

长共轭键链的 π 电子能谱*

郝柏林 刘德森 陈式刚
(中国科学院)

提 要

本文中把原子轨道线性组合的分子轨道方法,推广到无限长周期结构,讨论了若干具有共轭键系统的理想高分子的电子能谱,指出了能谱与结构的密切关系和化学合成的广泛可能性。

一、引 言

最近一些合成和天然高分子化合物的电导性能^[1,2,3,4,5],磁性^[6]或铁电性^[7],引起了普遍注意。这些高分子材料电子性质的研究,正在成为固体物理的一个新课题。目前已积累的实验数据尚为数甚少,而且就其完备和精确的程度看来,还远不能作为全面的理论分析的基础。然而利用一些比较理想的模型,对这类化合物的电子性质,首先是电子能谱进行探讨,为今后的化学合成和实验安排提供一些线索,则是有益的。

大部分电磁性能比较特殊的高分子的主链,都是共轭键系统,有些还具有杂原子和共轭系统发达的侧链(参看[8,9])。合成这些高聚物的主要依据,是有机结构理论中关于共轭双键和芳香族化合物的一般观点,即碳原子的 σ 电子组成骨架,而 π 电子是公有化的,可以在共轭系统中“自由”运动。小分子有机半导体也多含有发达的共轭系统,也曾有所启示。对多数具有共轭系统的高分子,目前能够肯定的实验事实是:电阻率比普通作为绝缘材料的高聚物低,而且与温度呈指数关系;它们给出这种或那种类型的顺磁共振信号,其中不少化合物不是逆磁体;不溶不熔性和热稳性;光吸收限在长波波段(深色乃至黑色的外观)。为了阐明各种实验事实,必须正确地考虑由大量共轭高分子所组成的宏观体系及其聚集态。这个复杂的问题尚有待于在实验和理论的密切配合中解决。另一方面,由于分子间作用力较弱,宏观体系中每个高分子仍在相当程度上保持着自己的“个性”,因此可以先讨论孤立的长链分子的电子能谱,再进而研究其它物理性质。如果所讨论的共轭链相当长,则可以作为无限长链处理,使计算简化。

本文中把原子轨道线性组合的分子轨道(简称 LCAO-MO)方法推广到周期性无限长链,并在 Hückel 近似下半经验地得到了若干理想高分子的电子能谱。所采用的方法相当于固体电子论的紧束缚近似。半经验的量子化学方法很简单地反映了分子的基本几何结构,因而这同时又是一维紧束缚近似向复通情况的推广。

* 1961年4月21日收到。

二、一般方程和 Hückel 近似

在共轭键系统中 σ 电子是定域化的, π 电子则是非定域化的. π 电子云密度的节点正好在 σ 电子所处的分子平面中. 因此, Hückel 曾提出如下三个近似^[10]:

(1) 可以将 π 电子与 σ 电子分开处理, 一般只考虑在 σ 电子组成的骨架上 π 电子的运动. 这就是 π 电子近似.

(2) 单电子近似: 不明显考虑任何电子间的作用.

(3) 原子之间只取最近邻作用, 而且忽略近邻间的重迭积分.

应用 Hückel 近似下的 LCAO-MO 方法半经验地处理小分子时, 曾获得不少有意义的

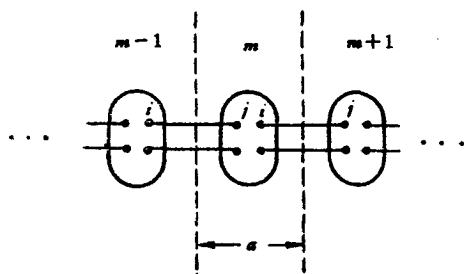


图 1

结果. 我们以为, 这主要是因为全部“物理”都已包括在能量参数(库伦积分和共振积分)的经验数值中, 而最近邻的选择正确地反映了化学结构的基本因素——原子间的几何关系.

为了必要时便于讨论比 Hückel 近似更广的情况, 我们先写出 LCAO-MO 方法在周期结构时所导致的普遍方程. 考虑每个元胞中有 s 个原子的周期链(图 1), 其周期为 a . 长链可以是复通的¹⁾. 周期条件下分子轨道波函数可表示为原子轨道 $\varphi_{mj}(\vec{x})$ 的线性组合:

$$\Psi_k(\vec{x}) = \sum_m \sum_{j=1}^s C_{jk} \varphi_{mj}(\vec{x}) e^{ikma}. \quad (1)$$

显然这是波矢为 k 的 Bloch 波. (1) 式中 m 是元胞的顺序, j 是元胞内原子的顺序, 也代表该原子的种类. 同一原子上可选取归一的波函数:

$$\int \varphi_{mj}^* \varphi_{mj} d\vec{x} = 1, \quad d\vec{x} = dx dy dz, \quad (2)$$

而对于不同的原子它们并不正交. 原子轨道满足周期性条件:

$$\varphi_{mj}(x + na, y, z) = \varphi_{m-nj}(x, y, z), \quad (3)$$

n 为正负整数.

系统的哈密顿量为

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_i V_i, \quad (4)$$

V_i 是第 i 个原子所造成的势场. 根据(1)–(4)由变分方法得到决定系数 C_{jk} 的方程组:

$$\sum_{j=1}^s F_{ij} C_{jk} = 0, \quad (i = 1, 2 \cdots s) \quad (5)$$

其中

$$F_{ij} = \epsilon_{ij} - E_k S_{ij} + \sum_{n \neq 0} e^{inka} (B_{ij}^n - E_k S_{ij}^n), \quad (6)$$

1) 长链具有复通度 N , 如果至少要在 N 处剪断, 才能使它分成两个不连续的部分.

$$\epsilon_{ij} = \begin{cases} \alpha_i & (\text{当 } j = i), \\ \beta_{ij} & (\text{当 } j \neq i), \end{cases}$$

