

文章编号: 0253-2239(2010)11-3239-05

基于第一性原理研究聚对苯二甲酸乙二酯的电子结构和光学性质的

林家齐 倪海芳 王 晨 雷清泉

(哈尔滨理工大学工程电介质及其应用技术教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150080)

摘要 基于密度泛函理论的第一性原理方法来研究聚对苯二甲酸乙二酯(PET)分子的电子结构和光学特性,结果表明:PET分子的轨道贡献主要是由O原子的2p轨道和C原子的2p轨道组成,而由能带结构计算得到的能隙比实验值要偏小;对于最高占据轨道,电荷密度主要分布在苯环两侧;而对于最低未占据轨道,最高的电荷密度主要分布在苯环上。由吸收光谱的吸收边得出的能隙与计算能带结构得到的结果一致,并解释了介电函数峰的形成和其它光谱特性的联系。

关键词 材料; 聚对苯二甲酸乙二酯; 第一性原理; 电子结构; 光学性质

中图分类号 O469 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20103011.3239

Poly (Ethylene Terephthalate) Electronic Structural and Optical Propertie from First Principles Calculations

Lin Jiaqi Ni Haifang Wang Chen Lei Qingquan

(Laboratory of Engineering Dielectri and Application of Ministry of Education, Harbin University of Science and Technology, Harbin, Heilongjiang 150080, China)

Abstract The electronic structural and optical properties of Poly (ethylene terephthalate) (PET) are studied based on first principle method of density functional theory. It shows that molecules orbit contribution of PET are derived from carbon 2p orbital and oxygen 2p orbital, respectively. However, the band gap from the energy band structure is much smaller than that of the experimental value. For the highest occupied molecular orbital, the charge density is mainly distributed in the both sides of the benzene ring. However, for the lowest unoccupied molecular orbital, the charge density is mainly distributed on the benzene ring. The band gap calculated from the absorption edge of absorption spectra is in agreement with the result of the energy band structure. Furthermore, the relationship between the formation of dielectric function peaks and other spectral characteristics is interpreted.

Key words materials; polyethylene terephthalate; first principle; electronic structure; optical properties

1 引 言

聚对苯二甲酸乙二酯(PET)是一种优良的工程塑料,它具有比较高的刚性、电绝缘性、耐热性和耐化学药品性等优异性能,已广泛应用于纤维、薄膜、汽车工业、电器以及食品包装领域^[1~3]。PET分子链有两个端基,分别为羟基或羧基,中间有一个苯环,重复单元之间通过酯基相互连接,是一种对称的

分子链规整线形大分子。在一般的情况下是伸直链构型,因为完全伸直的平面锯齿形结构是能量最低的构象。并且大分子链上的苯环几乎是处于同一平面,这种构象有利于相邻的大分子彼此镶嵌,从而使分子结构具有紧密的敛集能力。由于长链分子本身具有自相似性,则整个分子链的性质可以通过短链分子的统计结果外推得到。迄今为止,PET的能

收稿日期: 2009-11-10; 收到修改稿日期: 2010-03-17

基金项目: 国家 937 计划(2009CB724505)、黑龙江省自然科学基金(E200103)和黑龙江省教育厅科学技术研究项目(11531029)资助课题。

作者简介: 林家齐(1963—),男,博士,教授,主要从事电介质理论及其应用等方面的研究。E-mail: ljqi405@163.com

带结构、态密度和光学性质的量化计算还没有系统的理论研究,然而对共轭导电聚合物聚对苯撑乙烯 (PPV)^[4,6]、聚对苯撑 (PPP)^[7,8] 等的理论研究却报道不少。

本文基于量子化学计算机程序 Materials Studio(MS)的 CASTEP 模块(基于密度泛函理论的第一性原理平面波超软赝势方法),对 PET 单体的封装模型进行几何优化、分子动力学优化,计算其电子结构,通过能带结构和态密度从而计算光学属性,并进行了系统的理论分析,理论上探索了 PET 材料在光电领域的特征。通过对 PET 的能带和光学属性的计算以及现有的实验数据进行比较,判断利用计算机软件对材料能带和光学属性的计算精确程度和可信度。

2 模型的建立和理论计算

采用 MS 软件包的 VISUALISER 模块下的绘图功能,获得 PET 单体的模型,然后在 VAMP 模块下对 PET 单体进行几何结构优化,优化后以 MS 程序中的 Amorphous Cell 模块封装模型将 PET 单体堆砌入立方单元中。

