

УДК 539.196

## ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

Б. Л. ФАЙФЕЛЬ, Л. А. ГРИБОВ

(Кафедра физики)

Выполнен РМХ-расчет электронной структуры (плотности одноэлектронных состояний) фрагмента макромолекулы полиацетилена. Подтверждено наличие в электронной структуре полиацетилена энергетической щели 0,8—1,0 эВ. Обнаружена хорошая сходимость результатов, зависящая от длины рассматриваемого фрагмента макромолекулы.

Полиацетилен (поливинилен) представляет интерес как материал для создания органических проводников и полупроводников [5]. Электрофизические свойства полиацетилена определяются его электронной структурой — наличием запрещенной зоны и ее размерами. Метод, изложенный в [2, 3], позволяет быстро получить качественные оценки для основных характеристик электронной структуры макромолекулы. Целью настоящей работы является расчет электронной структуры фрагмента молекулы полиацетилена.

Схема применения расширенного метода Хюккеля к одномерным периодическим макромолекулам достаточно подробно рассмотрена в [2, 3]. Остановимся на одном преимуществе этой расчетной схемы перед другими методами квантовой химии. Как следует из [2], в развиваемом подходе рас-

сматривается в основном конечный фрагмент макромолекулы, т. е. циклические граничные условия не используются. Данное обстоятельство отличает метод [2] от подходов зонной теории и роднит его с кластерными методами квантовой химии. Принципиальным моментом при использовании кластерного приближения является исследование сходимости результатов в зависимости от размеров кластера [4]. Это исследование зачастую оказывается весьма трудоемким, поскольку при увеличении размеров кластера возрастают порядки матриц, что сильно затрудняет вычисление. К преимуществам метода, описанного в работах [2, 3], относится отсутствие повышения порядков матриц интегралов перекрытия и эффективного гамильтониана при увеличении размеров рассматриваемого фрагмента. Для одномерной макромолеку-

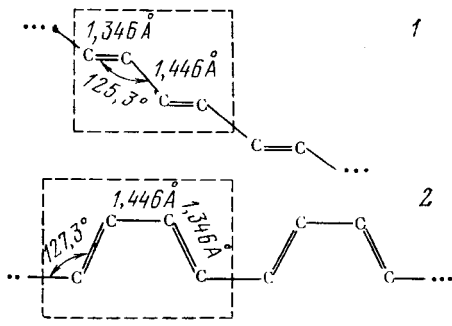


Рис. 1. Геометрическое строение двух конформаций полиацетилена по данным работы [51].

1 — транс-конформация; 2 — цис-конформация.

лы объем вычислений при увеличении числа звеньев в рассматриваемом фрагменте возрастает линейно, а не квадратично (как было бы при расчете всего фрагмента без учета периодичности). Таким образом, повышая количество звеньев в цепи, можно относительно легко изучить зависимость характеристик электронной структуры от длины фрагмента. Такое исследование и было выполнено в настоящей работе.

В соответствии с [5] нами были рассмотрены две конформации полиацетилена (рис. 1). Межатомные расстояния и углы, приведенные на этом рисунке, взяты из [5]. Расчеты выполнены в л-электронном приближении. Потенциал ионизации 2р-состояния углерода и соответствующая слейтеровская экспонента ( $l=11,4$  эВ,  $\xi = 1,625$ ) взяты из [1]. Элементарные ячейки для обеих структур выделены на рис. 1 пунктиром.

### Результаты расчетов

Нами рассчитана электронная структура макромолекулы полиацетилена, состоящей из 5, 10, 15, 20, 30, 50 и 100 элементарных ячеек. Такие фрагменты содержат соответственно по 20, 40, 60, 80, 120, 200 и 400 атомов углерода. По совокупностям одноэлектронных уровней энергии были построены гистограммы плотности состояний.

Гистограммы строятся следующим образом. Диапазон энергий от  $-100$  до  $100$  эВ разбивается на 1000 классов. На каждый класс приходится интервал энергии  $0,2$  эВ. По мере получения одноэлектронных уровней энергии они рассортировываются по классам. В итоге вычислений становится известным, сколько уровней энергии приходится на тот или иной класс. Полученное распределение состояний по энергиям отображается как гистограмма (рис. 2 и 3). По горизонтальной оси откладывается энергия, а по вертикальной — нормированное по максимуму число состояний, приходящееся на элементарный интервал энергии. Затем гистограмма «заселяется» электронами в соответствии с их общим количеством. Как отмечалось выше, на выбранную элементарную ячейку приходится 4 я-электрона. Фрагмент цепи, содержащий  $N$  элементарных ячеек, должен содержать  $4N$  я-электронов.

На рис. 2 представлены гистограммы плотности состояний для фрагментов мак-

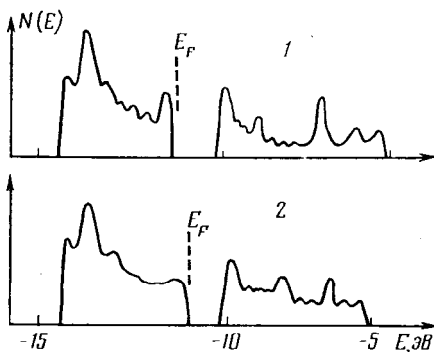


Рис. 2. Плотность состояний для конформаций, представленных на рис. 1.

1 — транс-конформация; 2 — цис-конформация.