是厄米矩阵 $F_{ij}^* = F_{ji}$. (6) 式中同一元胞内的库伦积分、共振积分和重叠积分与 m 无关, 相应为

$$\alpha_i = \int \varphi_{mi}^* H \varphi_{mi} d\vec{x}, \quad (7)$$

$$\beta_{ij} = \int \varphi_{mi}^* H \varphi_{mj} d\vec{x}, \quad (i \neq j), \quad (8)$$

$$S_{ij} = \int \varphi_{mi}^* \varphi_{mj} d\vec{x}, \quad (i \neq j). \quad (9)$$

不同元胞内的相应积分与元胞间的距离 n 有关:

$$B_{ii}^n = \int \varphi_{mi}^* H \varphi_{m+nj} d\vec{x}, \quad (n \neq 0),$$

$$S_{ij}^n = \int \varphi_{mi}^* \varphi_{m+nj} d\vec{x}. \quad (n \neq 0),$$

Hückel 近似只考虑最近邻作用, 并假定重叠积分为零, 即 $S_{ij} = S_{ij}^n = 0$, B_{ij}^n 中剩下某些 $n = \pm 1$ 者, 它们对应于元胞间的化学键而通过 β_{ij} 表达, 同时 $\beta_{ij} = \beta_{ij}\eta_{ij}$, η_{ij} 为最近邻符号:

$$\eta_{ij} = \begin{cases} 1, & (i, j \text{ 为最近邻}), \\ 0, & (\text{其它情况}). \end{cases}$$

采用这些近似后, 矩阵(6)简化为

$$F_{ij} = (x + \Delta_j) \delta_{ij} + b_{ij} \eta_{ij} \sum_n e^{ink_a}, \quad (10)$$

如果化学键 $i-j$ 处在一个元胞内, (10) 式求和符号下的 $n = 0$; 如果原子 j 处于下一个或前一个元胞内, $n = +1$ 或 -1 . 因此求和符号下至多只有两项. 为了便于讨论只含有少数杂原子的有机高分子, (10) 式中已引入了以 C-C 键共振积分 β_c 为单位的无量纲, 并省略了变量的足标 k :

$$x = \frac{\alpha_c - E_k}{\beta_c}, \quad \Delta_j = \frac{\alpha_j - \alpha_c}{\beta_c}, \quad b_{ij} = \frac{\beta_{ij}}{\beta_c}. \quad (11)$$

方程组(5)具有非零解的要求, 导致决定能谱的久期方程:

$$\left\| (x + \Delta_j) \delta_{ij} + b_{ij} \eta_{ij} \sum_n e^{ink_a} \right\| = 0. \quad (12)$$

从(12)式看出如何直接按分子结构写久期方程. 列于下表中的简单规则, 又一次说明了

结 构 单 元	矩 阵 元
碳原子 $\bullet j$	$F_{jj} = x$
杂原子 $\bullet j$	$F_{jj} = x + \Delta_j$
元胞内的化学键 $\begin{array}{c} i \quad j \\ \bullet \text{---} \bullet \end{array}$	$b_{ij} = \begin{cases} 1 & (i, j \text{ 都是碳原子}) \\ b_j & (j \text{ 是杂原子}) \\ b_{ij} & (i, j \text{ 都是杂原子}) \end{cases}$
元胞间向前的键 $\begin{array}{c} i \quad j \\ \bullet \text{---} \bullet \end{array}$	$b_{ij} e^{ik_a}$
元胞间向后的键 $\begin{array}{c} i \quad j \\ \bullet \text{---} \bullet \end{array}$	$b_{ij} e^{-ik_a}$

这种近似方法的“几何性”。

事实上这里导入了量子化学中经常采用的又一近似,即认为各种位置上碳原子的库伦积分和共振积分相同($\Delta_c = 0, b_c = 1$)。

三、久期方程的讨论

只要元胞内的原子数 s 不太大,按上节末所述规则写出的久期方程并不复杂。选取能量参数的经验数值后,原则上可以用数值方法求解,得出全部能谱。然而在多数半经验的量子化学计算中,定性结果常常更有意义。因此在后面处理具体的共轭系统时,我们将注重能谱的一般特点,而尽可能不作每支能谱的数值计算。先对久期方程解的性质作一些讨论,将有助于以后的具体运用。

应当指出,我们采用的模型实际上是一维的。虽然最初可以选取三维的原子波函数,它们已预先满足了某些三维的边界条件,变分方法只决定组合系数,并不要求与空间维数有关的新条件。因此,一旦选定了能量参数,就只剩下一维的几何模型。某些适用于一维无限链的一般定理对一维单通的高分子仍能成立。与紧束缚法相似,我们的计算将导致能带。复通情况有一些新的特点,它主要影响带顶、带底的位置和能带的迭加。

一维单通共轭体系能谱的极值只能在 $ka = 0, \pm\pi$ 处出现。由于两个相邻元胞间只有一个化学键 $i-j$ (图1),久期方程(12)总可以变换成如下的一般形式 ($j > i$):

$$\begin{vmatrix} x + \Delta_i & b_{ij}\gamma_k & \cdots \\ b_{ji}\gamma_k^* & x + \Delta_j & \cdots \\ b_{ii-1} & 0 & \cdots \\ b_{ii+1} & 0 & \cdots \\ 0 & b_{ij-1} & \cdots \\ 0 & b_{ij+1} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & \cdots \end{vmatrix} = 0. \quad (13)$$

(13)式中只写出了含有波矢 k 的两列中不为零的各行,行列式的其它部分与 k 无关。如果 $j-i \leq 2$, 前两列中不为零的行数更少。式中 γ_k 是 e^{ika} 或 $1 + e^{ika}$, γ_k^* 为共轭复数。考虑到久期方程(13)是变数 x 的实系数代数方程,按拉普拉斯定理就前两列展开后必得:

$$\cos ka \cdot B(x) + A(x) = 0, \quad (14)$$

其中 A, B 为 x 的多项式。对 k 微分(14)式并令微商 $\frac{dx}{dk} = 0$, 得到能谱出现极值的必要条件为

$$\sin ka \cdot B(x) = 0, \quad (15)$$

即极值只能在 $ka = 0, \pm\pi$ 处出现。方程 $B(x) = 0$ 与 k 无关,不决定能谱的极值。

用相同的方法不难证明,一维 N 通的共轭链在开区间 $(0, \pi)$ 上不能有多于 $N-1$ 个能谱极值。复通只是出现极值的必要条件,而非足够条件。足够条件与具体结构有关,不易作普遍论述。