基于第一性原理的密度泛函理论(DFT)^[9,10],采用 CASTEP 模块^[11]对封装结构进行优化,选择广义梯度近似(GGA)来处理交换关联能部分,交换关联势使用 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)形式的关联函数^[12],设置平面波截断能量 $E_{\text{cut}} = 340 \text{ eV}$,迭代过程中自洽场的精度设为 $1.0 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$ 。采用了 BFGS 算法,优化参数包括:离子间的最大应力收敛误差设为 $3.0 \times 10^{-6} \text{ eV/nm}$,总能量的收敛误差设为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ eV/atom}$,最大位移误差设为 0.0001 nm ,最大分应力收敛误差为 0.05 GPa 。结构优化完成的标志是以上 4 个参数均达到或优于收敛标准。PET 分子各原子价轨道赝势基组参量为 H-1s¹, C-2s²2p², O-2s²2p⁴。结构优化完成后,体系仍有可能处于不稳定、高能量的、局部最小值。因此,将进一步的采用分子动力学 NPH 和 NVT 进行优化,使体系更加稳定。其中 NVT 又称为正则系综,在分子动力学模拟的过程中,系统中的原子数 N ,体积 V 和温度 T 都保持不变。NPH 又称等压等焓系综,就是保持系统的原子数 N ,压力 P 和焓值 H 都不变。能带结构和态密度的计算参数设定为 CASTEP 程序的默认值^[13]。能带结构计算完成后将进一步计算吸收光谱、介电函数等的光学属性,其中介电函数的虚部可以认为是沟通带间跃迁微观物理过程与固

体电子结构的桥梁,实部和虚部之间通过克拉默斯-克勒尼希(Kramers-Kronig)变换^[14]。

3 结果与讨论

3.1 PET 单体的电子结构

图 1 描述了 PET 封装体优化前后的结构,优化前后晶胞的参数变化不大。优化前: $a = b = c = 61.586 \text{ nm}$,优化后: $a = b = c = 61.550 \text{ nm}$, α, β, γ 角度不变。且优化后的参数达到收敛标准。表明了建立的模型可以用来计算分析。

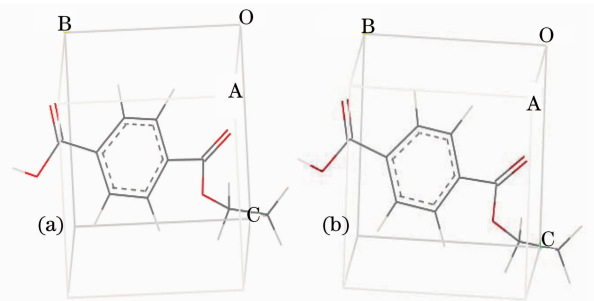


图 1 PET 封装体的分子结构图。

(a) 优化前的结构; (b) 优化后的结构

Fig. 1 Molecular structure of PET package. (a) Structure before optimization; (b) structure after optimization

一般把整体材料内的电子态所收集来的态密度叫做总态密度(TDOS)。由 TDOS 可以知道材料是金属、半导体或是绝缘体,以及能隙和量子态在能量轴上的分布,而这两个量也经常是实验(光谱、电子谱)会测到的结果,因此对材料的分析上有极其重要的作用。

因为影响固体的电子结构主要是费密能级附近的电子结构,所以计算电子能带密度的能量范围为 $(-25 \sim 10 \text{ eV})$ ^[15]。图 2 给出了 PET 的能态结构和 TDOS;图 3 给出了各原子的分态密度(PDOS)。从图 2 和图 3 可以看出 PET 分子的轨道贡献主要是由 O 原子的 2p 轨道和 C 原子的 2p 轨道。图 3 描述了 PET 单体 C, O, H 原子的电子局部态密度,对照图 1 根据能量的大小可以将价带分为 3 个区域:能量 $E < -15 \text{ eV}$ 几乎是由 O 原子的 2s 态构成;能量 $-15 \text{ eV} < E < -10 \text{ eV}$ 主要是由 C 原子的 2s 态组成,在费米能级附近价带 $(-10 \text{ eV} < E < 0)$ 主要是由 O 原子的 2p 态和 C 原子的 2p 态组成, H 原子对轨道的贡献很少,可以忽略不计。

导带在低能端 $(2.7 \text{ eV} < E < 6 \text{ eV})$ 主要是由 C 的 2p 态构成,而导带在高端 $(6 \text{ eV} < E < 10 \text{ eV})$

