

导电高分子能带的 Wannier 函数方法*

刘晶南 童国平

(中国科技大学结构分析实验室,合肥,230026;

复旦大学物理系,上海,200433)

傅荣堂

(上海技物所红外物理国家实验室,200081;

复旦大学物理系,上海,200433)

孙鑫

(南开大学数学所,天津,300071;

复旦大学物理系,上海,200433)

1990年7月14日收到,1991年3月3日修改定稿。

导电高分子的 Peierls 不稳定性会在费米面上产生能隙,它将半满能带分裂成价带和导带,并使体系变为半导体。本文给出了在二聚化的基础上利用 Wannier 函数来计算导电高分子能带的一般方法,由此可改进紧束缚近似下的 SSH 模型。我们把这一方法应用于聚乙炔链并采用二聚化的一维势阱模型,其结果是极为令人满意的。

一、引言

至今所发现的各种导电聚合物中,要算聚乙炔链的结构最为简单。人们对它的化学和物理性质已进行了比较系统的测量,这为研究它的微观机制提供了必要的实验数据。到目前为止,从理论上探索聚合物链的物理模型,大多采用了 SSH^[1](Su-Schrieffer-Heeger)模型。这种模型的出发点是格点原子的波函数当作 Wannier 函数来处理,即所谓 TBA 法(紧束缚近似,文献中常称 LCAO)。在单电子近似下,SSH 模型对长链聚乙炔的孤子形成给出了一个清晰的图象,获得了较大的成功^[2]。实际上,由于聚乙炔的能带很宽(约为 10eV),相邻原子的电子波函数交叠相当大,紧束缚近似太粗糙。要比较好地反映 π 电子的行为,必须改进能带计算。为此,我们根据 W. Kohn 的基本思想^[3],将晶格原子的波函数作适当的线性组合,给出一套正交完备的归一基,并以此基作为 Wannier 函数来计算能带。对于通常的体系,晶格是稳定的,可以直接利用工作[3]的方法组成 Wannier 波函数。但是,导电高分子是准一维体系,在电子-晶格的相互作用下,导电高分子的晶格是不稳定的。在半满能带的情况下,晶格会发生二聚化,原子要位移,其位移量 u 的大小将由电子-晶格间的耦合强度来确定。对于这种不稳定的晶格,必须在考虑二聚化的基础上来

* 国家自然科学基金和 863 计划资助项目。

组成 Wannier 函数,才能求得由于 nesting 而在费米面上产生的能隙,并得到 Peierls 相变后的导带和价带能谱^[4].

本文第二节给出二聚化时组成 Wannier 函数的一般方法. 第三节对方势阱进行数值计算以便于确定本方法的精确程度. 第四节对结果进行分析讨论.

二、理 论 方 法

大家知道, Wannier 函数有很好的定域特性,因而被广泛应用于固体理论中. Wannier 函数定义为^[5]

$$a_{\mu}(x - R_l) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k \in BZ} e^{-ik \cdot R_l} \phi_{\mu k}(x). \quad (1)$$

这里 $\phi_{\mu k}(x)$ 是 Bloch 函数, R_l 是正格矢, μ 是能带指标. 对 k 求和只限于第一 Brillouin 区. Wannier 函数满足正交性

$$\int a_{\mu}^*(x - R_l) a_{\mu'}(x - R_{l'}) dx = \delta_{\mu\mu'} \delta_{ll'}. \quad (2)$$

此式表明了不同格点 l 的 Wannier 函数是彼此正交的(不同能带的 Wannier 函数也正交). 根据 Bloch 函数的完备性可以推得 Wannier 函数的完备性,

$$\sum_{\mu} \sum_l a_{\mu}^*(x - R_l) a_{\mu}(x' - R_l) = \delta(x - x'). \quad (3)$$

要直接确定 Bloch 函数,就得求解周期性势场中的 Schrödinger 方程,这需要复杂的计算. 如果能够先求得 Wannier 函数,就可利用(1)的反变换来求出 Bloch 函数,从而得到能带. 在利用 Wannier 函数计算晶格的能带时,往往近似地直接把原子的波函数取作 Wannier 函数,这就是所谓的“紧束缚近似”法(TBA 法). 对于窄能带体系,相邻原子波函数之间交叠较小,这样做是合理的. W. P. Su, J. R. Schrieffer 和 A. J. Heeger^[6] (SSH 模型)采用了 TBA 法比较成功地给出了聚乙炔链的孤子激发理论. 然而,导电高分子的能带很宽, TBA 过于粗糙,必须加以改进.

