

导电高聚物中电子转移积分计算

童 国 平

浙江师范大学物理系, 金华 321004

1993 年 6 月 28 日收到

在“紧束缚近似”下,假定聚乙烯中每个碳原子都处于基态,并取基态原子波函数为类氢原子的 $2P_z$ 态,将其线性组合后作为 π 电子的波函数。在此基础上,研究了多中心积分问题,给出了转移积分的解析表达式。

PACC: 7110;7120;3115

一、引言

文献中“紧束缚近似”(TBA)法常称为原子轨道的线性组合(LCAO)。目前 TBA 法已发展成为定量计算绝缘体、化合物和某些半导体特性的有效工具^[1]。这一方法在计算哈密顿量矩阵元时常涉及多中心积分困难。为了克服这一困难,人们已作过许多的努力,并取得了较大的改进^[2]。在量子化学的 *ab initio* 计算中,常采用高斯型原子轨道(GTO)来克服这一困难^[3,4],但这一方法要耗费计算机大量的数值计算时间。虽然采用收缩高斯基函数(CGTO)计算速度可加快,但是直接作为基函数线性组合成分子轨道的 GTO 本身与电子运动的真实图象相差太远。为弥补这一缺陷,通常又采用 STO-GTO 系。这是从头计算中采用的主要基组。

近年来,TBA 法应用于非稳定晶格的研究也是十分有效的。比如对准一维聚乙烯的研究,已成功地获得了孤子、极化子以及双极化子等非线性元激发的物理图象^[5,6]。理论研究中采用的最典型模型就是 TBA 形式的 SSH^[7] 哈密顿量

$$H_{SSH} = - \sum_n t_{n+1,n} (C_{n+1}^\dagger C_n + C_n^\dagger C_{n+1}) + \frac{K}{2} \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2,$$

式中 $t_{n+1,n}$ 就是 π 电子的转移积分。通常作为一个可调参数来对待。 K 为 σ 电子有效弹性常数。在本文的第二节将可以看到,这个转移积分实质上是一个二、三中心积分。在一维不稳定晶格中,直接用原子轨道来处理这一积分还未曾见报道。我们通过较长时间的研究发现,如果将 TBA 波函数中的原子轨道取为类氢原子的 $2P_z$ 轨道(这是 π 电子所要求的),这个转移积分可以给出解析表达式。

二、理论计算方法

导电高聚物是准一维体系。根据 Peierls 理论,晶格会发生二聚化畸变,使体系由导

体转变为半导体。用原子单位表示的系统总哈密顿量为

$$H = \sum_{i=1}^N h_i, \quad (1)$$

式中

$$h = -\frac{1}{2} \nabla^2 + \sum_n V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n), \quad (2)$$

而

$$V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) = -\frac{Z}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_n|}, \quad (3)$$

式中 h 为单电子哈密顿量。 $V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$ 为第 n 个格点的库仑势。 Z 为有效电荷数，与 π 电子的轨道贯穿程度有关。 $\mathbf{R}_n$ 为第 n 个格点的位置，即

$$\mathbf{R}_n = n\mathbf{a} + [(-1)^n - 1]\mathbf{u}, \quad n = l, l \pm 1, l \pm 2, \dots, \quad (4)$$

式中 $\mathbf{a}$ 为均匀链的晶格常数。 $\mathbf{u}$ 代表二聚化畸变振幅。单电子的薛定谔方程为

$$h\phi(\mathbf{r}) = E\phi(\mathbf{r}). \quad (5)$$

就聚乙炔而言，当电子处于第 n 个碳原子附近时， π 电子受到的势能作用主要来源于 $V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$ ，即电子比较紧地被第 n 个碳原子所束缚。在零级近似下，其余势能项的作用可以忽略，这种近似方法常称为“TBA”法。这时(5)式就变为孤立原子的薛定谔方程， $\phi(\mathbf{r})$ 可用孤立原子的波函数 $\phi_n(\mathbf{r})$ 来代替。另一方面，由于碳原子的电子激发能量比较高，因此可认为电子只处于最低能级上，这样每个碳原子具有相同的能量，即能量为 N 重简并。因此，零级近似波函数 $\phi(\mathbf{r})$ 可用所有孤立原子的波函数 $\phi_n(\mathbf{r})$ 的线性组合来表示：

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_l a_l \phi_l(\mathbf{r}) = \sum_l a_l \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l). \quad (6)$$

将(6)式用二次量子化形式表示，(1)式可写成

$$\begin{aligned} H &= \int \phi^\dagger(\mathbf{r}) h \phi(\mathbf{r}) d\tau \\ &= \sum_{lm} a_l^\dagger a_m \int \phi_l^\dagger(\mathbf{r}) h \phi_m(\mathbf{r}) d\tau. \end{aligned} \quad (7)$$

