

УДК 539.194:681.3.06

## АЛГОРИТМ РАСЧЕТА ПЛОТНОСТИ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ ОДНОМЕРНЫХ ПЕРИОДИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Л. И. РЕЙТБЛАТ, Л. А. ГРИБОВ

(Кафедра физики)

Предложен эффективный с точки зрения вычислительных затрат алгоритм расчета плотности электронных состояний одномерных периодических структур. Рассмотрены случаи регулярного полимера и полимера с концевыми группами, отличающимися по своему строению от звеньев периодической части. Описываемый метод практически без изменений переносится на случай расчета электронных спектров полимеров с неперiodическими включениями и сополимеров.

Уровни энергии макромолекулы определяются из задачи на собственные значения

$$\mathbf{H}_p \mathbf{C} - \epsilon \mathbf{S}_p \mathbf{C} = 0, \quad (1)$$

где  $L_\sigma$  — матрица эффективного гамильтониана (матрица Хартри — Фока для метода самосогласованного поля);  $S_p$  — матрица интегралов перекрывания. Необходимо отметить, что для больших макромолекул обычно требуется определить не значения отдельных уровней энергии  $\epsilon$ , а гистограмму распределения собственных значений задачи (1). Для построения такой гистограммы можно использовать метод, основанный на следующей теореме [2]. Предположим, что  $H_p$  и  $S_p$  — симметричные матрицы, причем  $S_p$  — положительно определенная. Если для данного  $\sigma$  матрица  $H_p - \sigma S_p$  допускает треугольное разложение

$$\mathbf{H}_p - \sigma \mathbf{S}_p = L_\sigma \Delta_\sigma \tilde{L}_\sigma, \quad (2)$$

где  $L_\sigma$  — нижняя треугольная матрица, а  $\Delta_\sigma$  — диагональная, то число отрицательных собственных значений матрицы  $H_p - \sigma S_p$  равно числу отрицательных элементов на диагонали матрицы  $\Delta_\sigma$ .

В дальнейшем число отрицательных собственных значений матрицы  $A$  будем обозначать  $\nu(A)$ . Число собственных значений задачи (1), находящихся в интервале  $[\epsilon_1, \epsilon_2]$ , равно  $\nu(H_p - \epsilon_2 S_p) - \nu(H_p - \epsilon_1 S_p)$ .

Для матриц  $H_p$  и  $S_p$ , используемых при расчете электронных спектров, условия симметричности и положительной определенности выполняются всегда, а матрица  $H_p - \sigma S_p$  допускает треугольное разложение для всех  $\sigma$ , не совпадающих с решениями задачи (1). Из этого следует, что указанный метод построения гистограммы распределения электронных состояний можно применять к любым матрицам  $H_p$  и  $S_p$ . Однако эффективным (по сравнению с непосредственной диагонализацией) он будет в том случае, когда матрицы  $H_p$  и  $S_p$  имеют ленточную структуру, так как для них достаточно просто выполняется разложение (2). Описанный метод, известный в теории нормальных колебаний полимеров и кристаллов как метод Дина, или отрицательных собственных значений, использовался при расчете распределения частот нормальных колебаний нерегулярных полимеров по частотному диапазону [7, 9]. В работах [5, 6, 8] он применялся для расчета плотности электронных состояний неупорядоченных полимеров.

В настоящем сообщении предлагается алгоритм расчета плотности электронных состояний одномерных периодических структур, для которых использование описываемого метода наиболее эффективно.

При расчете электронных состояний методом самосогласованного поля МО ЛКАО или расширенным методом Хюккеля периодичность макромолекулы проявляется в том, что соответствующие ей матрицы  $H_p$  и  $S_p$  имеют периодическую структуру [1]. Рассмотрим одномерную регулярную периодическую макромолекулу, т. е. молекулу, состоящую из некоторого числа повторяющихся звеньев. Тогда, если учесть взаимодействие только соседних звеньев, матрицы  $H_p$  и  $S_p$  можно представить в виде

$$\mathbf{H}_p = \begin{bmatrix} \mathbf{H} & \theta & 0 & \dots & 0 \\ \tilde{\theta} & \mathbf{H} & \theta & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & 0 & \tilde{\theta} & \mathbf{H} \end{bmatrix}; \quad \mathbf{S}_p = \begin{bmatrix} \mathbf{S} & \mathbf{W} & 0 & \dots & 0 \\ \tilde{\mathbf{W}} & \mathbf{S} & \mathbf{W} & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & 0 & \tilde{\mathbf{W}} & \mathbf{S} \end{bmatrix} \quad (3)$$

Здесь  $\mathbf{H}$  и  $\mathbf{S}$  — соответственно матрицы эффективного гамильтониана (или Хартри—Фока) и интегралов перекрывания в элементарной ячейке (внутри звена);  $\theta$  и  $\mathbf{W}$  — матрицы, определяющие взаимодействие между соседними ячейками (символ  $\sim$  обозначает операцию транспонирования матриц). Как показано в работе [1], при учете дальних взаимодействий периодическая структура матриц  $H_p$  и  $S_p$  не меняется, но увеличивается порядок субматриц  $\mathbf{H}$ ,  $\mathbf{S}$ ,  $\theta$  и  $\mathbf{W}$ .

