

УДК 539.196

## ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ПРОВОДЯЩИХ УГЛЕРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Б. Л. ФАЙФЕЛЬ, Л. А. ГРИБОВ

(Кафедра физики)

Целью настоящей работы является проверка возможностей предложенного авторами метода [7] на ряде проводящих углеродных полимеров.

Если фрагмент периодической макромолекулы состоит из  $N$  элементарных ячеек, а в каждой ячейке  $n$  орбиталей, то при расчете электронной структуры всего фрагмента предстоит выяснить собственные значения с матрицами порядка  $Nn$ . Предложенный нами метод [7], в котором используется периодическая структура этих матриц, позволяет свести задачу порядка  $kN$  задачам порядка  $n$ . В основу расчетной схемы положен расширенный метод Хюккеля (РМК), хотя возможно использование и самосогласованных методов типа ППДП [1]. При понижении порядка векового уравнения трудности, связанные с вычислением, значительно снижаются. Появляется возможность быстро получить полуколичественную информацию об электронной структуре периодической макромолекулы достаточно большого размера. Эти расчеты вполне могут быть выполнены на ЭВМ средней производительности. Метод остается в силе и в том случае, когда каждое звено макромолекулы отличается от предыдущего не только трансляцией на некоторый вектор

$\vec{T}(T_x, T_y, T_z)$ , но и поворотом на угол  $\phi$  вокруг этого вектора. Такую структуру имеет макромолекула полифенилена (рис. 1). Периодическая структура всех матриц сохраняется, и выкладки, сделанные в работах [1, 7], остаются справедливыми.

На рис. 1 показаны структурные формулы рассмотренных макромолекул; пунктиром выделены элементарные ячейки. При расчетах использовали валентный базисный набор, включающий  $2s^-$ ,  $2p^-$  орбитали углерода и  $1s^-$  орбитали водорода. Электронная структура полипиррола рассчитывалась в л-электронном приближении. Потенциалы ионизации валентных состояний и слэйт-элевские экспоненты использованных орбиталей представлены в таблице.

Для полиаценовой цепи все расстояния C—C и C—N были перенесены из бензола [6]:  $R(C-C) = 1,40 \text{ \AA}$ ,  $R(C-N) = 1,084 \text{ \AA}$ . Углы C—C—C и C—C—N полагались равными  $120^\circ$ . Для парацаногена расстояния C—C и C—N составляли 1,37 и 1,39 \AA [6]. Углы C—C—C и C—C—N также равнялись  $120^\circ$ . Геометрия пиррольного кольца, приведенная на рис. 1, взята из работы [10].

## Результаты расчетов

Результаты расчетов можно наиболее наглядно представить при помощи гистограммы плотности состояний: выбирается некоторый интервал энергии, например, от  $-E$  до  $+E$  эВ, который разбивается на  $K$  рав-

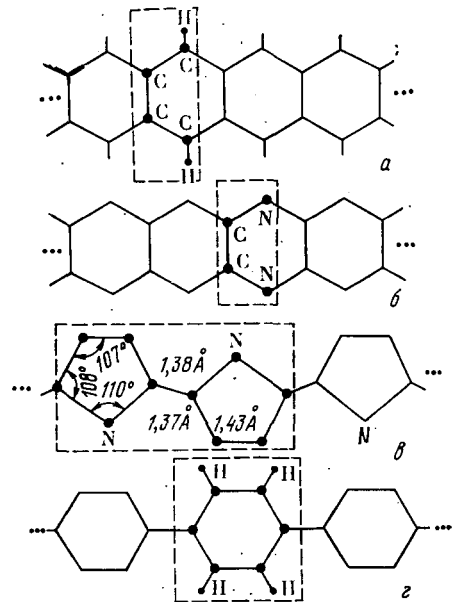


Рис. 1. Геометрическое строение рассмотренных макромолекул.

$a$  — полиацен;  $b$  — полипарацаноген;  $c$  — полипиррол;  $d$  — полипарафенилен.

