

УДК 539.192

ПРОГРАММА ДЛЯ РАСЧЕТОВ
ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ ПРИБЛИЖЕННЫМ МЕТОДОМ
САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ

В. В. ЖОГИНА, Л. А. ГРИБОВ

(Кафедра физики)

Расчеты электронных состояний органических и гетероорганических полимеров, в частности их зонной структуры, приобретают все больший практический интерес. Это вызвано необходимостью создания принципиально новых полупроводниковых и проводящих материалов. Естественную основу для таких расчетов дают методы квантовой химии, адаптированные к периодическим структурам, которыми и являются полимеры и полимерные кристаллы [3, 5].

В данной работе для расчета электронной структуры полимеров произвольного строения в приближении регулярной изолированной цепи предлагается использовать общие методы расчета энергетических состояний (электронных и колебательных) периодических объектов конечной длины, развитые [2] и базирующиеся на специальных приемах диагонализации периодических матриц порядка nN типа

$$D_{nN} = I_N \cdot A_n + \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}_N \cdot (B + \tilde{B})_n + \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}_N \cdot (B - \tilde{B})_n \quad (1)$$

Здесь A_n — симметричная матрица порядка n ; B — несимметричная квадратная субматрица того же порядка; $\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}_N$ и $\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}_N$ соответственно симметричная и антисимметричная якобиевы матрицы порядка N , все элементы которых равны нулю за исключением элементов первых побочных диагоналей, равных 1 и -1 . Использована символика прямых правых матричных произведений.

Именно к матрицам такой структуры и сводятся матрицы, встречающиеся в теории электронных оболочек полимеров (изолированных цепей) при использовании расширенного метода Хюккеля [4] и в более сложном случае ССП [2].

В практических расчетах собственных чисел и векторов матрицы (1) совершается преобразование $(\tilde{L}_N \cdot I_n) D_{nN} (L_N \cdot I_n)$, где L — матрица, диагонализующая матрицу Якоби $\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$. Элементы матрицы L равны

$$l_{sr} = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sin \frac{sr\pi}{N+1} \quad (2)$$

После этого преобразования матрица D_{nN} принимает вид

$$D_{nN} = I_N \cdot A_n + \left[\delta \cos \frac{s\pi}{N+1} \right]_N \times (B + \tilde{B})_n + \Gamma_N \cdot (B - \tilde{B})_n \quad (3)$$

Здесь $\left[\delta \cos \frac{s\pi}{N+1} \right]_N$ — диагональная матрица с элементами $\cos \frac{s\pi}{N+1}$ ($s=1, 2, \dots, N$) и Γ —

несимметричная матрица, вид и свойства которой подробно исследованы [2]. Принципиальным является то, что при вычислении граничных значений распределений собственных чисел благодаря свойствам матрицы Γ роль третьего члена в (3) при достаточно больших n (≥ 50) и N (≥ 30) можно не учитывать, поскольку соответствующие поправки малы. Поэтому можно воспользоваться так называемым нулевым приближением, при котором задача ограничивается рассмотрением квазидиагональной матрицы

$$D_{nN}^* = I_N \cdot A_n + \left[\delta \cos \frac{s\pi}{N+1} \right]_N \cdot (B + \tilde{B})_n \quad (4)$$

Ее диагонализация сводится к диагонализации s ($s=1, 2, \dots, N$) симметричных матриц

$$D_{ns} = A_n + (B + \tilde{B})_n \cos \frac{s\pi}{N+1} \quad (5)$$

что можно сделать обычными методами. Следует, однако, отметить, что в случае больших значений N различие между матрицами D_{ns} при очень близких параметрах индекса s будут малы и для получения полного представления о распределении собственных чисел на цифровой шкале достаточно изучить лишь ряд матриц D_{ns} , меняя индекс s с определенным шагом.

При непрерывном изменении параметра s все собственные числа с одним индексом r ($r=1, 2, \dots, N$), отвечающим одному и тому же номеру собственного числа в задаче с матрицей (5), будут укладываться на плавных кривых, которые, как было показано в [2], должны являться участками периодических кривых и, следовательно, могут быть аппроксимированы рядами Фурье. Это и можно использовать для определения всех собственных чисел набора матриц (5), зная значения их лишь для некоторых s .