对于稳定的晶格,可直接用格点上原子波函数 $\varphi_n(x)$ 来组成 Wannier 波函数. 由于导电高分子的晶格在电子-晶格作用下具有不稳定性并导致二聚化,这时第 n 个格点上的原子将产生位移 $u_n = (-1)^n u$. 二聚化后晶格的周期性由原来的晶格常数 a 变为 $2a$, 同时在费米面上打开一个能隙 2Δ . u 和 Δ 都决定于电子-晶格的相互作用强度. 对于二聚化的晶格,每个原胞将由两个原子所组成,这时可先求出每个原胞中的原胞波函数 $\Phi_{\mu}(x)$, μ 表示原胞波函数中的量子数,然后再由原胞波函数 $\Phi_{\mu}(x)$ 组成二聚化晶格的 Wannier 波函数. 在二聚化情况下,原胞波函数 $\Phi_{\mu}(x)$ 对应于原胞中两个原子波函数所形成的成键和反键态,在形成能带后分别对应于价带和导带. 很明显原胞波函数 $\Phi_{\mu}(x)$ 的具体形式依赖于二聚化位移 u .

设第 l 个原胞的波函数为 $\Phi_{\mu}(x - x_l)$, 则第 l 个原胞的 Wannier 函数为

$$W_{\mu}(x - x_l) = C_{\mu,0} \Phi_{\mu}(x - x_l) + \sum_n C_{\mu,n} [\Phi_{\mu}(x - x_{l+n}) + \Phi_{\mu}(x - x_{l-n})]. \quad (4)$$

式中 $C_{\mu,n}$ 是组合系数,它是位移 u 的函数,由正交条件确定. 写成上面的形式是出于链

的对称性考虑。因为第 $l+n$ 个原胞与第 $l-n$ 个原胞具有相同的贡献。对第 $l \pm n$ 个原胞的公式, 可将 (4) 式中的 l 换成 $l \pm n$ 即可, 这样可以写出所有原胞的 Wannier 函数。组合系数可由 (2) 式来确定

$$\begin{aligned}
 \delta_{\mu\nu}\delta_{ll'} &= \int W_{\mu}^*(x-x_l)W_{\nu}(x-x_{l'})dx \\
 &= C_{\mu,0}C_{\nu,0}S_{\mu\nu}(l,l') + \sum_m C_{\mu,-m}C_{\nu,m}[S_{\mu\nu}(l,l'+m) + S_{\mu\nu}(l,l'-m)] \\
 &\quad + \sum_n C_{\mu,n}C_{\nu,0}[S_{\mu\nu}(l+n,l') + S_{\mu\nu}(l-n,l')] \\
 &\quad + \sum_{m,n} C_{\mu,n}C_{\nu,m}[S_{\mu\nu}(l+n,l'+m) + S_{\mu\nu}(l+n,l'-m) \\
 &\quad + S_{\mu\nu}(l-n,l'+m) + S_{\mu\nu}(l-n,l'-m)] \\
 &= C_{\mu,0}^2S_{\mu\mu}(l,l')\delta_{\mu\nu} + 2 \sum_n C_{\mu,0}C_{\mu,n}\delta_{\mu\nu}[S_{\mu\mu}(l,l'+n) \\
 &\quad + S_{\mu\mu}(l,l'-n)] + \sum_{n,m} C_{\mu,n}C_{\mu,m}[S_{\mu\mu}(l,l'+m-n) \\
 &\quad + S_{\mu\mu}(l,l'-m-n) + S_{\mu\mu}(l,l'+m+n) \\
 &\quad + S_{\mu\mu}(l,l'-m+n)]\delta_{\mu\nu}.
 \end{aligned} \tag{5}$$

式中最后一步已考虑了系统的平移不变性, 其中

$$S_{\mu\nu}(i,j) = \int \Phi_{\mu}^*(x-x_i)\Phi_{\nu}(x-x_j)dx \tag{6}$$

是第 i 个原胞的波函数与第 j 个原胞的波函数的交叠积分。一般情况下 $S_{\mu\nu}(i,j) \neq 0$, 这就是我们的理论的主要根据。对 $W_{\mu}(x-x_l)$ 进行逆变换便可得到 Bloch 波函数

$$\phi_{\mu k}(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l e^{ikx_l} W_{\mu}(x-x_l). \tag{7}$$