Потенциалы ионизации  
и слэйт-элевские экспоненты  
базисного набора [2]

Атом	Орбиталь	Потенциал ионизации, эВ	Экспонента
C	2s	21,4	1,625
C	2p	11,4	1,625
N	2s	25,58	1,95
N	2p	13,19	1,95
H	1s	13,6	1,0

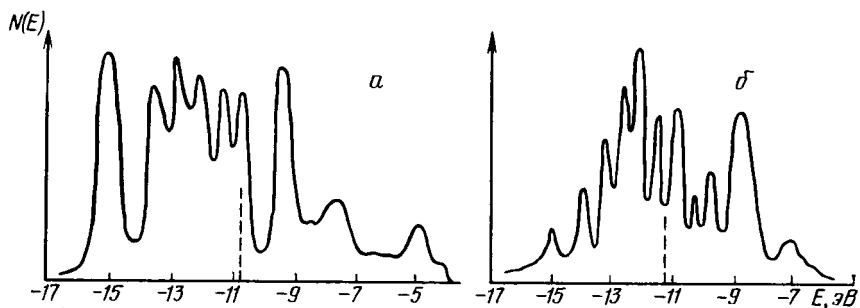


Рис. 2. Электронная структура фрагмента полиацетена (положение уровня Ферми отмечено пунктиром).

*a* и *б* — элементарная ячейка включает соответственно два атома водорода и углерод.

ных частей — классов. Таким образом, на каждый класс приходится отрезок энергии  $2E/K$  эВ. Как отмечалось выше, при расчете электронной структуры фрагмента периодической молекулы, содержащего  $N$  звеньев, необходимо выполнить  $N$  диагонализаций матриц порядка  $n$  ( $n$  — количество орбиталей в элементарной ячейке). После каждой диагонализации получается набор одноэлектронных уровней энергии. Этот набор рассортировывается по классам. Когда вся последовательность матриц продиагонализирована, становится известным, сколько одноэлектронных состояний пришлось на каждый элементарный интервал энергии. Полученное распределение состояний «заселяется» электронами в соответствии с их общим количеством в рассматриваемом фрагменте. Граница заселения показывает положение уровня Ферми с точностью до  $2E/K$  (в наших расчетах  $E=100$  эВ,  $K=1000$ ; элементарный отрезок энергии равен 0,2 эВ).

На рис. 2 даны гистограммы плотности состояний для фрагмента полиацетиленовой цепи, содержащего 30 элементарных ячеек: гистограмма для макромолекулы, в элементарную ячейку которой входят по 2 атома углерода и водорода (*a*), и гистограмма плотности состояний, вычисленная для углеродного скелета макромолекулы — без атомов водорода (*б*). Из приведенных данных следует, что полиацетен должен являться проводящим материалом, поскольку в его энергетической зонной структуре отсутствует запрещенная зона. Плотность состояний вблизи уровня Ферми составляет около 50 % максимума. Это означает, что валентная зона и зона проводимости заметно перекрываются. Плотность состояний для углеродного скелета и таковая для структуры, содержащей водород, различается незначительно. Изменения касаются в основном глубоко расположенных уровней (ниже  $-15$  эВ). Уровень Ферми смещается не более чем на 0,4 эВ. Отсюда следует, что при расчетах молекул с крупным углеродным скелетом и относительно небольшим количеством атомов водорода можно принимать во внимание только углеродный скелет.

Электронная структура полиацетиленовой цепи рассматривалась рядом авторов [4, 8, 9]. Полученные результаты удовлетворительно согласуются с данными настоящей работы. В частности, показано [8, 9], что

энергетическая щель для полиацетена должна равняться нулю.

На рис. 3 видно, что запрещенная зона отсутствует, а плотность состояний вблизи уровня Ферми невелика и составляет лишь несколько процентов максимальной. Перед тем, как сравнивать полученные данные с экспериментальными, оговоримся, что численные характеристики электронной структуры, получаемые предлагаемым методом, не вполне точны. Это обусловлено несколькими причинами. Во-первых, в основу рас-

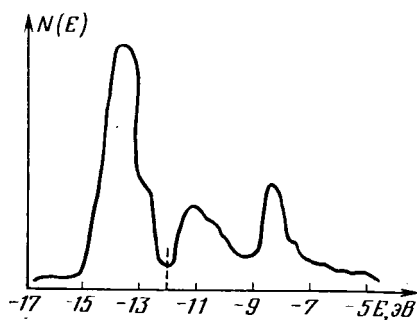


Рис. 3. Плотность состояний для фрагмента макромолекулы парацаногена (30 элементарных ячеек; положение уровня Ферми отмечено пунктиром).

