrt{\frac{1}{3}}\psi_{2s} - \sqrt{\frac{2}{3}}\psi_{2p_y} \\ \varphi_{C=C} &= \sqrt{\frac{1}{3}}\psi_{2s} + \sqrt{\frac{1}{2}}\psi_{2p_x} + \sqrt{\frac{1}{6}}\psi_{2p_y} \\ \varphi_{C-C} &= \sqrt{\frac{1}{3}}\psi_{2s} - \sqrt{\frac{1}{2}}\psi_{2p_x} + \sqrt{\frac{1}{6}}\psi_{2p_y} \end{aligned} \tag{1}$$

其中 ψ 为类氢原子波函数(取为实函数的形式),

$$\begin{aligned} \psi_{2s} &= \left(\frac{\lambda^3}{\pi}\right)^{1/2} (1 - \lambda r) e^{-\lambda r} \\ \psi_{2p_x} &= \left(\frac{\lambda^5}{\pi}\right)^{1/2} x e^{-\lambda r} \\ \psi_{2p_y} &= \left(\frac{\lambda^5}{\pi}\right)^{1/2} y e^{-\lambda r} \\ \psi_{2p_z} &= \left(\frac{\lambda^5}{\pi}\right)^{1/2} z e^{-\lambda r} \end{aligned} \tag{2}$$

这里 λ 相当于 Slater 轨道指数,反映内层电子的屏蔽情况,作为一个可调参数来对待 φ_{π} , φ_{C-H} , $\varphi_{C=C}$ 和 φ_{C-C} 分别表示 π 电子,与 H 原子形成共价键的电子,与相邻 C 原子形成 σ 双键以及单键的电子的杂化轨道 对于单个碳原子来说,由基态变成 sp^2 杂化轨道的状态,原

子能量提高了,而且这些轨道的能量十分接近, $2p_z$ 轨道电子容易受到其它轨道电子的散射作用,即能带电子不完全由 $2p_z$ 轨道电子来决定. 我们认为对长链大分子来说,这种影响应该计入. 因此,单个格点原子的 π 电子波函数可用这些杂化轨道的组合来表示:

$$\Phi = k_1\varphi_{\pi} + k_2\varphi_{C-H} + k_3\varphi_{C=C} + k_4\varphi_{C-C} \quad (3)$$

其中 系数 k_i 满足 $k_1^2 + k_2^2 + k_3^2 + k_4^2 = 1$. 这里 Φ 表示偶数格点原子波函数. 类似地,对奇数格点

$$\begin{aligned} \varphi_{\pi} &= \psi_{2p_z} \\ \varphi_{C-H} &= \sqrt{\frac{1}{3}}\psi_{2s} + \sqrt{\frac{2}{3}}\psi_{2p_y} \\ \varphi_{C=C} &= \sqrt{\frac{1}{3}}\psi_{2s} - \sqrt{\frac{1}{2}}\psi_{2p_x} - \sqrt{\frac{1}{6}}\psi_{2p_y} \\ \varphi_{C-C} &= \sqrt{\frac{1}{3}}\psi_{2s} + \sqrt{\frac{1}{2}}\psi_{2p_x} - \sqrt{\frac{1}{6}}\psi_{2p_y} \end{aligned} \quad (4)$$

格点原子波函数为

$$\Phi_0 = k_1\varphi_{\pi} + k_2\varphi_{C-H} + k_3\varphi_{C=C} + k_4\varphi_{C-C} \quad (5)$$

由于导电高分子是宽能带体系 (10eV), 格点原子波函数之间互不正交, 设第 n 个格点与 $(n+1)$ 个格点之间为短键, 为此可构造具有良好局域性的扩展 Wannier 函数如下:

$$W_n = \sum_m b_m \Phi_0(n+m) + \sum_j b_j \Phi_0(n+j) \quad (6)$$

其中 $m = 0, \pm 2, \dots, j = \pm 1, \pm 3, \dots$. 这里组合系数 b_m 是平面畸变振幅 u 的函数, 且为实数. 这是因为所取的轨道函数为实函数. 这个系数由下式决定:

$$\begin{aligned} \delta_{nl} &= \int W_n W_l d\tau \\ &= \sum_m \sum_j b_m b_j S_{ee}(n+m, l+j) + \sum_m \sum_i b_m b_i S_{eo}(n+m, l+i) \\ &\quad + \sum_k \sum_j b_k b_j S_{eo}(n+k, l+j) + \sum_k \sum_i b_k b_i S_{oo}(n+k, l+i) \end{aligned} \quad (7)$$

式中 S_{ee} 是偶数格点之间的交叠积分; S_{eo} 是奇偶数格点之间的交叠积分; S_{oo} 是奇数格点间的交叠积分, 即

$$\begin{aligned} S_{ee}(i, j) &= \int \Phi_e(i) \Phi_e(j) d\tau \\ S_{eo}(i, j) &= \int \Phi_e(i) \Phi_o(j) d\tau \\ S_{oo}(i, j) &= \int \Phi_o(i) \Phi_o(j) d\tau \end{aligned} \quad (8)$$