设单电子的哈密顿量为

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_l V(x-x_l). \tag{8}$$

由 (7) 及 (8) 可求得单电子的能谱为

$$\begin{aligned}
 E_{\mu}(k) &= \int \phi_{\mu k}^*(x) H \phi_{\mu k}(x) dx \\
 &= \frac{1}{N} \sum_{ll'} e^{ik(x_{l'}-x_l)} \int W_{\mu}^*(x-x_l) H W_{\mu}(x-x_{l'}) dx \\
 &= \frac{1}{N} \sum_{ll'} e^{ik(x_{l'}-x_l)} \delta_{\mu}(x_{l'}-x_l) \\
 &= \sum_{(l'-l)} e^{ik(x_{l'}-x_l)} \delta_{\mu}(x_{l'}-x_l), (l'-l) = 0, \pm 1, \pm 2, \dots
 \end{aligned} \tag{9}$$

式中 δ_{μ} 是 H 在 (4) 式下的矩阵元, 它是非对角化的,

$$\begin{aligned}
\epsilon_{\mu}(x_l' - x_l) &= \int W_{\mu}^*(x - x_l) H W_{\mu}(x - x_l') dx \\
&= C_{\mu,0}^2 H_{\mu}(l, l') + 2C_{\mu,0} \sum_n C_{\mu,n} [H_{\mu}(l, l' + n) \\
&\quad + H_{\mu}(l, l' - n)] + \sum_{n,m} C_{\mu,n} C_{\mu,m} [H_{\mu}(l, l' + m - n) \\
&\quad + H_{\mu}(l, l' - m - n) + H_{\mu}(l, l' + m + n) \\
&\quad + H_{\mu}(l, l' - m + n)],
\end{aligned} \tag{10}$$

其中矩阵元 $H_{\mu}(i, j)$ 由下式给出

$$H_{\mu}(i, j) = \int \Phi_{\mu}^*(x - x_i) H \Phi_{\mu}(x - x_j) dx. \tag{11}$$

由此可见,知道了 H 及 Φ_{μ} 后便可求得电子能谱。

三、方势阱模型

为了确定本方法的精确程度,需要取一种能严格求解的势场,以便将本方法的结果与严格解加以比较。因而本节将以 Kronig-Penney 模型作具体计算,此时势 $V(x - x_n)$ 为周期性方势阱,如图 1 所示。那么,每个原胞的势可写成

$$V_{\text{cell}}(x) = \begin{cases} -V_0 & -(b+c) < (x - x_n) < -b, \quad b < (x - x_n) < (b+c) \\ 0 & \text{其它.} \end{cases} \tag{12}$$

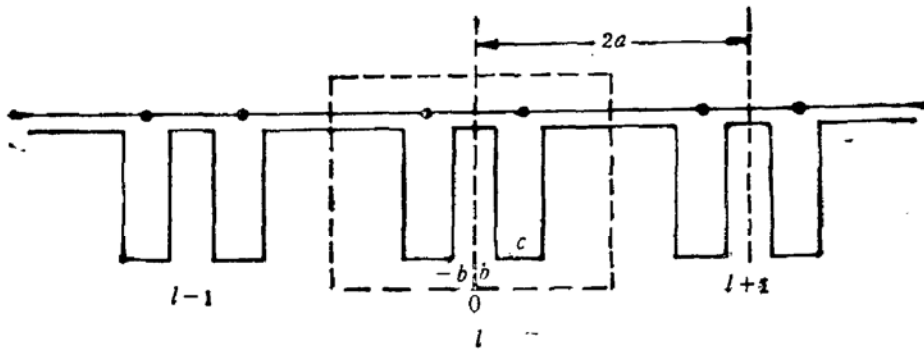


图 1 二聚化的一维聚乙炔链

其中 V_0 是势垒的深度, c 是势阱的宽度, b 是与晶格二聚化畸变程度有关的量, x_n 是第 n 个原胞的位置, x_n 和 b 由下式给出:

$$\begin{aligned}
x_n &= 2na, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \\
b &= (a - c)/2 - u.
\end{aligned} \tag{13}$$

上式中 a 是无二聚化的链的晶格常数, u 是晶格二聚化畸变振幅。原胞的哈密顿量为

$$H_{\text{cell}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{cell}}(x) \tag{14}$$

相应的定态 Schrödinger 方程是

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{cell}}(x) \right) \Phi(x) = E \Phi(x) \tag{15}$$