是由 C 原子的 2s, 2p 态和 H 原子的 1s 态占据, 而 O 原子的 2p 态的贡献相对较小一些, 可以忽略。从图 2 可以看出, 在价带区域, C 原子的 2p 态和 O 原子的

2p 态有明显的重叠, 表明了 C 原子的 2p 轨道和 O 原子的 2p 轨道具有杂化现象。

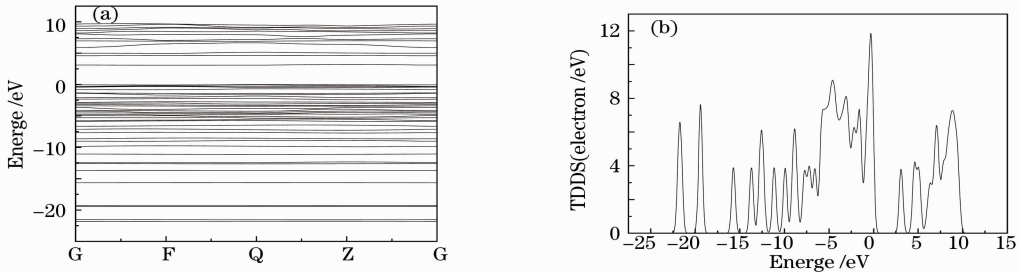


图 2 PET 单体的能态结构(a)和 TDOS(b)