对单链结构的二维反式聚乙炔, 当计及三近邻时, 其电子-晶格相互作用的哈密顿量为

$$\begin{aligned} H &= \sum_{n,s} t_{n+1,n} (a_{n+1,s}^+ a_{n,s} + h.c.) \\ &\quad + \sum_{n,s} t_{n+2,n} (a_{n+2,s}^+ a_{n,s} + h.c.) \\ &\quad + \sum_{n,s} t_{n+3,n} (a_{n+3,s}^+ a_{n,s} + h.c.) \end{aligned} \quad (9)$$

这里 $a_{n,s}$ 是在第 n 个格点湮灭一个电子自旋为 s 的算符; $t_{n+1,n}, t_{n+2,n}, t_{n+3,n}$ 分别代表电子的最近邻、次近邻以及三近邻跳跃。在扩展的 Wannier 函数 W_n 表象中, 跳跃能量由下式计算

$$\begin{aligned}
 t_{nl} &= \int W_n H W_l d\tau \\
 &= \sum_{m,j} b_m b_j H_{ee}(n+m, l+j) + \sum_{m,i} b_m b_i H_{eo}(n+m, l+i) \\
 &+ \sum_{k,j} b_k b_j H_{eo}(n+k, l+j) + \sum_{k,i} b_k b_i H_{oo}(n+k, l+i)
 \end{aligned} \tag{10}$$

其中 $H(i, j)$ 是单电子哈密顿量在格点原子波函数 Φ 表象中的矩阵元, 即

$$\begin{aligned}
 H_{ee}(i, j) &= \int \Phi_e(i) H \Phi_e(j) d\tau \\
 H_{eo}(i, j) &= \int \Phi_e(i) H \Phi_o(j) d\tau \\
 H_{oo}(i, j) &= \int \Phi_o(i) H \Phi_o(j) d\tau
 \end{aligned} \tag{11}$$

对(10)进行数值计算给出跳跃能量, 然后对哈密顿量(9)进行对角化就能得到电子能谱以及态密度

3 计算结果与讨论

在本文的计算中, 选择内层电子屏蔽参数 $\lambda = 1.925$, 有效核电荷数 $Z = 2.12$, 以及稳定晶格的晶格常数 $R_0 = 0.14\text{nm}$. 当(5)式中的杂化轨道组合系数 $k_1 = 0.9701, k_2 = 0.1223, k_3 = 0.1482, k_4 = 0.1482$ 时, 可算得电子跳跃随晶格平面位移 u 的变化规律如图 2 所示。这里 u 是二维的, 与沿链方向轴的夹角为 $\alpha = \arcsin(u/R_0)$. 为了便于比较, 在图 2 中还给出了纯 $2p_z$ 原子轨道(即 $k_1 = 1, k_2 = k_3 = k_4 = 0$) 结果, 以虚线表示。从图 2(a) 中不难看出, 计入电子的杂化轨道后, 电子的最近邻跳跃 $t_{n,n+1}$ 和 $t_{n,n-1}$ 非线性程度降低, 并使电子最近邻跳跃的能量差减小。这说明要获得相同大小的能隙, 必须增大平面位移 u 的数值。从这个意义来说, 杂