Если используется нулевое приближение

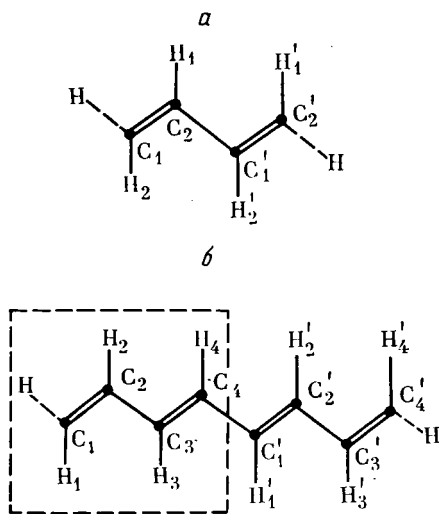


Рис. 1. Рассчитанные модели полиацетилена.

при $n \geq 50$, отбрасывание в (3) последнего члена не сказывается на точности вычисления собственных чисел матриц (5) при s , близких к 1 и N . Однако она может быть существенной при $s \approx N/2$. Для определения соответствующих собственных значений матрицы $D_{nN/2}$ можно либо перейти к первому приближению (2), либо воспользоваться тем обстоятельством, что они равны собственным значениям при $s=N$ в задаче, в которой в качестве матрицы A применяется матрица удвоенного порядка $A'_{2n} = \begin{bmatrix} A_n & B \\ B & A_n \end{bmatrix}$.

Подобные приемы позволяют ограничиться лишь нулевым приближением, что во многих случаях для практических целей вполне удовлетворительно.

Перейдем теперь к обсуждению возможности решения электронной задачи, предварительно заметив, что собственные векторы матрицы D_{nN} имеют в нулевом приближении вид

$$\sqrt{\frac{2}{N+1}} \begin{Bmatrix} \sin [s\pi/(N+1)] \\ \sin [2s\pi/(N+1)] \\ \dots \\ \sin [Ns\pi/(N+1)] \end{Bmatrix} C_r^{(s)} = \sqrt{\frac{2}{N+1}} L^{(s)} \cdot C_r^{(s)},$$

где $C_r^{(s)}$ — один из собственных векторов матрицы D_{nN} .

В [2] уже отмечалось, что при определенных предположениях матрица Хартри—Фока для самосогласованной задачи об электронной структуре полимера может быть приведена к виду (1), что подтверждается конкретными расчетами. На рис. 1 показаны участки полиацетилена, а в таблице — диагональные элементы матрицы Хартри—Фока для минимальной (а) и удвоенной (б) по размеру повторяющихся ячеек. Использован метод ССП в полуэмпирическом варианте ППДП/С, причем предварительно решена энергетическая задача для модели, включающей наряду с атомами, от-

меченными на рис. 1, и дополнительные атомы и связи, показанные пунктиром.

Для повторяющихся вдоль по цепи в силу трансляционной симметрии атомов и атомных орбиталей (АО) элементы матрицы Хартри—Фока весьма близки. Недиagonальные элементы практически не различаются в матрицах, отвечающих двум соседним звеньям, и в двух последующих матрицах взаимодействий соседних звеньев.

Конкретные расчеты по методу ССП при использовании созданной нами программы для ЭВМ производятся следующим образом. На первом этапе по программе [1] методом ППДП/С ССП КВ решается электронная задача для молекулярных моделей, включающих участок из двух принятых в качестве повторяющихся в полимере ячеек с необходимым дополнением на концах с тем, чтобы сделать эту модель молекулярной (рис. 1). По достижении самосогласования и учета КВ строятся матрица плотности и на ее основе окончательная матрица Хартри—Фока для исходной модели. Затем с помощью управляющей информации происходят, во-первых, отбрасывание тех строк и столбцов матрицы Хартри—Фока, которые отвечают АО, включенным в исходную модельную задачу и являющимися «лишними» при переходе к полимерной структуре, а во-вторых, перестановка атомов и АО для полимерной части модели с условием соблюдения необходимой последовательности их (трансляционная или спиральная симметрия).