求解(15)式就可得到单个原胞的波函数:

对称态

$$\Phi_s(x) = A_s \begin{cases} e^{-\beta_s x}, & x > (b+c) \\ e^{\beta_s x}, & x < -(b+c) \\ (D_s \cos \alpha_s x - C_s \sin \alpha_s x), & b < x < b+c \\ (D_s \cos \alpha_s x + C_s \sin \alpha_s x), & -(b+c) < x < -b \\ G_s \cosh \beta_s x, & -b < x < b \end{cases} \quad (16a)$$

反对称态

$$\Phi_a(x) = A_a \begin{cases} e^{-\beta_a x}, & x > b+c \\ -e^{\beta_a x}, & x < -(b+c) \\ (D_a \cos \alpha_a x + C_a \sin \alpha_a x), & b < x < (b+c) \\ (-D_a \cos \alpha_a x + C_a \sin \alpha_a x), & -(b+c) < x < -b \\ G_a \sinh \beta_a x, & -b < x < b. \end{cases} \quad (16b)$$

利用波函数及其导数在 $x = b, (b+c)$ 处连续(由于有对称性可只考虑 x 大于 0 的解)可解得决定(15)式中能量 E 的两个方程:

$$\beta_s \tanh \beta_s b = \frac{\alpha_s^2 - \alpha_s \beta_s \operatorname{ctg} \alpha_s c}{\alpha_s \operatorname{ctg} \alpha_s c + \beta_s} \quad (\text{对称}), \quad (17a)$$

$$\beta_a \coth \beta_a b = \frac{\alpha_a^2 - \alpha_a \beta_a \operatorname{ctg} \alpha_a c}{\alpha_a \operatorname{ctg} \alpha_a c + \beta_a} \quad (\text{反对称}), \quad (17b)$$

其中

$$\alpha_\mu = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 + E_\mu)}, \quad \beta_\mu = \sqrt{-\frac{2m}{\hbar^2} E_\mu} \quad (18)$$

$$E_\mu < 0, (\mu = s, a).$$

(16)式中的各系数可由边界条件及归一化条件来确定。将(16)式代入(4)式便可得到 $W_\mu(x - x_l)$ 。原则上,由(9),(10)及(11)式可求出电子的能谱。为了给出一个定量的结果,将(4)式对 n 求和取至次近邻($n=2$)。那么由(5)式很容易写出决定 $C_{\mu,0}$, $C_{\mu,1}$ 和 $C_{\mu,2}$ 的三个方程(略),由计算机进行数值求解便可得出系数。在这种近似下,(10)式可写成如下三个矩阵元(略去带指标):

$$\begin{aligned} \epsilon(0) = & (C_0^2 + 2C_1^2 + 2C_2^2)H(l, l) \\ & + 4(C_0C_1 + C_1C_2)H(l, l+1) \\ & + 2(2C_0C_2 + C_1^2)H(l, l+2) \\ & + 4C_1C_2H(l, l+3) + 2C_2^2H(l, l+4) \end{aligned} \quad (19a)$$

$$\begin{aligned} \epsilon(1) = & 2(C_0C_1 + C_1C_2)H(l, l) \\ & + (C_0^2 + 2C_0C_2 + 3C_1^2 + 2C_2^2)H(l, l+1) \\ & + (2C_0C_1 + 4C_1C_2)H(l, l+2) \\ & + (2C_0C_2 + C_1^2 + C_2^2)H(l, l+3) \\ & + 2C_1C_2H(l, l+4) + C_2^2H(l, l+5) \end{aligned} \quad (19b)$$

$$\begin{aligned}
s(2) = & (2C_0C_2 + C_1^2)H(l, l) \\
& + (2C_0C_1 + 4C_1C_2)H(l, l+1) \\
& + (C_0^2 + 2C_1^2 + 3C_2^2)H(l, l+2) \\
& + 2(C_0C_1 + C_1C_2)H(l, l+3) \\
& + (2C_0C_2 + C_1^2)H(l, l+4) \\
& + 2C_1C_2H(l, l+5) + C_2^2H(l, l+6)
\end{aligned} \quad (19c)$$

其中矩阵元 $H(l, l+n)$ 由(11)式决定

$$\begin{aligned}
H(l, l+n) = & \int \Phi_\mu^*(x-x_l) H \Phi_\mu(x-x_{l+n}) dx \\
= & \int \Phi_\mu^*(x-x_l) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_i V_{\text{cell}}(x-x_i) \right] \\
& \cdot \Phi_\mu(x-x_{l+n}) dx \\
= & E_\mu S_{\mu\mu}(l, l+n) + J_{\mu\mu}(l, l+n), (n=0-6).
\end{aligned} \quad (20)$$