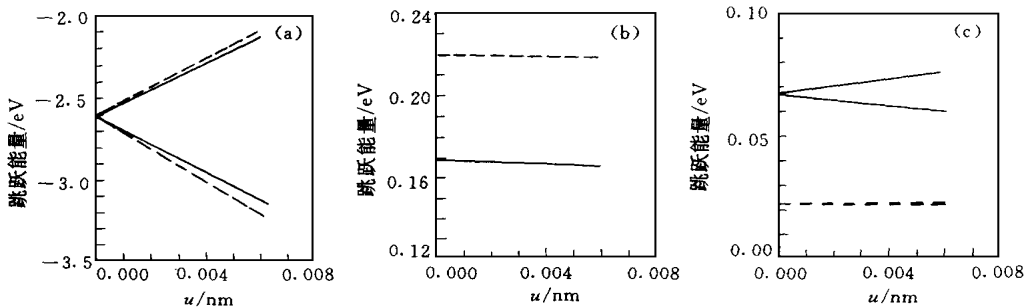


图 2 电子跳跃随晶格平面位移 u 的变化情况

(a) 电子的最近邻跳跃; (b) 次近邻跳跃; (c) 三近邻跳跃, 虚线表示纯 $2p_z$ 轨道的结果

化轨道有增强晶格二聚化的作用。当然, 链的稳定位形要由系统的能量极小来决定。另一方面, 从图 2(c) 可知, 计入杂化轨道能大大增强电子的三近邻跳跃, 并拉大二者的差别。从图 2(b) 还可以看出, 次近邻跳跃也有很大的差别, 纯 $2p_z$ 原子轨道电子跳跃随位移 u 的变化曲线是一条直线, 且数值几乎保持不变, 而计入杂化轨道电子跳跃成线性变化且数值略微下降。在上述参数下, 应用周期性边界条件计算了 $u=0.005\text{nm}$ 时的电子态密度(DOS), 如图 3 所示。CH 单元数取为 100。图 3 中的虚线表示纯 $2p_z$ 原子轨道的电子态密度。由于能级的不连续性, 在计算电子态密度时对每一个能级作了 0.05 的高斯增宽。从图 3 中不难看出, 在同一位移下, 杂化轨道的计入比较明显地减少能隙以及使能带宽度稍许变窄。能隙的减少主要是价带的增宽所致, 而能带宽度的减少主要是导带的宽度变窄造成的。这说明杂化轨道有增强链的二聚化作用。我们认为产生这种现象的原因是: 对 C 原子基态电子组态来说, 电子的激发态能量比较高, 可认为电子基本上处于基态。在轨道杂化时, C 原子的能量要比 C 原子基态组态的能量略为高一些, 相对来说, 电子比较容易激发, 聚合成链的过程中形成 σ 键和共价键使系统的能量下降, 但还不足以补偿杂化轨道所需的能量。只有增大二聚化位移才能完全补偿杂化轨道所需的能量。

值得一提的是: 当(3)式中的系数 k_i 改变时, 上述结论仍然成立。在计算中选取 $k_3=k_4$ 是考虑到相应轨道电子有类同地位(对单个原子来说的)。固定其值, 并对 k_2 的值进行优化计算, 当 $u=0$ 时使得电子最近邻跳跃能量与纯 $2p_z$ 轨道的相应能量相吻合, 这样便于比较。事实上, k_3, k_4 不相同, 并不影响本文结论。通过计算可知, k_2 增加, 最近邻和次近邻跳跃能量的绝对值增大, 而三近邻跳跃却减小, k_3 的作用正好与 k_2 和 k_4 相反。

当格点平面位移 $u=0.005\text{nm}$ 时, 可算得最近邻跳跃能量 -3.039eV 和 -2.219eV , 次近邻跳跃能量为 0.1663eV , 三近邻跳跃能量分别是 0.074eV 和 0.061eV , 相应的能隙和能带宽度分别是 1.6983eV 和 10.2422eV , 这时, 长键相对伸长 0.00857nm , 短键缩短 0.00875nm , 两者变化不尽相同。从计算得出的能谱来看, 能级无简并, 这一点完全不同于中性 C_{60} 分子的情况。类似的方法也适合于 C_{60} 分子, 我们将另文讨论。

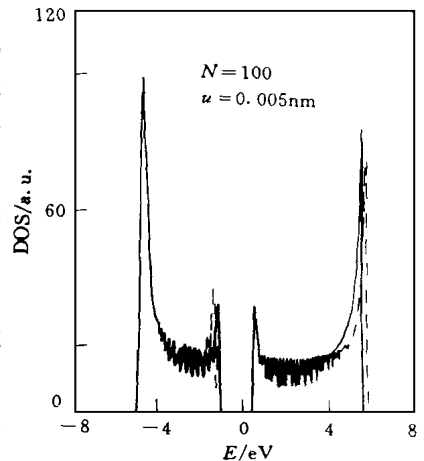


图 3 平面位移相同时, 两种情况电子态密度之比较
虚线代表纯 $2p_z$ 轨道的结果

参 考 文 献

- [1] W. P. Su, J. R. Schrieffer and A. J. Heeger, Phys. Rev. Lett., 1979, **42**: 1698; Phys. Rev., 1980, **B22**: 2099.
- [2] H. Takayama, Y. R. Lin-liu and K. Maki, Phys. Rev., 1980, **B21**: 2388.
- [3] H. A. Mizes and E. M. Conwell, Phys. Rev. Lett., 1993, **70**: 1505.
- [4] S. Kivelson, W. P. Su, J. R. Schrieffer and A. J. Heeger, Phys. Rev. Lett., 1987, **58**: 1899.
- [5] C. Q. Wu, X. Sun and K. Nasu, Phys. Rev. Lett., 1987, **59**: 831.

- [6] Y. S. Ma, C. Q. Wu, R. L. Fu and X. Sun, *Chin. Phys. Lett.*, 1996, **13**: 211.
[7] W. Kohn, *Phys. Rev.*, 1973, **B7**: 4388.
[8] G. P. Tong, J. X. Feng and H. N. Li, *Acta Phys. Sin. (Overseas Edition)*, 1995, **4**: 278.
[9] G. P. Tong, *Chin. Phys. Lett.*, 1997, **14**: 59.
[10] P. Vogl and D. K. Campbell, *Phys. Rev.*, 1990, **B41**: 12797.

Effect of sp^2 Hybrid Orbitals on Electronic Hopping in Two-Dimensional Polyacetylene

Tong Guoping

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

Received 16 December 1997, revised manuscript received 16 March 1998

Abstract By using the technique of the extended Wannier function, the effect of sp^2 hybrid orbitals on the electronic hopping in two-dimensional polyacetylene is studied. When hybridized orbitals are taken into consideration the difference of the electronic hopping energy between the single and double bond is reduced and non-neighbor hopping energies are enhanced by comparing with only pure $2p_z$ orbitals. In addition, the bandwidth is narrowed slightly and the energy gap is reduced considerably. The hybridized orbitals can obviously enhance the dimerization of the chain.

PACC: 7110, 7120