

УДК 535.338.41

## МЕТОД НАЛОЖЕНИЯ КОНФИГУРАЦИЙ В ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ПОЛИМЕРОВ И КРИСТАЛЛОВ

Л. А. ГРИБОВ, Н. И. ПРОКОФЬЕВА

(Кафедра физики)

В серии работ, объединенных в монографии [2], был предложен метод расчета колебательных уровней энергии полимеров и кристаллов, основанный на специальном приеме диагонализации периодических матриц и свойствах прямых (кронекеровских) матричных произведений.

Было показано [2, 3], что его практически без изменений можно применять для решения электронной задачи как в приближении РМХ (часто используемого в теории электронных состояний полимеров и кристаллов), так и с некоторыми допущениями в приближении ССП.

Цель настоящей работы выяснить возможность решения задачи в аналогичной манере с учетом наложения электронных конфигураций, т. е. на максимально строгом уровне. Насколько нам известно, такая задача ранее не рассматривалась, по-видимому, из-за кажущейся невозможности учета наложения конфигураций в больших периодических структурах (полимеры, кристаллы) в связи с появлением матриц чрезмерных порядков. Но это не так. Для простоты начнем с задачи вычисления электронных уровней энергии без учета электрон-электронных взаимодействий.

В этом случае для полимерных цепей произвольного строения получим периодические матрицы  $H$  и  $S$ , которые в символах кронекеровских произведений могут быть представлены в форме

$$H = I_N \times H_1^{(n)} + \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}_N \times (H_{12}^{(n)} + \tilde{H}_{12}^{(n)}) + \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}_N \times (H_{12}^{(n)} - \tilde{H}_{12}^{(n)}), \quad (1)$$

$$S = I_N \times S_1^{(n)} + \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}_N \times (S_{12}^{(n)} + \tilde{S}_{12}^{(n)}) + \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}_N \times (S_{12}^{(n)} - \tilde{S}_{12}^{(n)}),$$

где  $I_N$  — единичная матрица порядка, равного числу  $N$  звеньев цепи;  $\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}_N$  — симметричная квадратная матрица Якоби того же порядка, на вторых диагоналях которой стоит 1, а остальные элементы равны нулю;  $\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}_N$  — аналогичная, но антисимметричная матрица Якоби;  $H_1^{(n)}$  — субматрица одноэлектронных интегралов порядка  $n$  (число базисных функций для одного звена цепи);  $H_{12}^{(n)}$  — субматрица таких интегралов для взаимодействий двух соседних

звеньев;  $S_1^{(n)}$  и  $S_{12}^{(n)}$  — аналогичные субматрицы интегралов перекрывания. Везде используются правые кронекеровские произведения.

Здесь и далее мы учитываем, что все элементы матриц  $H$  и  $S$  убывают до нуля при больших расстояниях между центрами. Поэтому вполне можно считать, что «взаимодействия» через звено отсутствуют. Данное условие будет выполняться тем лучше, чем большее число атомов и АО включает в себя одно звено.

Ортогональным преобразованием  $L = L_N \times I^{(n)}$  с матрицей  $L$  и элементами

$$L_{mk} = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sin \frac{mk\pi}{N+1} \quad (m, k=1, 2, 3, \dots, N)$$

выражения (1) приводятся к виду

$$H = I_N \times H_1^{(n)} + \left[ \delta_{mk} \cos \frac{\pi m}{N+1} \right]_N \times (H_{12}^{(n)} + \tilde{H}_{12}^{(n)}) + \Gamma_N \times (H_{12}^{(n)} - \tilde{H}_{12}^{(n)}), \quad (2)$$

$$S = I_N \times S_1^{(n)} + \left[ \delta_{mk} \cos \frac{\pi m}{N+1} \right]_N \times (S_{12}^{(n)} + \tilde{S}_{12}^{(n)}) + \Gamma_N \times (S_{12}^{(n)} - \tilde{S}_{12}^{(n)}),$$

где  $\left[ \delta_{mk} \cos \frac{\pi m}{N+1} \right]$  — диагональная матрица

порядка  $N$  с элементами  $a_{mm} = \cos \frac{\pi m}{N+1}$  и  $\Gamma_N$  — антисимметричная матрица, подробно исследованная в [2]. Важнейшим ее свойством является довольно быстрое убывание элементов с увеличением  $N$  от центра к углам.