Fig. 2 Energy band structure (a) and total density of states (TDOS) (b) of PET

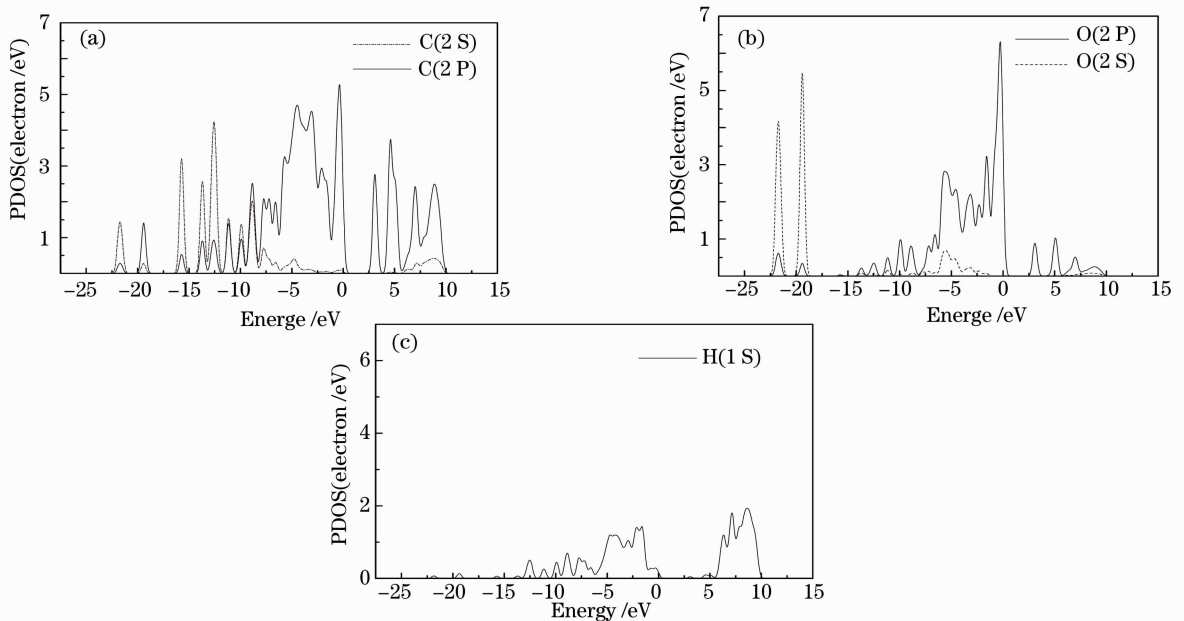


图 3 PET 单体各原子的分态密度图

Fig. 3 Partial density of state (PDOS) of PET with single atom

图 4 所示为 PET 单体的分子轨道密度, 从最高占据分子轨道 (HOMO) 和最低未占据分子轨道 (LUMO) 图中可以发现在 H 原子周围基本上没有

电荷占据。对于 HOMO 图, 电荷密度主要分布在苯环两侧, 最高的密度主要分布在 C 和 O 原子; 而对于 LUMO 图, 最高的电荷密度主要分布在 C 原

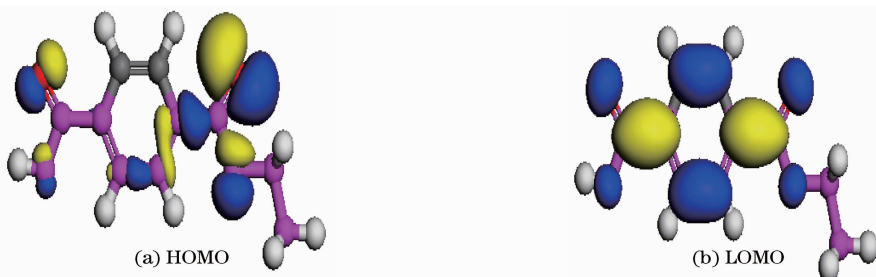


图 4 PET 分子轨道的电荷密度图

Fig. 4 Molecule orbit electron density of PET

子上,而 O 原子的贡献次之。这从图 3 中的 C 和 O 的分态图中可以进一步证实。

3.2 PET 光学属性

3.2.1 PET 的吸收光谱和反射光谱

各种物质对光线的选择吸收的性质,反映了它们分子内部结构的差异,即各种物质的内部结构决定了它们对不同光线的选择性吸收。因此,研究各

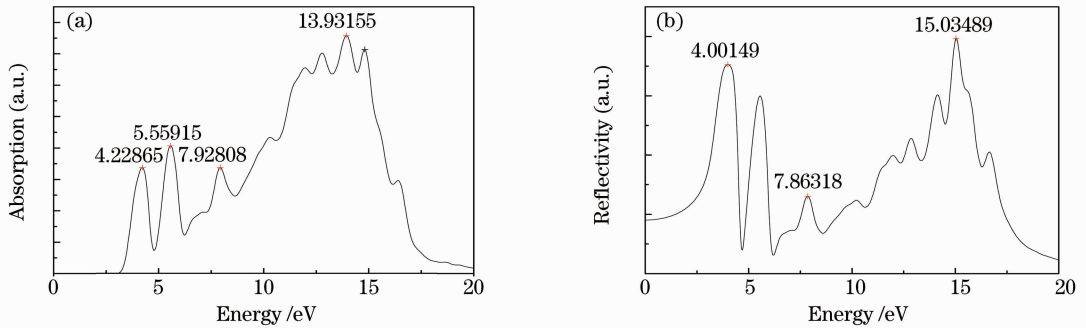


图 5 PET 的吸收和反射谱

Fig. 5 Absorption and reflectivity spectrum of PET

由图 5 可知反射谱的带间跃迁主要发生在能量大于 10 eV 的区域,在 15 eV 附近存在一个很强的反射峰。低能端($E < 10$ eV),吸收和反射的峰的位置和形状非常相似,只是向低能端移动了 0.1~0.2 eV。吸收光谱最大的吸收峰在 13.9 eV 附近,吸收边约为 2.7 eV 左右,理论计算的带隙值(2.7 eV)比实验值(3.96 eV)略小^[22]。通常 DFT 的相关交换函数广义梯度近似(GGA)和局域密度近似(LDA)在处理一些体系如半导体或绝缘体中,普遍低估的能隙值达到 40%^[23,24],主要是由于 DET 的交换关联能并不能完全的描述真实的多电子的相互作用能而导致的。而对于 PET 而言,主要是过高的估计 C 的 2p 态能量,造成 C2p 和 O2p 的相互作用增大,从而使价带带宽增大,带隙偏低^[25]。

3.2.2 PET 介电函数谱

介电函数作为沟通跃迁微观物理过程与固体电子结构的桥梁,反映固体能带结构及其它各种光谱信息^[26]。PET 作为绝缘材料,其介电函数谱的形成是由能级间电子跃迁产生的,且各个介电峰可以通过能带结构和态密度来解释。

图 6 为 PET 介电函数随着电子的能量变化的曲线图,由图可知,介电实部随能量的增加而增大,当能量增大到 3.55 eV 时峰位达到最大,然后随能量的增大而逐渐减小,此时带间电子的光吸收明显增强,反射强度也加强。跃迁峰主要发生在 4~15 eV 能量区间,表明了 PET 的介电峰主要来自于