ромолекул полиацетилена в конформации 1 и 2 (рис. 1). Каждый фрагмент состоит из 30 ячеек. У обеих структур в энерги-

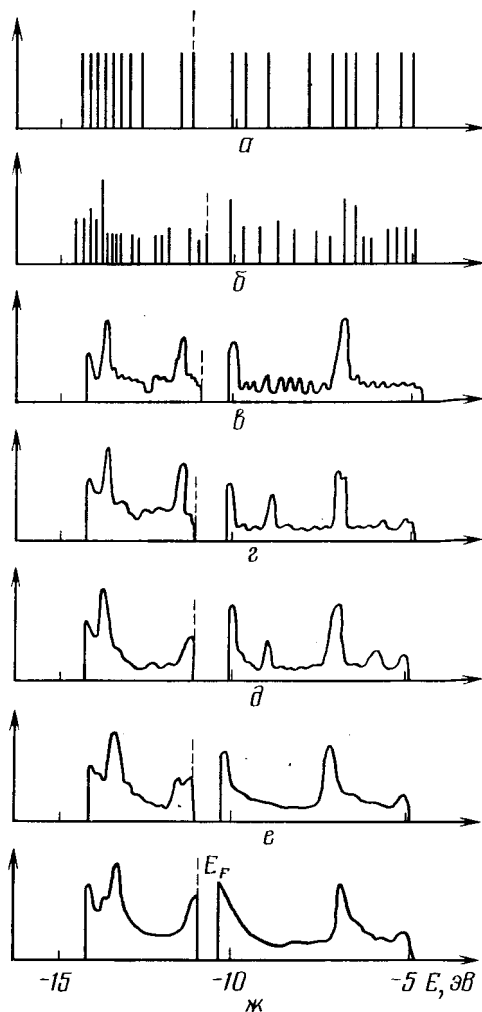


Рис. 3. Плотность состояний фрагмента макромолекулы полиацетилена в зависимости от длины цепи.

а, б, в, г, д, е, ж — соответственно 5, 10, 15, 20, 30, 50 и 100 звеньев;  $E_F$  — уровень Ферми.

ческом спектре присутствует запрещенная зона шириной около 0,8—1,0 эВ. Положение границ зон для обеих конформаций примерно одинаковое. Изменение конформации, таким образом, незначительное.

В работе [5] рассчитана электронная структура бесконечного полиацетилена. Получено значение энергетической щели порядка 1,4 эВ. Поскольку в указанном сообщении модель молекулы (бесконечная цепь) и расчетная схема (неэмпирический метод ССП) отличаются от наших, можно считать, что приводимые в настоящей работе результаты находятся в удовлетворительном согласии с данными, представленными в [5].

Для изучения зависимости электронной структуры фрагмента от его размеров (количества повторяющихся звеньев) нами были выполнены расчеты для различных значений  $N$ . В силу схожести электронной структуры обеих конформаций расчеты велись только для первой из них. При небольшом количестве звеньев электронная структура меняется довольно заметно (рис. 3а, б, в). Затем дискретные уровни энергии начинают сливаться в зоны. В данном случае это происходит при значении  $N$  порядка 15—20. Далее очерчиваются контуры гистограммы, и плотность состояний перестает меняться: гистограмма для  $N = 50$  практически не отличается от гистограммы для  $N=100$ .

С учетом полученных результатов используется следующий подход работы [2, 3]. Сначала делается предварительный расчет, число ячеек составляет 20—30. При этом границы зон (высшая занятая и низшая свободная орбитали) определяются достаточно надежно. Если в энергетическом спектре имеется запрещенная зона, которая превышает 1,5 эВ, то расчеты с большими значениями  $N$  новой информации, скорее всего, не дадут. Аналогично обстоит дело и в том случае, когда энергетическая щель полностью отсутствует (структура с проводимостью). Если же на предварительном этапе обнаружена небольшая запрещенная зона (менее 1 эВ), как это имеет место в рассматриваемом случае, то необходимо выполнить расчет с большими значениями  $N$ , поскольку неясно, обусловлена ли запрещенная зона конечностью фрагмента или более глубокими структурными причинами. Следует отметить, что зачастую совсем не обязательно выполнять диагонализацию всех  $N$  матриц в последовательности, приведенной в работе [2]. Достаточно выполнить часть диагонализаций и выяснить, не появляются ли значения энергии, попадающие в запрещенную зону.

Все расчеты представленные в настоящей работе, проводились на ЭВМ «Минск-32» по программе ЕНМР2 [3]. Время счета для структуры с числом звеньев, равным 100, составляет менее 20 мин.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Губанов В. А., Жуков В. П., Литинский А. О. Полуэмпирические методы молекулярных орбиталей в квантовой химии. — М.: Наука, 1976. — 2. Файфель Б. Л., Грибов Л. А. Расчет электронных состояний периодических структур методом РМХ. — ЖСХ, 1983, т. 24, №3, с. 3. — 3. Файфель Б. Л., Грибов Л. А. Электронная структура

проводящих углеродных полимеров. — Изв. ТСХА, 1985, вып. 2, с. 165. — 4. Эварестов Р. А. Квантово-химические методы в теории твердого тела. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1982. — 5. Bredas J. L., Chance R. R., Vaughan R. H. — J. Chem. Phys., 1982, vol. 76, N 7, p. 3673.

*Статья поступила 11 декабря 1985 г.*

## SUMMARY

The calculation of electronic structure (density of single electronic states) of polyacetylene macromolecule fragment has been done by Hyukkel extended technique. The presence of 0,8—1,0 energy gap in polyacetylene electronic structure is confirmed. Good convergence of the results depending on length of the macromolecule fragment under consideration is obtained.