这里 E_μ 代表单个原胞的电子能级,

$$E_\mu = \int \Phi_\mu^*(x-x_l) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{cell}}(x-x_l) \right] \Phi_\mu(x-x_l) dx$$

其值由(17)和(18)式决定。(20)式中的 $J_{\mu\mu}(l, l+n)$ 是多中心交迭积分

$$\begin{aligned}
J_{\mu\mu}(l, l+n) = & \int \Phi_\mu^*(x-x_l) \sum_{i=l+l+n} V(x-x_i) \Phi_\mu(x-x_{l+n}) dx \\
& (n=0-6).
\end{aligned} \quad (21)$$

上式中的积分仅对每个原胞的两个势阱宽度积分才有贡献。由于取的势场是方势阱, 这个交迭积分是很容易计算的。将(9)式取至次近邻, 并考虑到链的对称性, 可得单电子的能谱为

$$E_\mu(k) = s_\mu(0) + 2s_\mu(1)\cos 4\pi ka + 2s_\mu(2)\cos 8\pi ka \quad (22)$$

这里角标 μ 代表价带和导带。能带宽度和能隙为

$$\begin{aligned}
W_d = & E_g(k=0) - E_g(k=k_F) \\
E_g = & E_g(k=k_F) - E_g(k=k_F)
\end{aligned} \quad (23)$$

其中 $k_F = 1/4a$ 是费米动量。

四、计算结果与讨论

在方势阱模型下, 取晶格常数 $a = 1.22 \text{ \AA}$, 势阱宽度 $c = 0.6 \text{ \AA}$, 二聚化畸变振幅 $u = 0.05$ 和 $0.1 \text{ \AA}$, 势阱深度分别取 40 和 80 eV。对(3.11)式进行了数值计算, 电子能谱如图 2 所示。图 2 中的虚线代表本文解, 实线代表二聚化的 Kronig-Penney 模型的严格解。上面的曲线是导带, 下面的曲线是价带。从计算结果来看, 势阱愈深且二聚化愈大时, 与严格解吻合比较好, 特别是能带的宽度和能隙符合得相当好。这说明二聚化较大时, 格点两两结合已接近真实的原胞, 这时费米面上的能隙打开比较大。另一方面, 从图 2 中可见, 在相同势阱宽度下, 势阱愈浅偏差愈大, 特别是导带部分。这是由于势阱较浅时, 相邻