В результате получается матрица обязательно четного порядка, охватывающая АО двух последовательно расположенных звеньев полимерной цепи. Хотя в исходной молекулярной модели концы могут оказаться разными, что приведет к незначительному различию в элементах диагональных субматриц Хартри—Фока для первого и второго звеньев, но этим различием можно пренебречь.

Именно это и делается в программе, которая затем разделяет удвоенную матрицу Хартри—Фока пополам и вводит для дальнейшего использования верхнюю диагональную субматрицу и недиагональную (обозначим их F_1 и F_{12}).

Производятся с заданным шагом построение матриц $F_s = F_1 + (F_{12} + \tilde{F}_{12}) \cos \frac{s\pi}{N+1}$

и диагонализация их, т. е. реализуется описанный выше алгоритм диагонализации периодической матрицы типа (1) (в нулевом приближении). Получающиеся собственные числа (электронные уровни энергии) распределяются по группам, образующим энергетические ветви, и информация выдается на печать и на графпостроитель. Пример энергетических ветвей для полиацетилена дан на рис. 2. В качестве повторяющейся ячейки принята структура, отмеченная на рис. 1, б (окруженная пунктирной линией).

Интересно отметить, что для выбранного полимера результат мало меняется как при расширении размеров повторяющейся ячейки, так и при увеличении числа звеньев. Энергетическая щель равняется 0,46 eV, что вполне согласуется с литературными данными [6].

Получающееся таким образом решение не является строго самосогласованным, хо-

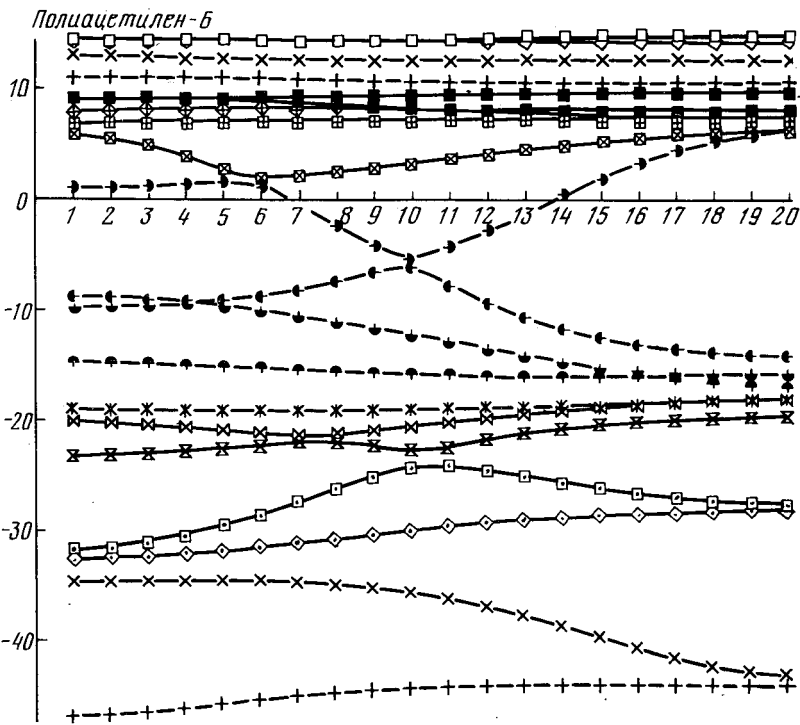


Рис. 2. Структура зон для полиацетилена (расчет сделан для второй модели полиацетиленовой цепи).