Дальнейшее решение задачи можно произвести в два этапа. На первом, которое мы будем называть нулевым приближением, решается  $N$  независимых задач с субматрицами порядка  $n$  и вида

$$H_m^{(n)} = H_1^{(n)} + (H_{12}^{(n)} + \tilde{H}_{12}^{(n)}) \cos \frac{\pi m}{N+1},$$

$$S_m^{(n)} = S_1^{(n)} + (S_{12}^{(n)} + \tilde{S}_{12}^{(n)}) \cos \frac{\pi m}{N+1}. \quad (3)$$

На втором этапе в первом приближении могут быть учтены отброшенные члены с матрицей  $\Gamma_N$ , что выполняется с помощью различных вариантов теории возмущений [2]. Однако в этом может и не возникнуть необходимости, так как при достаточно большом числе базисных функций в

одном звене ( $n \geq 30-50$ ) поправка за счет членов с матрицей  $\Gamma_N$  несущественна. При вычислении же границ зоны, особенно в случае трансляционной симметрии, решенные в нулевом приближении при  $N \geq 30$  получаются практически точным. Все необходимые доказательства можно найти в [2]. Поэтому в дальнейшем будем рассматривать только нулевое приближение.

Решая задачу для разных  $m$ , получим наборы уровней энергии, которые будут представлять собой некоторые множества, расположенные в окрестностях собственных значений задачи о диагонализации пары матриц  $H_1^{(n)}$  и  $S_1^{(n)}$ . Эти множества и образуют энергетические зоны, которых, как и должно быть, получится  $n$ . В каждой зоне будет  $N$  подуровней, причем ширина зон целиком будет определяться вкладом матриц  $H_{12}^{(n)}$  и  $S_{12}^{(n)}$ . Этот вклад будет уменьшаться с увеличением  $n$ , если только существенно ненулевые элементы в субматрицах  $H_{12}^{(n)}$  и  $S_{12}^{(n)}$  расположены в левых нижних углах и число их невелико по сравнению с порядком этих субматриц. Заметим, что такое условие практически всегда выполняется.

При решении задач с матрицами (3) найдутся  $N$  матриц  $C_m$  собственных векторов, которые дадут коэффициенты в ЛКАО для одного звена. Если вклад матриц  $H_{12}^{(n)}$  и  $S_{12}^{(n)}$  не очень велик, то матрицы  $C_m$  для разных  $m$  также не будут сильно различаться, и по сходству их столбцов можно классифицировать принадлежность соответствующих собственных чисел  $E_{mq}$ , име-

ющих смысл уровней энергии для решаемой задачи, к соответствующей зоне при близком расположении зон друг к другу. Если зоны расположены далеко друг от друга, то это даже не требуется.

Полный набор коэффициентов в ЛКАО для всего полимера для одной орбитали будет, очевидно, представляться прямым произведением матриц-столбцов

$$\|C\| = \|L_m\| \times \|C_{mq}\|. \quad (4)$$

Заметим, что орбиталь будет маркироваться двумя индексами:  $m$  задачи с матрицами (3) и  $q$ , отвечающим номеру собственного числа внутри каждой такой задачи. Очень важно обратить внимание на то, что орбитали внутри одной зоны должны содержать коэффициенты, отвечающие разным столбцам (или строкам, так как матрица  $L$  симметрична) матрицы  $L$ , столбцы же  $C_{mq}$  в определенном приближении можно считать (для одной зоны) неизменными.

Опираясь на это очень важное обстоятельство, проанализируем значения матричных элементов для взаимодействия различных электронных конфигураций, отвечающих решениям рассматриваемой электронной задачи в нулевом приближении теории.

Из-за ортогональности детерминантных собственных функций (конфигураций) все одноэлектронные части в недиагональных матричных элементах взаимодействия конфигураций будут равны нулю.

Необходимо рассмотреть, следовательно, двухэлектронные части. Как известно, получающиеся при этом недиагональные матричные элементы будут включать интегралы вида

$$\begin{aligned} 1) \int \left[ b'(1) c'(2) \frac{1}{r_{12}} b''(1) c''(2) - b'(1) c^1(2) \frac{1}{r_{12}} b''(2) c''(1) \right] dv_1 dv_2, \\ \text{если } a' = a'', b' \neq b'' \text{ и } c' \neq c''; \\ 2) \int \left[ a(1) c'(2) \frac{1}{r_{12}} a(1) c''(2) - a(1) c'(2) \frac{1}{r_{12}} a(2) c''(1) \right] dv_1 dv_2 + \\ + \int \left[ b(1) c'(2) \frac{1}{r_{12}} b(1) c''(2) - b(1) c'(2) \frac{1}{r_{12}} b(2) c''(1) \right] dv_1 dv_2, \\ \text{если } a' = a'' = a, b' = b'' = b, c' \neq c''. \end{aligned}$$

Здесь символами  $a$ ,  $b$  и  $c$  с одним и двумя штрихами обозначены орбитали, входящие в комбинирующие детерминантные функции.