Приведем алгоритм вычисления  $\nu(H_p - \sigma S_p)$  для матриц  $H_p$  и  $S_p$ , для которых характерна регулярная структура вида (3). Пусть полимерная цепь состоит из  $N$  звеньев, каждое из которых имеет  $n$  орбиталей (т. е. размерность матриц  $\mathbf{H}$  и  $\mathbf{S}$  равна  $n$ ).

1. Одновременной диагонализацией матриц  $\mathbf{H}$  и  $\mathbf{S}$  находим уровни энергии и соответствующие собственные вектора элементарной ячейки. Пусть  $\mathbf{E}$  — диагональная матрица уровней энергии ячейки, а  $\mathbf{P}$  — матрица собственных векторов, т. е.  $\mathbf{HP} = \mathbf{SPE}$ , причем  $\tilde{\mathbf{P}}\mathbf{P} = \mathbf{E}$ ,  $\tilde{\mathbf{P}}\mathbf{S} = \mathbf{I}_n$ , где  $\mathbf{I}_n$  — единичная матрица порядка  $n$ . Положим  $\mathbf{W}' = \mathbf{P}\tilde{\mathbf{W}}\tilde{\mathbf{P}}$ ,  $\theta' = \mathbf{P}\tilde{\theta}\tilde{\mathbf{P}}$ , тогда  $\nu(H_p - \sigma S_p) = \nu(M_\sigma)$ ,

где

$$M_{\sigma} = \begin{bmatrix} E - \sigma I_n & \theta' - \sigma W' & 0 & \dots & 0 \\ \tilde{\theta}' - \sigma \tilde{W}' & E - \sigma I_n & \theta' - \sigma W' & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & \dots & \tilde{\theta}' - \sigma \tilde{W}' & E - \sigma I_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} D_{\sigma} & B_{\sigma} & 0 & \dots & 0 \\ \tilde{B}_{\sigma} & D_{\sigma} & B_{\sigma} & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & \dots & \tilde{B}_{\sigma} & D_{\sigma} \end{bmatrix}$$

2. Для всех значений  $\sigma$ , необходимых для построения гистограммы распределения электронных состояний полимера ( $\sigma$  можно выбирать произвольным, не совпадающим с уровнями энергии элементарной ячейки), строим треугольное разложение матрицы  $M_{\sigma}$  вида

$$M_{\sigma} = \begin{bmatrix} L_{\sigma}^{(1)} & 0 & \dots & 0 \\ K_{\sigma}^{(1)} & L_{\sigma}^{(2)} & \dots & 0 \\ 0 & K_{\sigma}^{(2)} & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & \dots & L_{\sigma}^{(N)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta_{\sigma}^{(1)} \\ \dots \\ \dots \\ \Delta_{\sigma}^{(N)} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \tilde{L}_{\sigma}^{(1)} & \tilde{K}_{\sigma}^{(1)} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \tilde{L}_{\sigma}^{(2)} & \tilde{K}_{\sigma}^{(2)} & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \tilde{L}_{\sigma}^{(3)} & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & \dots & \dots & \tilde{L}_{\sigma}^{(N)} \end{bmatrix}, \quad (4)$$

где  $L_{\sigma}^{(i)}$  — нижние треугольные матрицы;  $\Delta_{\sigma}^{(i)}$  — диагональные. Для  $i=1, 2, \dots, N$  последовательно находим  $L_{\sigma}^{(i)}$ ,  $K_{\sigma}^{(i)}$  и  $\Delta_{\sigma}^{(i)}$  из следующих соотношений:

$$\Delta_{\sigma}^{(1)} = D_{\sigma}, \quad L_{\sigma}^{(1)} = I_n, \quad K_{\sigma}^{(1)} = \tilde{B}_{\sigma} D_{\sigma}^{-1};$$

$$L_{\sigma}^{(i)} \Delta_{\sigma}^{(i)} \tilde{L}_{\sigma}^{(i)} = D_{\sigma} - K_{\sigma}^{(i-1)} \Delta_{\sigma}^{(i-1)} \tilde{K}_{\sigma}^{(i-1)},$$

$$i = 2, \dots, N;$$

$$K_{\sigma}^{(i)} = \tilde{B}_{\sigma} (\Delta_{\sigma}^{(i-1)} \tilde{L}_{\sigma}^{(i-1)})^{-1},$$

$$i = 2, \dots, N-1. \quad (5)$$

Поиск матриц  $L_{\sigma}^{(i)}$  и  $\Delta_{\sigma}^{(i)}$  из соотношений (5) можно выполнять по алгоритму Краута [3]. Окончательно получаем

$$\nu(H_p - \sigma S_p) = \nu(M_{\sigma}) = \prod_{i=1}^N \nu(\Delta_{\sigma}^{(i)}).$$

$$M_{\sigma} = \begin{bmatrix} E_A - \sigma I_{n_A} & \theta' - \sigma W'_A & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \tilde{\theta}'_A - \sigma \tilde{W}'_A & E - \sigma I_n & \theta' - \sigma W' & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \tilde{\theta}' - \sigma \tilde{W}' & E - \sigma I_n & \theta' - \sigma W' & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & \dots & \tilde{\theta}' - \sigma \tilde{W}' & E - \sigma I_n & \theta'_B - \sigma W'_B \\ 0 & \dots & \dots & 0 & \tilde{\theta}'_B - \sigma \tilde{W}'_B & E_B - \sigma I_{n_B} \end{bmatrix} =$$