тя и близко к нему, так как исходная матрица, использованная в полимерной задаче, хорошо согласована. При достаточно большом числе АО внутривторяющегося звена она не очень сильно будет зависеть от окружения. Итак, получившиеся на первом этапе уровни энергии можно рассматривать как результат применения своего рода теории возмущений к задаче об одном звене. При

необходимости можно продолжить процессы поиска самосогласованного решения. Исходная матрица плотности тогда должна иметь вид

$$P = (L \times I) [\delta C'_s] [\tilde{\delta} C'_s] (L \times I),$$

где $\delta C'_s$ — блочная и квазидиагональная порядка Nn матрица, на диагонали которой

Диагональные элементы матрицы плотности полиацетилена

Атомы	МО				Атомы	МО					
	I	II	III	IV		I	II	III	IV		
МО-22					H ₁	-7,001					
C ₁	-14,040	-4,719	-5,377	-5,141	H ₂	-7,256					
C ₂	-13,860	-4,539	-5,197	-4,961	H ₃	-7,221					
C ₁ '	-13,860	-4,539	-5,197	-4,961	H ₄	-6,930					
C ₂ '	-14,040	-4,719	-5,377	-5,141	H ₁ '	-6,930					
H ₁	-6,798					H ₂ '	-7,221				
H ₂	-6,876					H ₃ '	-7,256				
H ₁ '	-6,876					H ₄ '	-7,001				
H ₂ '	-6,798					C ₁ '	-14,083	-4,694	-5,313	-5,333	
МО-42					C ₂ '	-14,081	-5,462	-5,835	-5,450		
C ₁	-14,265	-4,877	-5,501	-5,516	C ₃ '	-14,133	-5,513	-5,887	-5,502		
C ₂	-14,153	-5,513	-5,887	-5,502	C ₄ '	-14,265	-4,877	-5,501	-5,516		
C ₃	-14,081	-5,462	-5,835	-5,450							
C ₄	-14,083	-4,694	-5,318	-5,333							

размещены прямоугольные матрицы C'_s тех собственных векторов матриц F_s , которые отвечают занятым электронным состояниям.

Заметим, что для полупроводников, непроводников и полуметаллов занятые состояния и отвечающие им энергетические ветви будут хотя бы немного отделяться от незанятых. При несильном изгибе этих ветвей, чего всегда можно добиться путем увеличения в разумных пределах размера повторяющейся единицы полимера, можно считать, что собственные векторы $C'_s(r)$ для собственных чисел одной энергетической ветви также меняются несильно. Выбирая из них одно значение или беря среднее по всей ветви, получим тогда с учетом ортонормировки элементов матрицы L_N

$$P = (L_N \times I_n)(I_n \otimes C')(I_N \times \tilde{C}')(L_N \times I_n) = I_N \times P_{\text{период}}.$$

Это означает, что при построении новой матрицы плотности можно поступить аналогично случаю задачи об одном звене, что автоматически приводит к получению равных значений электронной плотности в повторяющихся звеньях цепи. С помощью такой матрицы плотности строится новая матрица Хартри — Фока, и процесс продолжается до полного самосогласования.

В заключение укажем, что соответствующая программа написана на языке ФОРТРАН-4 в версии для БЭСМ-6. Время решения зависит от сложности задачи и составляет, например, для модели из 30 звеньев при 22 АО в каждом 1,5 с. Предельное число АО — 70.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баранов В. И., Савин Ф. А., Грибов Л. А. Программы расчета электронно-колебательных спектров многоатомных молекул. М.: Наука, 1983. — 2. Грибов Л. А. Теория инфракрасных спектров полимеров. М.: Физматгиз, 1977. — 3. Левин А. А. Введение в квантовую химию твердого тела. М.: Химия, 1974. — 4. Файфель Б. Л., Грибов Л. А. — Расчет электронных состояний периодиче-

ских структур методом РМХ. — Ж. структ. химии, 1983, т. 24, № 3, с. 3. — 5. Эварестов Р. А. Квантовохимические методы в теории твердого тела. Л.: Изд-во ЛГУ, 1976. — 6. Bredas J. L., Chance R. R., Baughman R. H., Silbey R. — J. Chem. Phys., 1982, vol. 76, p. 3673.

Статья поступила 2 ноября 1984 г.

SUMMARY

The article suggests a programme for calculating electron structure of arbitrary-structured polymeres with the help of approximated method of self-coordinate field. A principle of formulating the programme is described on the basis of the Hartree-Fock method. Construction of energy branches for polyacetylene is suggested as an example.