与此类似,一维单通时对应于各支能谱的能带不能迭加(最多只能相连),而复通时这个定理也不复成立,必须就结构作具体分析。

这样,研究单通共轭系统时,只须在 $ka = 0, \pi$ 两点求得久期方程的解,即可见能谱的全貌。对于复通共轭键则须补充讨论区间 $(0, \pi)$ 内是否出现极值。

整个高分子的电子能谱应当和主链与侧链中的某些官能团作为孤立分子时的能谱有所联系。从久期方程(13)的一般形式可以看出,它展成 x 的 n 次方程后,含有 k 的系数最高只能在 x^{n-2} 项中出现。这就是说,如果某些集团原来有一些绝对值 $|x|$ 比较大的能级,则参加共轭系统后,这些能级的位置不会改变很多,只是形成比较窄的能带。如果原来能级中有一些是简并的,则结成高分子后,一部分能级受到共轭键影响而发生变化,还可能有一些能级在我们采用的近似下不发生变化而直接成为长链能谱中态密度无限大的孤立能级。沿这支能谱微商 $\frac{dx}{dk}$ 自然也等于零。这种情况下方程(15)的另一类解 $B(x) = 0$ 就有了物理意义。在后面关于多联苯和聚苯乙炔类能谱的讨论中,可以看到实例。

和任何单电子近似一样,我们求出能谱后再让 π 电子按泡利原则填充。以后将使用“金属型”、“半导体型”等字眼来描述能谱填充的特点。这些特点与宏观高聚物所表现的“半导性”之类的联系尚待阐明,不当因字面而生误会。可以指出,如果元胞中只有奇数个 π 电子,而且长链又是单通的,则所得能谱一定属“金属型”。我们将较少注意这类能谱。

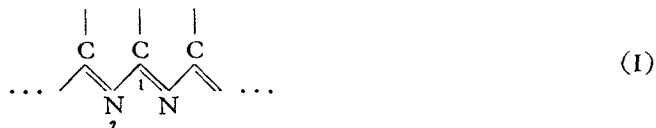
下一节中我们就运用以上方法讨论若干具有共轭系统的理想长链分子的 π 电子能谱。

四、长共轭键链的电子能谱

本节中我们先讨论两个最简单的例子——聚腈链和聚乙炔,再计算与聚丙烯腈有关的几个共轭键,它们又是复通的实例,最后为了阐明能谱与结构的关系,将较仔细地研究多联苯和聚苯乙炔两类共轭系统。

1) 聚腈链和聚乙炔¹⁾

聚腈链(结构式中给出了一个元胞内原子的编号)



的久期方程

$$\begin{vmatrix} x & b_N \gamma_k \\ b_N \gamma_k^* & x + \Delta_N \end{vmatrix} = 0$$

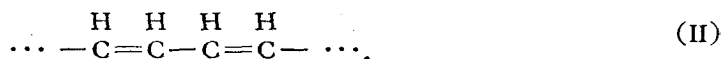
的解为

$$x = \frac{1}{2} \left[-\Delta_N \pm \sqrt{\Delta_N^2 + 4b_N^2 |\gamma_k|^2} \right], \quad (16)$$

1) 实质与聚腈链和聚乙炔类似的一维链已有人从另一角度用分子轨道法讨论过^[11]。对于无限长链本文所用方法远为简捷。

其中 $\gamma_k = 1 + e^{ika}$. 对应于两支能谱的二能带被一能隙分开. 如果取文献 [12] 中所给的共振积分的半经验数值 $\beta_c = -2.39$ 电子伏, $\beta_{cN} = -2.58$ 电子伏以及通常在 Pauling-Wheland 近似中所用的 $\Delta_N = 0.5^{[10]}$ (这些数值是从苯和吡啶的分子光谱数据中得到的, 本文中凡遇数值估计都采用这些值; 显然它们只能有条件地用于长共轭键). 则能隙宽度为 $\Delta E = -\Delta_N \beta_c \approx 1.2$ 电子伏. 由于每个元胞中有两个 π 电子, 正好第一个带被完全填满, 而上面的带空着. 这可以叫作“半导体型”能谱.

聚乙炔的分子式是



文献中指出过获得这种高分子的可能途径^[13]. 理想情况下它的能谱可从(16)式令 $\Delta_N = 0$ 而求得. 不过必须注意到键的周期性同时改变, 每个元胞中剩下一个原子, 因此只要留下一支能谱

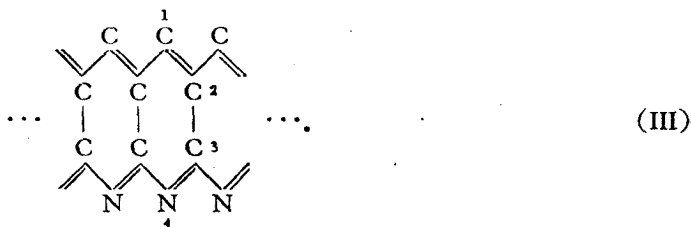
$$x = -2 \cos ka, \quad (17)$$

式中的负号从久期方程 $x + e^{ika} + e^{-ika} = 0$ 可更直接地看出. 这个能带只填充到一半, 因而是“金属型”的.

聚腈和聚乙炔键常常是许多更复杂的共轭系统的组成部分.

2) 与聚丙烯腈有关的几个长共轭键

化学文献中有一种看法, 认为聚丙烯腈在热处理过程中脱氢环化后可以获得多并吡啶结构:



苏联学者^[11]曾循此道路制取了被认为是具有“半导性”的高分子材料. 多并吡啶同时又是一维复通键的典型代表. 因此, 我们将对它的能谱作比较详细的探讨.