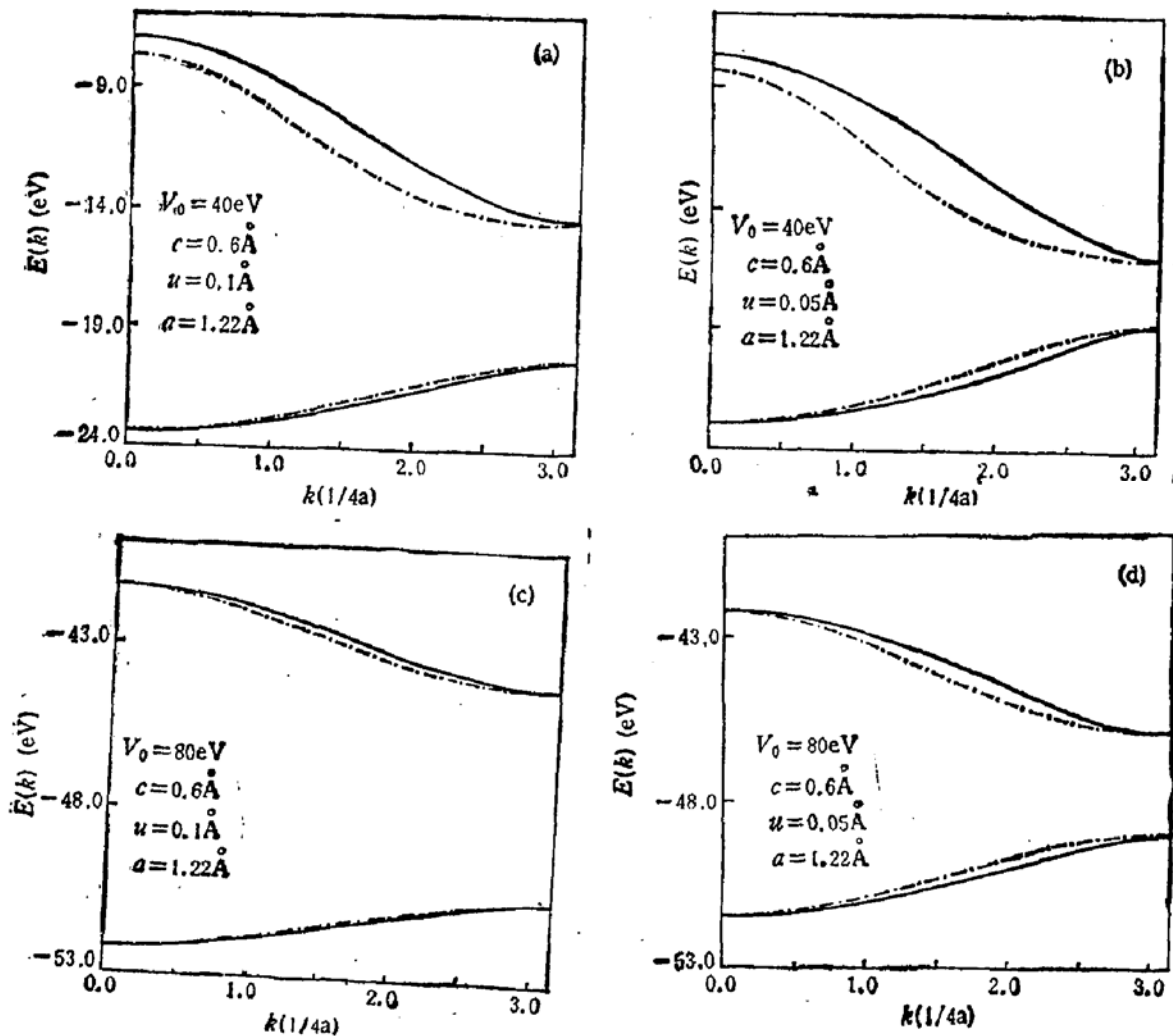


图2 电子能谱

格点的波函数交叠增大。(4)式的级数收敛就较慢,应该取至三近邻甚至更多的原胞。另外一个原因是势阱浅了第一激发态与其它激发态(包括连续谱)挨得较近,受到其它激发态的影响就会较大。而势阱较深时,第一激发态离其它激发态较远,受到的影响就较小。因此从图2中可明显地看出导带的吻合程度不如价带。方势阱的束缚态数目取决于势阱的宽度及深度。

图2中的数值结果只是在公式(4)中取了 $n=2$, 其精确程度已达到5%, 如果需要更高的精确度可取 $n=3$ 或4。因此,本文提供了一种简便有效的计算能带的方法,可针对不同的精确度的需要来组建 Wannier 函数。

计算工作分别是在复旦大学计算中心 DPS8 机上及复旦大学遗传所的 VAX 机上完成的。在此一并向他们致谢。

参 考 文 献

- [1] W. P. Su, J. Schrieffer, and A. J. Heeger, *Phys. Rev.*, **B22**, 2099(1980).
- [2] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, and W. P. Su, *Rev. Mod. Phys.*, **60**, 781(1988).
- [3] W. Kohn, *Phys. Rev.*, **B7**, 4388(1973).

- [4] C. Wu, X. Sun and K. Nasu, *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 831(1987).
[5] G. Wannier, *Phys. Rev.*, **52**, 191 (1937).

Wannier-Function Method of Energy Bands for Conducting Polymers

Liu Jingnan Tong Guoping

(*Lab of Structure Analysis, University of Science and Technology of Hefei, 230026; China,*

Department of Physics, Fudan University, Shanghai, 200433)

Fu Rongtang

(*National Lab of Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics;*

Department of Physics, Fudan University, Shanghai, 200433)

Sun Xin

(*Nankai Institute of Mathematics, Tianjin; Department of Physics, Fudan University, Shanghai, 200433)*

Abstract

The Peierls instability of conducting polymers opens a gap at the Fermi surface, and the half filled band is split into a valence band and a conduction band, and the system becomes a semiconductor. This paper gives a general method in which the dimerized Wannier Function is used to calculate the bands of conducting polymers, and the tight-binding SSH model can be improved. We apply the method to polyacetylene chain and employ the one-dimensional square well of dimerization, the results are very satisfactory.