Конфигурации, отличающиеся более чем двумя орбиталами, вообще не взаимодействуют между собой.

Как видно из формул, для недиагональных взаимодействий электронных конфигураций во всех случаях под интегралами выделяются также интегральные части (если интегрирование проводить только по коор-

динатам одного электрона), имеющие форму

$$\int \varphi'(1) \varphi''(1) \frac{1}{r_{12}} dv_1 = F(r_2), \quad (5)$$

где  $\varphi'$  и  $\varphi''$  — разные орбитали комбинирующих конфигураций. Если эти орбитали принадлежат одному ортонормированному набору, например, построены на собственных векторах нулевого приближения электронной задачи, то тогда интегралы типа (5) могут быть записаны в виде

$$F_{mm'} = (\|L_m\| \times \|\tilde{C}_{mq}\|) \left[ \int \chi_i \frac{1}{r_{12}} \chi_j dv_1 \right] (\|L_{m'}\| \times \|C_{m'q'}\|). \quad (6)$$

Здесь символом  $\left[ \int \chi_i \chi_j \frac{1}{r_{12}} dv_1 \right]$  обозначена квадратная симметричная матрица с элементами, указанными в квадратных скоб-

ках и включающими базисные АО  $\chi_i$  и  $\chi_j$ . Для полимерной цепи эта матрица может быть переписана в символах прямых матричных произведений

$$\left[ \int \chi_i \chi_j \frac{1}{r_{12}} dv_1 \right] = I_N \times G_1^{(n)} + \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}_N \times (G_{12}^{(n)} + \tilde{G}_{12}^{(n)}) + \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}_N \times (G_{12}^{(n)} - \tilde{G}_{12}^{(n)}). \quad (7)$$

Здесь  $G_1^{(n)}$  — субматрица интегралов между АО одного звена;  $G_{12}^{(n)}$  — субматрица интегралов взаимодействия между соседними звеньями (дальними взаимодействиями, как и ранее, пренебрегаем).

Возможность представления полной матрицы интегралов между АО в форме (7) определяется следующим. Каждый интеграл

$\int \chi_i \chi_j \frac{1}{r_{12}} dv_1$  для данной фиксированной точки, в которой находится электрон с индексом 2, представляет собой обычный кулоновский одноэлектронный интеграл взаи-

$$\begin{aligned} \int \varphi'(1) \varphi''(1) \frac{1}{r_{12}} dv_1 &= \|\tilde{L}_m\| \|\tilde{L}_{m'}\| \times \|\tilde{C}_{mq}\| G_1^{(n)} \|C_{m'q'}\| + \frac{1}{2} \|\tilde{L}_m\| \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \|L_{m'}\| \times \\ &\times \|\tilde{C}_{mq}\| (G_{12}^{(n)} + \tilde{G}_{12}^{(n)}) \|C_{m'q'}\| + \frac{1}{2} \|\tilde{L}_m\| \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix} \|L_{m'}\| \times \|\tilde{C}_{mq}\| (G_{12}^{(n)} - \tilde{G}_{12}^{(n)}) = \\ &= \|C_{m'q'}\| = \delta_{mm'} q_{1mm'qq'} + \delta_{mm'} \cos \frac{\pi m}{N+1} (q_{12mm'qq'} + \tilde{g}_{12mm'qq'}) + \\ &+ \gamma_{mm'} (g_{12mm'qq'} - \tilde{g}_{12mm'qq'}). \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь  $\gamma_{mm'}$  — элемент матрицы  $\Gamma_N$ . Многие из этих элементов равны нулю, а многие малы.

Отсюда заключаем, что с точностью до малых членов с коэффициентами  $\gamma_{mm'}$  интегралы (8) обращаются в нуль для всех  $m \neq m'$ , т. е. для всех матричных элементов взаимодействия конфигураций с орбиталями, принадлежащими подуровням энергии одной зоны. Таким образом, взаимодействия могут быть отличными от нуля только для орбиталей разных зон, да и то при обязательном требовании, чтобы индексы  $m$  для таких орбиталей были одинаковыми.