按第二节末所述规则写出久期方程

$$\begin{vmatrix} x & \gamma_k^* & 0 & 0 \\ \gamma_k & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & b_N \gamma_k \\ 0 & 0 & b_N \gamma_k^* & x + \Delta_N \end{vmatrix} = 0, \quad (18)$$

其中 γ_k 意义同前. 展开后得

$$x^4 + \Delta_N x^3 - [1 + (1 + b_N^2) |\gamma_k|^2] x^2 - (1 + |\gamma_k|^2) \Delta_N x + b_N^2 |\gamma_k|^4 = 0, \quad (19)$$

对 K 微分(19)式并令 $\frac{dx}{dk} = 0$, 得

$$\sin ka [(1 + b_N^2) x^2 + \Delta_N x - 2b_N^2 |\gamma_k|^2] = 0 \quad (20)$$

(19)、(20)两式就是决定全部极值的位置和数值的方程组. $ka = \pi$ 处方程(19)的四个准

确解是

$$x = 1; 0; -\Delta_N; -1. \quad (21)$$

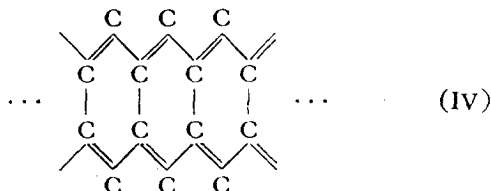
$ka = 0$ 处可采用能量参数之具体数值, 用秦九韶法求得四解为:

$$x = 2.84; 1.38; -1.76; -2.69. \quad (22)$$

(20)式还决定某些因复通而产生的极值. 与(19)式联立求解, 并利用小参数 $|b_N^2 - 1| \ll 1$, 可看出只有一支能谱上出现最大值, 其位置和数值由下式决定:

$$\left. \begin{aligned} (ka)_{\max.} &= \pi - \frac{\Delta_N}{4 + \Delta_N^2} \sqrt{8 - 2\Delta_N^2} \approx 0.90\pi \\ x_{\max.} &= -\frac{4\Delta_N}{4 + \Delta_N^2} \approx -0.47 \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

图2中根据(21)–(23)九个点画出了多并吡啶电子能谱的示意图. 这是“半导体”型的能谱, 而且“价带”顶没有处在布里渊区边缘上. 能隙宽度为 $\Delta E = |x_{\max.}\beta_c| \approx 1.12$ 电子伏. 如果在(III)中把氮原子换成碳原子, 即令 $\Delta_N \rightarrow 0$, $b_N \rightarrow 1$, 那末“价带”顶就沿着(23)式所决定的曲线趋向“导带”底. 这时我们便获得了多并苯



的能谱(文献[3]中提出了制取这种高分子的可能方法之一). 它的久期方程有精确解:

$$x = \pm \frac{1}{2}(1 \pm \sqrt{1 + 4|\gamma_k|^2}) \quad (24)$$

由此画出的四支能谱类似图2所示, 只是布里渊区内的极大值和能隙都消失了, 能谱成为“金属型”的. 自由电子模型^[1]可以很形象地表明多并苯分子的“金属性”. 我们曾用自由电子模型直接计算了它的能谱, 得到了定性上完全相似的结果.

与聚脲链不同, 这里 $\Delta_N \rightarrow 0$ 时链的周期并未改变, 因此能谱的一般结构也变化不多. 所得能谱实际上是能隙为零的“半导体”, 而不是普通的金属型能谱. 可以结合对称性质, 讨论以上关于能谱类型的计算结果可靠程度如何. 理想的多并苯与多并吡啶属于不同的点群. 前者属于 D_{2h} 群, 包含三个平面反射及三个二度旋转; 后者属于 C_{2v} 群, 它包含一个二度旋转及两个平面反射. 在原子轨道线性组合方法中, 系统的哈密顿量可表示为:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} & H_{14} \\ H_{12}^* & H_{22} & H_{23} & H_{24} \\ H_{13}^* & H_{23}^* & H_{33} & H_{34} \\ H_{14}^* & H_{24}^* & H_{34}^* & H_{44} \end{pmatrix},$$

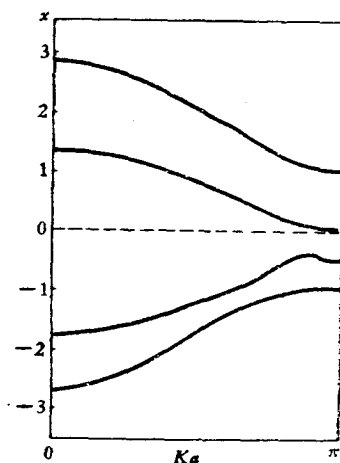


图2 多并吡啶电子能谱示意图

其中

$$H_{ij} = \int \varphi_{0i}^* H \sum_m \varphi_{mj} e^{imka} d\vec{x}. \quad (25)$$

在我們所关心的 $ka = \pi$ 点, 由(25)式看出: H_{12}, H_{13} 或 H_{43}, H_{42} 等经过对 yz 平面(图3)的反射后要改变符号, 但是哈密顿量在这种对称操作下不变, 所以对两种结构都是:

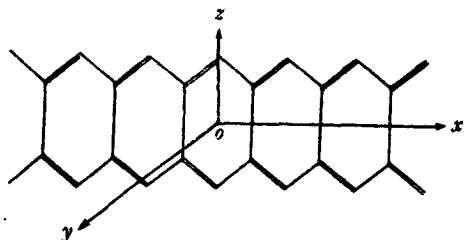


图3 多并苯和多并吡啶的对称性

$$H_{12} = H_{13} = H_{43} = H_{42} = 0$$

但并苯还具有对 xy 平面的反射对称, 因而

$$\begin{aligned} H_{11} &= H_{44}, & H_{22} &= H_{33}, \\ H_{12} &= H_{43}, & H_{13} &= H_{42}, \\ H_{23} &= H_{32}, & H_{14} &= H_{41}. \end{aligned} \quad (26)$$