чета положен несамосогласованный метод РМХ, во-вторых, рассматривается конечный фрагмент макромолекулы (не используются циклические граничные условия) и, наконец, как отмечено в работе [7], получаемые при каждой диагонализации наборы одноэлектронных уровней энергии являются лишь нулевым приближением теории возмущений. Сказанное означает, что при малой плотности состояний вблизи уровня Ферми, но отличающейся от нуля, нельзя однозначно утверждать, что запрещенная зона отсутствует. Таким образом, парацаноген следует признать либо узкозонным полупроводником, либо полуметаллом. Экспериментальные данные об изменении энергии активации проводимости показывают, что для фрагмента молекулы парацаногена достаточно больших размеров энергетическая щель не должна превышать 0,6 эВ. Учитывая указанные выше погрешности метода,

можно считать, что результаты нашего расчета электронной структуры парацаногена согласуются с экспериментальными данными. При сравнении рис. 2 и 3 можно заметить, что уровень Ферми парацаногена расположен на 1,4 эВ ниже, чем полиацена. Это можно объяснить большей электроотрицательностью азота (потенциал ионизации 2р-состояния азота приблизительно на 2 эВ выше, чем 2р-состояния углерода).

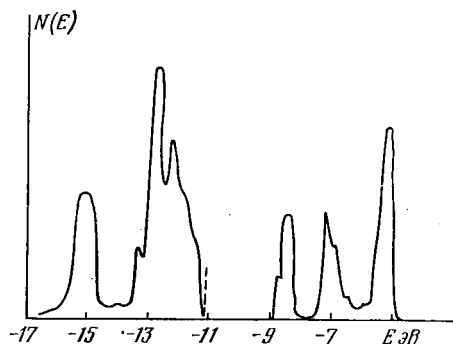


Рис. 4. Плотность состояний для фрагмента макромолекулы полипиррола (30 элементарных ячеек; граница заселения отмечена пунктиром).

На рис. 4 видно, что плотность состояний полипиррола (расчет выполнен в  $\pi$ -приближении) вблизи уровня Ферми, как и в случае парацаногена, невелика. Энергетическая щель отсутствует. Полипиррол, как и парацаноген, должен обладать проводящими свойствами. Расчет электронной

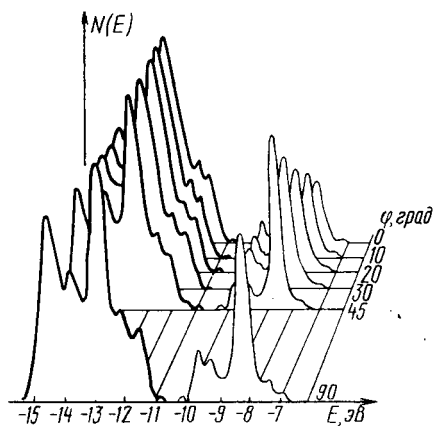


Рис. 5. Серия гистограмм плотностей состояний для фрагмента макромолекулы пара-полифенилена (30 элементарных ячеек) при различных значениях угла  $\phi$  между плоскостями соседних колец (полужирными выделены заселенные состояния).

структуры полипиррола был выполнен в работе [10]. Полученное значение ширины запрещенной зоны (6 эВ), по-видимому, завышено.

На рис. 5 представлена серия гистограмм плотностей состояний для макромолекулы

пара-полифенилена при значениях углов между плоскостями соседних колец  $0-90^\circ$ . В электронной структуре полифенилена присутствует энергетическая щель порядка 0,6—0,8 эВ. Ширина щели мало зависит от угла между плоскостями колец. Электронная структура полифенилена рассматривалась в ряде работ [5, 8]. Расчет выполнялся [8] методом неэмпирического эффективного гамильтониана при трех значениях углов между соседними звеньями ( $0; 22$  и  $90^\circ$ ). Результаты расчетов находятся в качественном согласии с полученными нами данными. В частности, ширина запрещенной зоны слабо зависит от угла между плоскостями колец, хотя она и завышена (3,2—3,4 эВ). Однако в работе [8] не приводятся гистограммы плотности состояний и остается неясным, является ли значение энергетической щели расстоянием между высшей занятой и нижней свободной орбиталями или указано расстояние между точками с достаточно большой плотностью состояний на краях зон.