Стало быть, картина взаимодействия электронных конфигураций получается вполне аналогичной случаю малых и средних молекул, если заменить уровни энергии на зоны.

Для конкретных случаев нет необходимости вычислять все взаимодействия между подуровнями зон и достаточно ограничиться лишь граничными подуровнями. Тогда задача резко упрощается и становится по объему вычислений немногим большей, чем задача для одного выделенного звена.

Кроме того, использование символики и свойств кронекеровских произведений позволяет, следуя принципу построения выражения (8), получить достаточно компактные формулы для ненулевых матричных элементов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Грибов Л. А. Оптика и спектр, 1974, вып. 37, с. 67. — 2. Грибов Л. А. Теория инфракрасных спектров полимеров.

модействия распределенного заряда ( $\chi_i \chi_j$ ) с зарядом, размещенным в данной точке.

Такие интегралы зависят только от относительного расположения АО и точки, в которой находится второй электрон, и не будут меняться при любом переносе пары АО и точки расположения второго электрона в пространстве. Такая инвариантность рассматриваемых интегралов относительно трансляций и вращений и позволяет записать формулу (7), т. е. полагать, что функции  $G_1^{(n)}$  и  $G_{12}^{(n)}$  для всех звеньев цепи и пар соседних звеньев одинаковы.

Если воспользоваться соотношениями (6) и (7), то получим

$$\begin{aligned} \int \varphi'(1) \varphi''(1) \frac{1}{r_{12}} dv_1 &= \|\tilde{L}_m\| \|\tilde{L}_{m'}\| \times \|\tilde{C}_{mq}\| G_1^{(n)} \|C_{m'q'}\| + \frac{1}{2} \|\tilde{L}_m\| \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \|L_{m'}\| \times \\ &\times \|\tilde{C}_{mq}\| (G_{12}^{(n)} + \tilde{G}_{12}^{(n)}) \|C_{m'q'}\| + \frac{1}{2} \|\tilde{L}_m\| \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix} \|L_{m'}\| \times \|\tilde{C}_{mq}\| (G_{12}^{(n)} - \tilde{G}_{12}^{(n)}) = \\ &= \|C_{m'q'}\| = \delta_{mm'} q_{1mm'qq'} + \delta_{mm'} \cos \frac{\pi m}{N+1} (q_{12mm'qq'} + \tilde{g}_{12mm'qq'}) + \\ &+ \gamma_{mm'} (g_{12mm'qq'} - \tilde{g}_{12mm'qq'}). \end{aligned} \quad (8)$$

Тем самым задача вычисления электронных спектров и состояний решается полностью даже с учетом наложения конфигураций, причем все рассуждения остаются в силе и в тех случаях, когда конфигурации строятся на орбитали ССП, полученных по способу, описанному в [2, 3].

Не составляет труда распространить все сказанное и на трехмерные структуры (кристаллы), если снова воспользоваться принципом решения, изложенным в [1, 2].

В заключение заметим, что оптические переходы внутри зоны, если она не заполнена, запрещены, а между зонами разрешены только переходы между состояниями с одним индексом  $m$ . В самом деле, вероятности дипольных переходов определяются матричными элементами вида  $\mu^{m''} = \|\tilde{C}\|' M \|C\|''$ , где  $\|\tilde{C}\|'$  — строки коэффициентов в одной из комбинирующих орбиталей;  $M$  — симметричная матрица дипольных интегралов между АО. Она также может быть представлена в виде кронекеровских произведений, что и позволяет доказать высказанное заключение аналогично тому, как это было сделано выше для матричных элементов взаимодействия конфигураций (даже еще проще, так как  $M$  — матрица одноэлектронных интегралов). Таким образом, и в правилах, разрешающих оптические переходы, также имеется полная аналогия с обычными молекулами.

## SUMMARY

The article considers the question of superimposing of configurations in an electronic problem in the theory of polymers and crystals spectres. It is shown that with considerable assumptions interaction of configurations for mono-electronic conditions of one zone is absent, and that only certain configurations interact including orbitals of different zones. This makes the problem of accounting of superimposing of configurations in the theory of electronic conditions and spectres comparable with analogous problem for small and medium molecules as to difficulty.

М.: Наука, 1977.— 3. Грибов Л. А. Оптика и спектр, 1977, вып. 42, с. 295.

Статья поступила 24 ноября 1982 г.