所以在 $ka = \pi$ 处哈密顿简化为:

$$\mathbf{H}_{(ka=\pi)} = \begin{vmatrix} H_{11} & 0 & 0 & H_{14} \\ 0 & H_{22} & H_{23} & 0 \\ 0 & H_{23} & H_{22} & 0 \\ H_{14} & 0 & 0 & H_{11} \end{vmatrix}, \quad (27)$$

(27)式对角化后得到本征值:

$$E = H_{11} \pm H_{14}; \quad H_{22} \pm H_{23}. \quad (28)$$

显然只有当 H_{14} 或 H_{23} 为零时才可能产生“金属解”。 $H_{23} \sim \beta_c$ 不能忽略。 H_{14} 也不绝对地等于零。它决定于处在 1, 4 位置上的碳原子波函数的迭加程度, 无论从 X 光衍射实验结果或直接的理论估计都能够证实, 它是可以忽略的。因此, 在 $H_{14} = 0$ 的准确程度内并苯的能谱属于“金属型”。多并吡啶没有对 xy 平面的反射对称, (26)式不成立, 这时即使有 $H_{14} = 0$, 一般也将得到四个根:

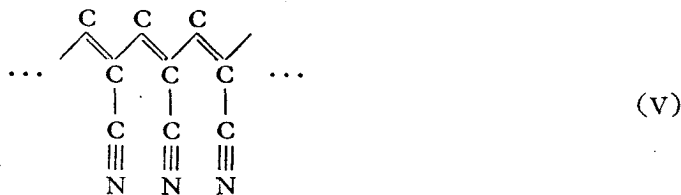
$$E_1 = H_{11},$$

$$E_{2,3} = \frac{1}{2} [H_{22} + H_{33} \pm \sqrt{(H_{22} - H_{33})^2 + 4|H_{23}|^2}],$$

$$E_4 = H_{44},$$

所以是“半导体”解。

还可以讨论聚丙烯腈只脱氢而未环化的产物, 即理想的聚丙烯腈



这时如果把 $C \equiv N$ 三键作为两个相同的 π 键处理, 则只须把久期行列式(18)第三、四行中的 $e^{\pm ika}$ 都换成实数 1, 即在方程(19)中作代换 $b_N^2 |\gamma_k|^2 \rightarrow 4b_N^2$, 当然 b_N 的数值也应略有改变。由于分子已成为单通链, 图 2 中所示能带迭加和区间 $(0, \pi)$ 内的极值都不会出现。在 $ka = \pi$ 处久期方程的两个绝对值最小的解是

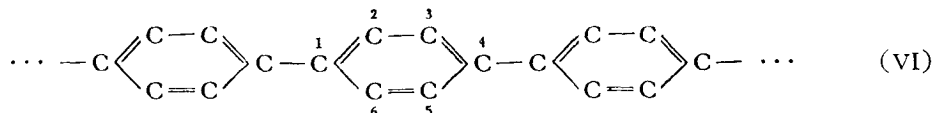
$$x = 0,$$

$$x \simeq -\frac{\Delta_v}{1 + 4\delta_N^2} \approx -0.088. \quad (29)$$

它們決定能隙的寬度 $\Delta E = 0.21$ 电子伏.

3) 多联苯类型的长共轭键

我們以多联苯



为例討論主鏈中有苯环的共轭系統. 它的久期方程为

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & e^{-ika} & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ e^{ika} & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0,$$

展开后是 ($z = x^2$):

$$(z - 1)[z^2 - 6z + (9 - 2|\gamma_k|^2)] = 0$$

$z = 1$ 对应原来孤立苯分子中的两个簡并能級. 另外四个能級扩展为能带:

$$x = \pm \sqrt{3 \pm 2\sqrt{2} \cos \frac{ka}{2}} \quad (30)$$

中間两个能带不相連, 剩下寬度为 $\Delta E = 0.82\beta_c = 1.96$ 电子伏的能隙(图 4), 而且位于 $k = 0$ 处. 如果說前面数例中出現“半导体型”能谱主要是因为杂原子的影响, 那末多联苯中能隙的出現就可以定性地解释为共轭键对苯环原有能級的影响尚不够大, 未能把它們扩展到足以相連的程度. 因而应当預期, 非苯环的共轭部分在元胞中的“比重”增加后, 能隙将要减小. 事实也正是如此. 考虑共轭键

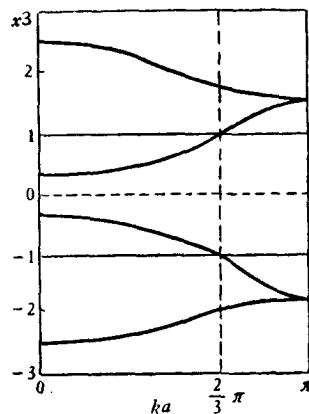
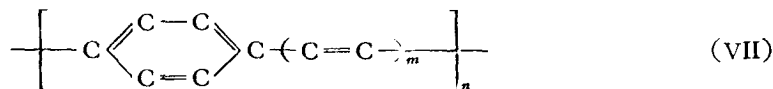


图 4 多联苯的电子能谱



它的久期方程虽然是 $2m + 6$ 阶的行列式, 但很容易按拉普拉斯定理展开成

$$(x^2 - 1)[(x^2 - 2)(x^2 - 5)C_{2m}(x) - (x^2 - 5)C_{2m-2}(x) - 4\cos ka] = 0, \quad (m \geq 1), \quad (31)$$

(方程(31)中引用了 Gegenbauer 多项式 $C_n(x)$, 它的定义見附录). 我們只关心(31)的解中絕對值最小者, 正是它們決定能隙寬度. 况且(31)中 $\cos ka$ 仅出現在平方項的系数里,

这说明也只有这些解才受到周期链的较大影响。因此,可以在方程(31)中保留 x^2 以下各项而近似地求得最小解。利用 Gegenbauer 多项式的前两项:

$$C_{2m}(x) = (-1)^m \left[1 - \frac{m(m+1)}{2} x^2 + \dots \right],$$

得到

$$x^2 = \frac{10 - 8(-1)^m \cos ka}{5m^2 + 15m + 12}. \quad (32)$$

由(32)式看出,当 m 是偶数时,“导带”底和“价带”顶位于布里渊区中心,而当 m 是奇数时,它们处在布里渊区边缘上。能隙宽度为

$$\Delta E = 2 \left(\frac{2}{5m^2 + 15m + 12} \right)^{1/2} |\beta_c|, \quad (33)$$