将 $l = m$ 的项吸收到 H 中去，上式成为

$$H = \sum_l t_{l+1,l} (a_{l+1}^\dagger a_l + a_l^\dagger a_{l+1}), \quad (8)$$

式中

$$t_{m,l} = \int \phi_l^\dagger(\mathbf{r}) \sum_{n \neq m} V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \phi_m(\mathbf{r}) d\tau \quad m = l \pm 1 \quad (9)$$

(8)式就是 TBA 形式的 SSH 哈密顿量的电子部分。(9)式就是 π 电子的最近邻转移积分。除了 $n = l$ 这一项是两中心积分之外，其余部分都是三中心积分。通过研究，这些积分是可以解决的，但计算工作量极大。

设聚乙炔链第 l 个格点与第 $l + 1$ 个格点之间为短键，则 $l + 1$ 与 $l + 2$ 之间便是

长键。将坐标原点设在第 l 个格点上, z 轴沿着键方向。取 $\phi(r)$ 为

$$\phi(r) = \frac{\lambda^{3/2}}{\sqrt{\pi}} r \cos \theta e^{-\lambda r}, \quad (10)$$

式中 θ 为 r 与 z 轴的夹角。短键的转移积分为

$$\begin{aligned} z_{l+1,l} &= \int \phi_l^*(r) \sum_{n \neq l+1} V(r - R_n) \phi_{l+1}(r) d\tau \\ &= -Z(J_l + J_{l-1} + J_{l-2} + J_{l+2} + J_{l+3} + \dots), \end{aligned} \quad (11)$$

式中 J_l 为二中心积分。 $J_n (n \neq l, l+1)$ 为三中心积分。计算结果分别为

$$\begin{aligned} J_l &= \int \phi_l^*(r) \frac{1}{|r - R_l|} \phi_{l+1}(r) d\tau \\ &= \lambda \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{6} \eta_l^2 \right) e^{-\eta_l}, \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} J_n &= \int \phi_l^*(r) \frac{1}{|r - R_n|} \phi_{l+1}(r) d\tau \\ &= \frac{\lambda}{\eta_n} S(\eta_l) + \frac{\lambda e^{-2\eta_n}}{\eta_n \eta_l^3} K(\eta_n, \eta_l) + \frac{\lambda \eta_l S(\eta_l)}{2 \eta_n^2} \\ &\quad - \frac{\lambda e^{-2\eta_n}}{\eta_n^2 \eta_l^4} T(\eta_n, \eta_l) + \frac{\lambda \eta_n e^{-2\eta_n}}{16 \eta_l^4} U(\eta_n, \eta_l) + \dots, \end{aligned} \quad (13)$$

式中

$$S(\eta_l) = \left(1 + \eta_l + \frac{2}{5} \eta_l^2 + \frac{1}{15} \eta_l^3 \right) e^{-\eta_l},$$

$$K(\eta_n, \eta_l) = \left(\eta_n^3 + 9\eta_n^2 + \frac{63}{2} \eta_n + \eta_n \eta_l^2 + 2\eta_l^2 + 42 \right) (\sinh \eta_l - \eta_l \cosh \eta_l)$$

$$+ (2\eta_l^2 \eta_n^2 + 9\eta_n \eta_l^2 + 13\eta_l^2) \sinh \eta_l,$$

$$T(\eta_n, \eta_l) = A_1 F_5 + A_2 F_4 + A_3 F_3 + A_4 F_2 + A_5 F_1,$$

$$U(\eta_n, \eta_l) = 2A_1 F_2 + 2A_2 F_1 + A_3 + A_4 \left(\frac{e^{-2\eta_n}}{\eta_n} - E(\eta_n) \right),$$

$$A_1 = (2\eta_l^2 - 6\eta_l + 6)e^{\eta_l} - (2\eta_l^2 + 6\eta_l + 6)e^{-\eta_l},$$

$$A_2 = (-4\eta_l^3 + 24\eta_l^2 - 60\eta_l + 60)e^{\eta_l} - (4\eta_l^3 + 24\eta_l^2 + 60\eta_l + 60)e^{-\eta_l},$$

$$A_3 = (2\eta_l^4 - 24\eta_l^3 + 114\eta_l^2 - 270\eta_l + 270)e^{\eta_l} - (2\eta_l^4 + 24\eta_l^3 + 114\eta_l^2 + 270\eta_l + 270)e^{-\eta_l},$$

$$A_4 = (6\eta_l^4 - 60\eta_l^3 + 270\eta_l^2 - 630\eta_l + 630)e^{\eta_l} - (6\eta_l^4 + 60\eta_l^3 + 270\eta_l^2 + 630\eta_l + 630)e^{-\eta_l},$$

$$A_5 = A_4,$$

$$F_1 = \frac{1}{2} \eta_n + \frac{1}{4}, \quad F_2 = \frac{1}{2} \eta_n^2 + F_1,$$

$$F_3 = \frac{1}{2} \eta_n^3 + \frac{3}{2} F_2, \quad F_4 = \frac{1}{2} \eta_n^4 + 2F_3,$$

$$F_5 = \frac{1}{2} \eta_n^3 + \frac{5}{2} F_4, \quad E(\eta_n) = \int_{2\eta_n}^{\infty} \frac{1}{t} e^{-t} dt,$$