种物质的吸收光谱,可以为研究它们的内部结构提供重要信息^[16]。吸收光谱是探测能带结构最直接简便的方法,根据吸收光谱的吸收边可以推算出能隙。一些理论计算的光学特性已和实验结果吻合得很好^[17~21],本文采用同样的方法来预测 PET 的光学性质。图 5 所示为 PET 吸收和反射光谱图。

带间跃迁。反射谱和吸收谱的峰值位置与介电函数虚部的峰值位置相对应。从能带结构图可以看出,同一峰值是由许多直接的或间接的能级跃迁产生的,而不是由某一单一的跃迁产生。在大约 2.7 eV 处介电虚部的吸收带边与吸收光谱的吸收边对应。由于从吸收光谱可以计算出能隙,也就是反映了导带与价带间的能隙。因此,可以从介电函数谱中直接得到材料的能隙值。这对于研究材料的内部结构是有重要的理论指导意义。

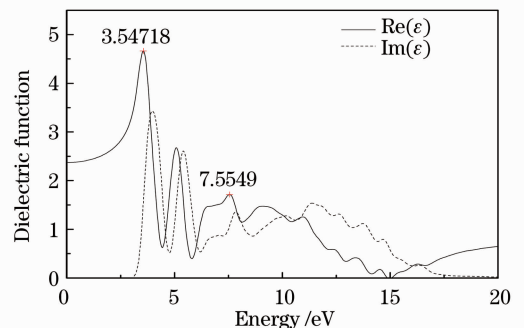


图 6 PET 的介电函数谱

Fig. 6 Dielectric function spectra of PET

4 结 论

采用基于 DFT 的第一性原理方法来研究 PET 单体分子的电子结构和光学特性。计算结果表明:导带和价带主要来源于 C 原子 2p 轨道和 O 原子 2p 轨道的杂化。导带主要由 C 原子 2p 轨道贡献,价

带主要由 O 原子的 2p 轨道贡献。通过吸收光谱的吸收边计算得出能隙为 2.7 eV 与计算能带结构得到的结果一致, 而由能带结构计算得到的能隙 (2.7 eV) 比实验值 (3.96 eV) 要偏小。吸收光谱主要集中在低能区, 反射谱能量损耗最大值出现在 15 eV 处。介电函数虚部的峰值位置与反射谱和吸收谱的峰值位置相对应, 在大约 2.7 eV 处吸收带边与吸收光谱的吸收边对应, 跃迁峰主要发生在 4~15 eV 能量区间。本方法如和实验技术相结合, 可用于研究高聚物的内部结构等问题。