对较小的 m , 能隙的具体数值是:

$$m = 0, \quad \Delta E = 1.96 \text{ 电子伏};$$

$$m = 1, \quad \Delta E = 1.10 \text{ 电子伏};$$

$$m = 2, \quad \Delta E = 0.86 \text{ 电子伏};$$

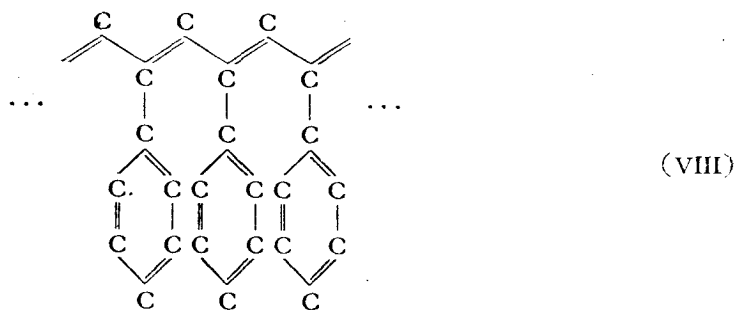
$$m = 3, \quad \Delta E = 0.67 \text{ 电子伏}.$$

(方程(31)中为了避免专门定义足标是负数的 Gegenbauer 多项式,我们限制了 $m \geq 1$, 但利用明显展开式求得的(33)式已适用于 $m \geq 0$)。 m 趋向无限大时, 能隙消失; 对于有限的 m , 总保留着一条有限的能隙。这个结果的物理意义最好从另一角度说明。当 m 相当大时, 实际上是在聚乙炔链(II)中嵌入了少量苯环。苯环起了杂质的作用, 使原来是“金属型”的能谱(17)受到扰动而产生了一条能隙。在这个意义上, 苯环和杂原子的作用并无原则差别。

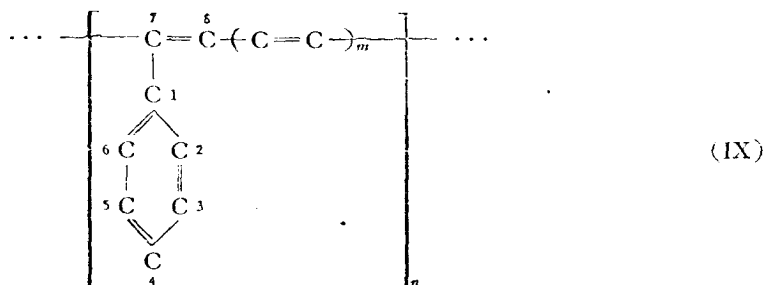
有限的能隙决定电子吸收光谱长波限随聚合度增加而趋向定值。这个结论和(VII)型的某些小分子的实验结果也是一致的: 二苯多烯和多联苯^[15]吸收限的长波位移都是收敛性的, 而平均含有三十四个苯环的不溶的联苯分子仍为棕褐色^[16]。

4) 聚苯乙炔型的长共轭链

合成聚苯乙炔型高分子的尝试已作过不少^[5,9], 看来还未获得足够长的规整链。我们将把聚苯乙炔



作为共轭系统侧链中具有芳香环的代表性化合物而加以讨论, 但是首先为更一般的结构式



写出久期方程。按第二节末表中的规则, (IX) 的久期方程可写作:

$$\begin{vmatrix} B_0(x) & 1 & & & \\ 1 & x & 1 & & e^{-ika} \\ & 1 & & C_{2m}(x) & \\ & & & & 1 \\ e^{ika} & & & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (34)$$

(34)式中未明显写出的各元素都是零,多项式 $B_n(x)$ 的定义给在附录中。按拉普拉斯定理就 $2m+2$ 阶子式展开后得代数方程

$$(C_{2m+2}(x) - C_{2m}(x) - 2\cos ka)B_0(x) - C_5(x)C_{2m+1}(x) = 0, \quad (m \geq 0), \quad (35)$$

或

$$(B_{2m+2}(x) + 4 - |\gamma_k|^2)B_0(x) - C_5(x)C_{2m+1}(x) = 0, \quad (m \geq 1), \quad (35a)$$

取 $m=0$ 就是聚苯乙炔的久期方程

$$(x^2 - |\gamma_k|^2)B_0(x) - xC_5(x) = 0, \quad (36)$$

对 k 微分(36)式并令 $\frac{dx}{dk} = 0$, 得到相当于(15)式的决定极值的方程为

$$\sin ka \cdot B_0(x) = 0, \quad (37)$$

它的与 k 无关的解:

$$B_0(x) = 0$$

正好是 Hückel 近似下苯分子的久期方程。由此看到,与多联苯类似,苯的简并能级又在高分子链的能谱中作为孤立能级而保留下来。分出这支解后,久期方程(36)降阶成为

$$z^3 - (6 + |\gamma_k|^2)z^2 + (7 + 5|\gamma_k|^2)z - 4|\gamma_k|^2 = 0 \quad (38)$$

($z = x^2$)。当 $ka = \pi$ 时, $|\gamma_k|^2 = 0$, (38)式有精确解:

$$z = 0; \quad 3 \pm \sqrt{2}.$$

当 $ka = 0$ 时, $|\gamma_k|^2 = 4$, 用秦九韶法求得(38)式之数值解为

$$z = 0.8226; \quad 3.3216; \quad 5.8558.$$

根据这些解画出了聚苯乙炔电子能谱的示意图(图5)。各支能带都没有迭加,而且 $|x|$ 愈大,带愈窄。起主要作用的带对应于能谱中 $|x|$ 最小者,它们在布里渊区边缘上相