В работе [5] были выведены общие формулы для ширины энергетической щели в случае фрагмента молекулы полифенилена конечной длины (рассматривалась плоская модель). Вычисления проводили в рамках простого метода Хьюккеля. Ширина энергетической щели равна 0,84—0,92 эВ, что согласуется с результатами наших расчетов.

Экспериментальный материал о ширине запрещенной зоны для полифенилена [11] позволяет получить величину энергетической щели 0,7—1,7 эВ, что свидетельствует в пользу более узкой запрещенной зоны.

Таким образом, в энергетической структуре полифенилена присутствует запрещенная зона, которая не зависит от угла между плоскостями колец. Подтверждается предположение [12] о том, что в этой макромолекуле  $\pi$ -электронная система делокализована в пределах отдельных колец, а не всей макромолекулы.

## Программа ЕНМР2

Все вычисления, результаты которых приведены в настоящем сообщении, выполнены по программе ЕНМР2. Отличия этой программы от ЕНМР1 [7] заключаются в следующем. Снято ограничение на тип атомов, присутствующих в молекуле; молекула может содержать любые атомы с  $ns$ ,  $np$ ,  $nd$ ,  $nf$ -орбиталями. За основу блока расчета интегралов перекрытия взята переработанная программа ПАРАМОЛ [3]. Для одномерной структуры учтена возможность спирального строения макромолекулы. Более удобны ввод исходной информации и вывод результатов. Предусмотрена возможность работы с архивом, куда записывается информация о рассчитанных макромолекулах. Имеются блоки записи состояний программы на магнитную ленту и восстановления состояний с магнитной ленты. В программу встроена система тестов, позволяющая протестировать работу основных ее блоков. Программа ЕНМР2 написана на языках Фортран-4 и ЯСК для ЭВМ «Минск-32», но может быть легко адаптирована на ЕС ЭВМ. В настоящее

## ЛИТЕРАТУРА

1. Грибов Л. А. Теория инфракрасных спектров полимеров. М.: Наука, 1977.
2. Губанов В. А., Жуков В. П., Литинский А. О. Полуэмпирические методы молекулярных орбиталей в квантовой химии. М.: Наука, 1976.
3. Жоголев Д. А., Волков В. Б. Метод, алгоритмы и программы для квантовохимических расчетов молекул. Киев: Наукова думка, 1976.
4. Мисуркин И. А., Овчинников А. А. Электронная структура больших  $\pi$ -электронных систем (графит, полиацены, кумулены). — ТЭХ. 1968, т. 4, № 1, с. 3.
5. Михайлов И. Д., Колесников А. П., Зволинский В. П. О  $\pi$ -электронном спектре полимеров, содержащих гетероароматические циклы в основной цепи сопряжения. — Журн. структурной химии, 1971, т. 12, № 5, с. 889.
6. Темникова Т. И. Курс теоретических основ органической химии. Л.: Химия, 1968.
7. Файфель В. Л., Грибов Л. А. Расчет электронных состояний периодических структур методом РМХ. — ЖСХ, 1983, т. 24, № 3, с. 3.
8. Bredas J. L., Chance R. R., Baugham R. H., Silbey R. — J. Chem. Phys, 1982, vol. 76, N 7, p. 3673.
9. Salem L., Longuetti-Higgins H. — Proc. Roy. Soc., 1960, vol. A255, p. 435.
10. Ford W. K., Duke C. B., Salanec W. R. — J. Chem. Phys., 1982, vol. 77, N 10, p. 5030.
11. Szymanski A., Kryszewski M. — J. Polym. Sci., 1969.
12. Rakovič Dejan, Božović Ivan, Stepanyan S. A., Gribov L. A. — Solid State Comm., vol. 43, N 2, 1982, p. 272—281.

*Статья поступила 11 сентября 1984 г.*

## SUMMARY

Electrone structure of polyacene chain, paracyanogene, polypyrrol, para-polyphenylene is calculated by the Hukkel method. Dependence of electrone structure of polyphenilene on the angle between the surfaces of the neighbouring rings. The method suggested by the authors is suitable for obtaining quick and accurate information on electrone structure of a periodic molecule. The ENMP-2 programme is described, its potentialities being higher than those of the ENMP-1 programme.