参考文献

- N. Papke, J. Karger-Kosis. Thermoplastic elastomers based on compatibilized poly (ethylene terephthalate) blends; effect of rubber type and dynamic curing [J]. *Polymer*, 2001, **42**(3): 1109~1120
- Chen Jun, Liu Zhengying, Huang Rui *et al.*. Advances in studies of modification of PET [J]. *China Plastics*, 2003, **17**(6): 20~25
陈俊, 刘正英, 黄锐等. PET 改性研究进展 [J]. *中国塑料*, 2003, **17**(6): 20~25
- Yin Hua, Zhang Shijun, Zhang Wei *et al.*. The development of thermoplastic polyester engineering plastics [J]. *Synthetic Resin and Plastic*, 2002, **19**(5): 65~69
尹华, 张师军, 张薇等. 热塑性聚酯工程塑料的进展 [J]. *合成树脂及塑料*, 2002, **19**(5): 65~69
- R. B. Capaz, M. J. Caldas. Ab initio calculations of structural and dynamical properties of poly (p-phenylene) and poly (p-phenylene vinylene) [J]. *Phys. Rev. B*, 2003, **67**(20): 205205
- A. Ferretti, A. Ruini, E. Molinari *et al.*. Electronic properties of polymer crystals; the effect of interchain interactions [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **90**(8): 086401
- Guang Zheng, S. J. Clark, S. Brand *et al.*. First-principles studies of the structural and electronic properties of poly-paraphenylene vinylene [J]. *J. Phys: Condens. Matter*, 2004, **16**(17): 8609~8620
- M. S. Miao, P. E. Van Camp, V. E. Van Doren *et al.*. First principles calculation of the conformation and electronic structure of polyparaphenylene [J]. *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**(21): 9623~9631
- B. Champagne, D. H. Mosley, J. G. Fripiat *et al.*. Ab initio investigation of the electronic properties of planar and twisted polyparaphenylenes [J]. *Phys. Rev. B*, 1996, **54**(4): 2381~2389
- P. Hohenberg, W. Kohn. Inhomogeneous electron gas [J]. *Phys. Rev.*, 1964, **136**(3): B864~B871
- W. Kohn, L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects [J]. *Phys. Rev.*, 1965, **140**(4): A1133~A1138
- M. D. Segall, P. L. D. Linda, M. J. Probert *et al.*. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code [J]. *J. Phys: Condens. Matter*, 2002, **14**(11): 2717~2743
- J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**(18): 3865~3868
- V. Milman, B. Winkler, J. A. White *et al.*. Electronic structure, properties, and phase stability of inorganic crystals: A pseudo potential plane-wave study [J]. *Int. J. Quantum Chem.*, 2000, **77**(5): 895~910
- J. R. Macdonald, M. K. Brachman. Linear-system integral transform relations [J]. *Rev. Mod. Phys.*, 1956, **28**(4): 393~422
- Hou Qingyu, Zhang Yue, Zhang Tao. Study on first principle of optical property of oxygen vacancy-doped anatase TiO₂ [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(7): 1347~1352
侯清玉, 张跃, 张涛. 含氧空位锐钛矿 TiO₂ 光学性质的第一性原理研究 [J]. *光学学报*, 2008, **28**(7): 1347~1352
- Wu Wenming. Application of UV-VIS recording spectra photometer [J]. *Life Science Instruments*, 2009, **7**(4): 61~63
吴文铭. 紫外可见分光光度计及其应用 [J]. *生命科学仪器*, 2009, **7**(4): 61~63
- Zhang Fuchun, Deng Zhouhu, Yan Junfeng *et al.*. First-principles calculation of electronic structure and optical properties of ZnO [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(8): 1203~1209
张富春, 邓周虎, 阎军锋等. ZnO 电子结构与光学性质的第一性原理计算 [J]. *光学学报*, 2006, **26**(8): 1203~1209
- Kong Xianglan, Hou Qinying, Su Xiyu *et al.*. First-principles study of the electronic structure and optical properties of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ [J]. *Acta Physica Sinica*, 2009, **58**(6): 4128~4131
孔祥兰, 侯芹英, 苏希玉等. Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 电子结构和光学性质的第一性原理研究 [J]. *物理学报*, 2009, **58**(6): 4128~4131
- Peng Xingping, Yang Yinghu, Song Changan *et al.*. Preparation and study of properties of indium-doped ZnO films on Si substrates [J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(11): 1459~1462
朋兴平, 杨映虎, 宋长安等. In 掺杂 ZnO 薄膜的制备及其特性研究 [J]. *光学学报*, 2004, **24**(11): 1459~1462
- S. A. Sbeih, A. M. Zihlif. Optical and electrical properties of kaolinite/polystyrene composite [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2009, **42**(14): 145405~145412
- Abida Bashir, Mikram, RaviKumar *et al.*. Structural, magnetic and electronic structure studies of NdFe_{1-x}Ni_xO₃ (0 < x < 0.3) [J]. *J. Phys: Condens. Matter.*, 2009, **21**(32): 325501~325510
- Lin Jiayi, Ni Haifang, Wang Chen *et al.*. Photoluminescence Measurement of Poly (Ethylene Terephthalate) Films [C]. The 9th International Conference on Properties and Application of Dielectric Materials, Harbin, 2009. 973~976
- R. Terki, G. Bertrand, H. Aourag. Full potential investigations of structural and electronic properties of ZrSiO₄ [J]. *Micro-Electron Eng.*, 2005, **81**(2-4): 514~523
- C. A. Barboza, J. M. Henriques, E. L. Albuquerque *et al.*. Triclinic CdSiO₃ structural, electronic and optical properties from first principles calculations [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2009, **42**(15): 155406~155413
- Zhang Fuchun, Zhang Zhiyong, Zhang Weihui *et al.*. First principles calculation of electronic structure and optical properties of AZO (ZnO:Al) [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(4): 1025~1031
张富春, 张志勇, 张威虎等. AZO(ZnO:Al) 电子结构与光学性质的第一性原理计算 [J]. *光学学报*, 2009, **29**(4): 1025~1031
- Shen Xuechu. The Spectrum and Optical Property of Semiconductor [M]. Beijing: Science Press, 1992. 76~82
沈学础. 半导体光谱和光学性质 [M]. 北京: 科学出版社, 1992. 76~82