連,而形成能隙为零的“半导体型”能譜。整个能譜构造和聚乙炔鏈以及苯分子能譜的关系是显而易見的。

在方程(35a)中,令 $ka = \pi$, 得

$$(B_{2m+2}(x) + 4)B_6(x) - C_5(x)C_{2m+1}(x) = 0, \quad (39)$$

从附录中不难看出, $B_{2m+2}(x)$ 的常数項正好等于 -4 , 所以方程 (39) 在布里淵区边缘上永远有一組解 $x^2 = 0$, 它与 m 无关。因此, 对于任何有限的 m , 結構(IX)的能譜特点都与聚

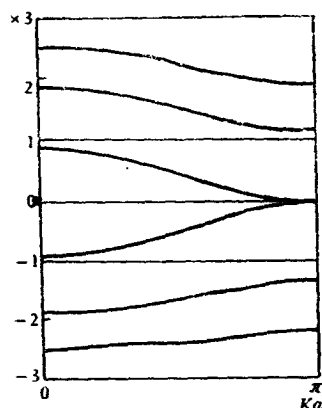
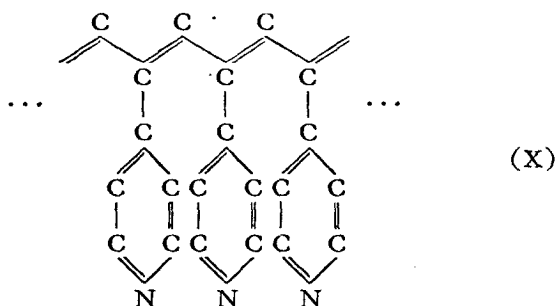


图5 聚苯乙炔的电子能譜

苯乙炔 (VIII) 相似。换言之, 处在側鏈中的苯环比位于主鏈里的苯环(多联苯型化合物)对能譜的影响要小些。如果側鏈中是杂环, 例如在聚乙炔吡啶¹⁾

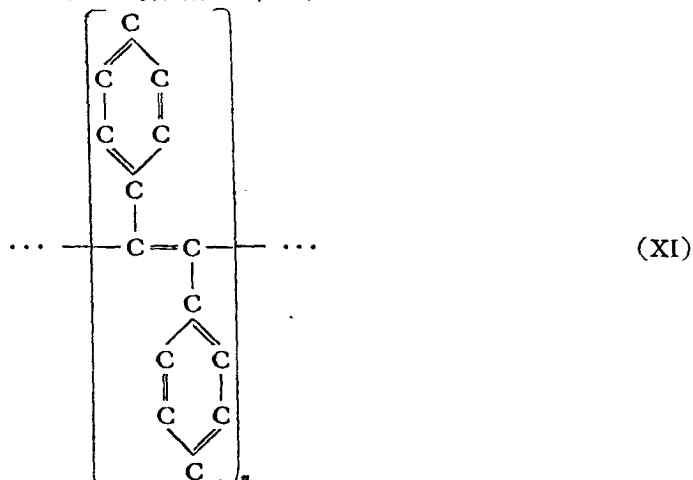


的情况下, 由于杂原子的影响, 原来等于零的能隙就可能变得大于零, 因而导致“半导体型”能譜。計算表明, (X) 的久期方程中决定能隙的两个解是 ($ka = \pi$):

$$\left. \begin{aligned} x &= 0, \\ x &\simeq -\frac{\Delta_N}{1 + 6b_N^2} \approx -0.0625. \end{aligned} \right\} \quad (40)$$

能隙宽度为 $\Delta E = 0.15$ 电子伏。这个結果应和(29)式比較, 那里能隙的出現可以认为是因为脂肪族側鏈中杂原子对主鏈的影响。

另一个可以归入聚苯乙炔类型的化合物是聚二苯乙炔^[9]



1) 制取这种高分子的方法已由凌育宸先生指出^[17]。

由于我们的近似方法不能反映空间构形的差别, (XI) 的每个单体环节实际上相当于两个周期单元。每个元胞中有七个原子, 因此 π 电子能谱是“金属型”的。

五、討 論

前面諸节的計算虽然基于十分理想的模型和相当简单的近似方法, 但已經可以从中间引出一些有益的定性結論, 这些結論是:

(一) 对于大共轭体系, π 电子“非定域化”的概念已嫌过于简单。分子的几何结构将对电子的运动给出新的限制, 这反映在能谱与结构的密切关系上。我們計算了的共轭键能谱就分属各种类型。固体能带論的經驗說明, 能谱的主要特点实际上由比“周期结构”更弱一些的条件决定; 本文結果应适用于比較长的有限共轭键。

(二) 含有杂原子的共轭键大都是“半导体型”, 不含杂原子者能谱中也会出现能隙。杂原子和某些集团(例如苯环)在共轭键中起相似的作用, 它們位于主键中时比在侧键里影响要大(試比較聚腈键和聚丙炔腈, 多联苯和聚苯乙炔)。

(三) 虽然理想长键的电子能谱可以是各种类型的, 但任何实际的长共轭系统很可能具有“半导体型”能谱。除了常会出现(二)中所述的情况外, 我們还看到, 多并苯的能隙等于零只准确到 $H_{14} = 0$ ((28)式), 而聚乙炔的“金属型”能谱也会在一定情况下(周期分佈的“杂质”——结构(VII))出现能隙。实际高分子中的各种非周期性(端基, 支键, 交联, 共轭系统的偶然中断等)将对电子运动产生局部影响, 而在能谱中添加一些孤立能级。

为了与实验結果作定量比較, 必須考虑許多更为实际的因素: 有限键和键的不規整性, 分子键的多分散性, 晶态和非晶态高聚物结构的有序程度乃至宏观样品的純度和顆粒度等等。我們以为, 电子光谱和磁性方面的細緻測量在目前比电导更有助于探明共轭体系的物理特点, 而电导本身要求闡明諸共轭键間的相互作用和电子跃迁机理。从本文的計算中可以再得出一些实际意义尚不完全清楚的結果。例如, 多并吡啶的“电子”“有效质量”远大于“空穴”, 但却比自由电子质量 m_0 大得多(实验結果^[1]是高电阻率的“ p 型半导体”); 多联苯的两种“有效质量”相等, 且小于 m_0 。我們將繼續討論这些問題, 暂时不作过于深远的結論。