式中 $\eta_l = \lambda R_{l+1}$, $\eta_n = \lambda R_n (n \neq l, l+1)$. $E(\eta_n)$ 可查表求得 (见 Jahnke-Emde, Tables of Functions, 1933). 类似地可得到长键间的转移积分

$$t_{l-1,l} = -Z(J'_l + J'_{l+1} + J'_{l-2} + J'_{l+2} + J'_{l-3} + \cdots), \quad (14)$$

式中

$$\begin{aligned} J'_l &= \int \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{l-1}|} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{l-1}) d\mathbf{r} \\ &= \lambda \left(-\frac{5}{6} + \frac{1}{2} \xi_1 + \frac{1}{6} \xi_1^2 \right) e^{-\xi_1}, \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} J'_n &= \int \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_n|} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{l-1}) d\mathbf{r} \\ &= \int \phi^*(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_{l,l-1}) \frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{R}_{n,l-1}|} \phi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \end{aligned} \quad (16)$$

式中 $\mathbf{R}_{l,l-1} = \mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l-1}$, $\mathbf{R}_{n,l-1} = \mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{l-1} (n \neq l, l-1)$. $\xi_1 = \lambda |\mathbf{R}_{l,l-1}|$. 由于 $\phi(\mathbf{r})$ 为实函数, 故(16)式与(13)式是类同的. 令 $\xi_n = \lambda |\mathbf{R}_{n,l-1}|$, 作代换 $\eta_l \rightarrow \xi_1, \eta_n \rightarrow \xi_n$, 便可给出(16)式的结果.

三、讨 论

从上面的计算过程可知, 对于一维不稳定晶格而言, 坐标原点取在链上后, 各个格点的位矢量都在一直线上, 这一点就给计算多中心积分带来方便, 从而能够给出解析式. 对于二维不稳定晶格, 由于格点位矢方向不在一直线上, 这给计算多中心积分造成极大困难. 但是, 对格点位矢平行于链方向的分量仍可利用上面的结果, 而垂直于链方向的分量不能用上述结果. 如果考虑三维不稳定晶格, 就可以把转移积分分成 $t_{\parallel}$ 和 $t_{\perp}$ 两部分来处理. 最近 Mizes 等人利用 SSH 模型研究了 $t_{\perp}$ 对极化子稳定性的影响^[9]. Vogl 等人用定域密度泛函 (LDA) 方法计算了三维反式聚乙炔的 $t_{\perp} \approx 0.12 \text{ eV}$ ^[10]. 因此, 以解析形式给出电子的转移积分是有意义的.

另一方面, 由于三中心积分展开后变成一个无穷级数, (13)式只给出了这个级数的前两项, 其后的各项计算工作量大得惊人, 但原则上来说都是可解的. 我们用高斯法作了三中心积分的数值解并与 (13)式进行了比较, 选取 $\lambda = 2.4$, $a = 1.22 \text{ \AA}$, $u = 0.03 \text{ \AA}$, 得 J_{l+2} 的值分别为 0.0365 和 0.0376 a.u. 前者是高斯法的结果. 由此可见, 两者已相差不多. 如果 λ 再取大一些, 两者更为接近些. (13)式的优点是可大大节省计算机的数值计算时间.

[1] E. E. Lafon *et al.*, Comp. Meth. in Band Theory, Plenum Press, New York, (1971), p.284.

[2] D. E. Ellis and G. S. Painter, *Phys. Rev.*, **B2**(1970), 2887.

[3] E. E. Lafon and C. C. Lin, *Phys. Rev.*, **152**(1966), 579.

[4] R. C. Chaney *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **52**(1970), 361.

- [5] A. J. Heeger *et al.*, *Rev. Mod. Phys.*, **60**(1988), 781.
- [6] 孙鑫著, 高聚物中的孤子和极化子, 四川教育出版社, 成都(1987).
- [7] W. P. Su, J. R. Schrieffer and A. J. Heeger, *Phys. Rev.*, **B22**(1980), 2099.
- [8] H. A. Mizea and E. M. Conwell, *Phys. Rev. Lett.*, **70**(1993), 1505.
- [9] P. Vogl and D. K. Campbell, *Phys. Rev.*, **B41**(1990), 12797.

TRANSFER-INTEGRAL CALCULATION FOR CONDUCTING POLYMERS

TONG GUO-PING

Department of Physics, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004

(Received 28 June 1993)

ABSTRACT

In this paper we assume that all the carbon atoms in polyacetylene lie in the ground state under conditions of the tight-binding approximation (TBA) and choose the $2P_z$ orbital of hydrogen-like atoms as the ground-state wavefunction of an isolated carbon atoms. A linear combination of these orbitals is used as the π -electron wavefunction of polyacetylene. On the basis of this the multicenter integral problem is studied and then the analytic solution of the transfer integral for π electrons is obtained.

PACC: 7110; 7120; 3115