順便再指出一个饶有兴趣的事实。方程(35a)和(39)的结构(試在布里渊区中心令 $m=2$)可能暗示着: 类似(IX)的开放共轭键在某种意义上和芳香族閉环相象。A. A. Берлин^[18]曾經根据化学性质推测, 聚苯乙炔型共轭键具有一定的“芳香性”, 脂肪族和芳香族間的鴻沟可能从此不复存在。从理論上对这些涉及化学反应能力的猜测加以探討, 将会很有意义。

模型的理想化固然是理論的局限之处, 但是它又在原則上指出了化学合成的新可能性: 各种结构近乎理想的規整大共轭体系必将具有特殊的电子性质, 而且这些性质可在相当广的范围内控制。我們以为, 合成真正的长共轭键系统在目前仍是一个未解决的科学問題。然而近几年来聚合方法的长足进展, 令人相信这不是遥遥无期的。看来, 它并不比制取高純鍺硅单晶更为容易, 但其后果也頗难预料。也許, “分子电子学”会从而开始蓬勃发展罢?

工作过程中曾多次与陈春先、霍裕平、张綺香、李克学等同志討論, 謹在此对他們表示

感謝。

附录 Gegenbauer 多項式

在关于有限鏈和周期結構的某些計算(振動光譜,电子能譜等)中,如果只考虑最近邻作用,常常可以引用指标为 1 的 Gegenbauer 多項式而簡化計算。它可以定义为 n 阶行列式:

$$C_n(x) = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & & & & & \\ & 1 & x & 1 & 0 & & & & \\ & 0 & 1 & x & 1 & & & & \\ & & & & & \ddots & & & \\ & & & & & & \ddots & & \\ & & & & & & & \ddots & \\ & & & & & & & & 1 & x & 1 \\ & & & & & & & & 0 & 1 & x \end{vmatrix}$$

按第一列展开即得递推公式:

$$C_n(x) = xC_{n-1}(x) - C_{n-2}(x).$$

Gegenbauer 多項式的正交性、根的分布等問題已見諸数学文献^[19], 不贅述。这里只給出 $C_n(x)$ 中 x^m 項的系数表。表中任何一項減去右上邻即得右下邻, 从右上到左下是 $(1-x)^k$ 的展开系数。正文中曾利用这些性質。

$n \backslash m$	0	1	2	3	4	5	6	7	8
0	1								
1		1							
2	-1		1						
3		-2		1					
4	1		-3		1				
5		3		-4		1			
6	-1		6		-5		1		
7		-4		10		-6		1	
8	1		-10		15		-7		1

在考虑規整閉环时常会遇到如下的行列式:

$$B_n(x) = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & \cdots & 0 & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & x \end{vmatrix},$$

它可以通过 Gegenbauer 多項式展开为

$$B_n(x) = C_n(x) - C_{n-2}(x) - 2(-1)^n, \quad (n \geq 3).$$

参 考 文 献

- [1] Тончиев А. В. и др., *ДАН СССР*, **128** (1959), 312; Международный симпозиум по макромолекулярной химии, доклады и рефераты, сек. III, стр. 85, Москва, 1960; *Журнал Всесоюзного химического общества им. Менделеева*, **5** (1960), 507.
- [2] McNeill R. and Weiss D. E., *Austral. J. Chem.* **12** (1959), 643.
- [3] Несмеянов А. Н. и др., *Высокомолек. соед.* **2** (1960), 526; *ДАН СССР*, **135** (1960), № 2.
- [4] Epstein A., Wildi B. S., *J. Chem. Phys.* **32** (1960), 324.
- [5] Балабанов Е. И., Берлин А. А. и др., *ДАН СССР*, **134** (1960), 1123.
- [6] Блюменфельд Л. А., Берлин А. А., Слинкин А. А., Калмансон А. Э., *Журнал структ. химии*, **1** (1960), 103.
- [7] Sadron C. et al., *Comp. Rend.*, **250** (1960), 3414; **251** (1960), 976.
- [8] 吕树芬, 高分子通讯, **4** (1960), No. 2, 63.
- [9] Берлин А. А., *Химия и технология полимеров*, № 7—8 (1960), 139.
- [10] Daudel R., Lefebvre R., Moser C., *Quantum Chemistry*, Interscience, N. Y., 1959.
- [11] Hoffmann T. A., Kónya A., *Acta Phys. Hung.* **1** (1951), 5, 175.
- [12] Pariser R., Parr, R. G., *J. Chem. Phys.* **21** (1953), 767.
- [13] Mark H. F., *Proceedings of the Symposium on the Role of Solid State Phenomena in Electric Circuits*, p. 125, N. Y., 1957.
- [14] Ruedenberg K., Scherr C. W., *J. Chem. Phys.*, **21** (1953), 1565, 1582.
- [15] Hausser, Kuhn, Smakula, *Z. physik. Chem.*, **B29** (1935), 384. Gillam, Hey, *J. Chem. Soc.* **1939**, 1170.
- [16] Edwards G. A., Goldfinger G., *J. Polymer Sci.* **16** (1955), 589.
- [17] 凌育宸, 私人消息.
- [18] Берлин А. А., 訪問談話.
- [19] Guillet A., Aubert M., *Propriétés des polynomes électrosphériques*, *Memorial des sciences math.*, No. 107, Paris, 1948.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР π -ЭЛЕКТРОНОВ В ДЛИННЫХ ЦЕПЯХ СОПРЯЖЕННЫХ СВЯЗЕЙ

Хао Бай-линь Лю Дэ-шэнь Чэнь Ши-гань
(АН КНР)

Резюме

В настоящей работе метод ЛКАО-МО распространен на бесконечно длинные периодические структуры, изучены электронные энергетические спектры некоторых идеальных макромолекул с системой сопряженных связей. Обращено внимание на тесную связь спектра со структурой и на широкую возможность химического синтеза.