Для реализации описанного алгоритма требуется хранить в оперативной памяти ЭВМ порядка  $4n^2$  чисел, и если число орбиталей элементарной ячейки не превышает 80, алгоритм может с успехом применяться на ЭВМ типа ЕС-1022. На старших моделях ЕС ЭВМ допустимое число орбиталей ячейки может быть увеличено до 160.

Приведенный алгоритм практически без изменений переносится на случай расчета плотности электронных состояний регулярных полимеров с концевыми группами, отличающимися по своему строению от звеньев периодической части, а также расчета полимеров с дефектами и сополимеров. Матрицы  $H_p$  и  $S_p$  для полимера с концевыми группами будут иметь вид

$$H_p = \begin{bmatrix} H_A & \theta_A & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \tilde{\theta}_A & H & \theta & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \tilde{\theta} & H & \theta & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & \tilde{\theta} & H & \theta_B \\ 0 & \dots & 0 & \tilde{\theta}_B & H_B \end{bmatrix};$$

$$S_p = \begin{bmatrix} S_A & W_A & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \tilde{W}_A & S & W & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \tilde{W} & S & W & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & \tilde{W} & S & W_B \\ 0 & \dots & 0 & \tilde{W}_B & S_B \end{bmatrix}.$$

Здесь  $H_A$ ,  $S_A$  и  $H_B$ ,  $S_B$  — матрицы эффективного гамилтониана (Хартри—Фока) и интегралов перекрывания соответственно первой и последней концевых групп;  $\theta_A$ ,  $W_A$ ,  $\theta_B$ ,  $W_B$  — матрицы, определяющие взаимодействие концевых групп и звеньев периодической части.

Пусть размерность матриц  $H_A$  и  $H_B$  равна соответственно  $n_A$  и  $n_B$ , а  $N$  — общее число звеньев полимера (с учетом концевых групп). Ниже приводится алгоритм вычисления  $\nu(H_p - \sigma S_p)$ .

1. Одновременная диагонализация пар матриц  $H$  и  $S$ ,  $H_A$  и  $S_A$ ,  $H_B$  и  $S_B$ . Пусть  $E$ ,  $E_A$  и  $E_B$  — соответствующие диагональные матрицы уровней энергии, а  $P$ ,  $P_A$  и  $P_B$  — матрицы собственных векторов. Имеем

$$\tilde{P} H P = E, \quad \tilde{P} S P = I_n; \quad \tilde{P}_A H_A P_A = E_A,$$

$$\tilde{P}_A S_A P_A = I_{n_A}; \quad \tilde{P}_B H_B P_B = E_B, \quad \tilde{P}_B S_B P_B = I_{n_B}.$$

Положим  $W' = \tilde{P} W P$ ,  $\theta' = \tilde{P} \theta P$ ,  $W'_A = \tilde{P}_A W_A P_A$ ,  $\theta'_A = \tilde{P}_A \theta_A P_A$ ,  $W'_B = \tilde{P}_B W_B P_B$ ,  $\theta'_B = \tilde{P}_B \theta_B P_B$ , тогда  $\nu(H_p - \sigma S_p) = \nu(M_{\sigma})$ , где

$$= \begin{bmatrix} D_{\sigma}^{(A)} & B_{\sigma}^{(A)} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \tilde{B}_{\sigma}^{(A)} & D_{\sigma} & B_{\sigma} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \tilde{B}_{\sigma} & D_{\sigma} & B_{\sigma} & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & \tilde{B}_{\sigma} & D_{\sigma} & B_{\sigma}^{(B)} & \\ 0 & \dots & 0 & \tilde{B}_{\sigma}^{(B)} & D_{\sigma} & \end{bmatrix}.$$

2. Для всех требуемых значений  $\sigma$  строим треугольное разложение матрицы  $M_{\sigma}$  вида (4).  $L_{\sigma}^{(1)}$ ,  $K_{\sigma}^{(1)}$  и  $\Delta_{\sigma}^{(1)}$  находятся из соотношений

$$\begin{aligned} \Delta_{\sigma}^{(1)} &= D_{\sigma}^{(A)}, \quad L_{\sigma}^{(1)} = I_{n_A}, \\ K_{\sigma}^{(1)} &= \tilde{B}_{\sigma}^{(A)} (D_{\sigma}^{(A)})^{-1}; \\ L_{\sigma}^{(i)} \Delta_{\sigma}^{(i)} \tilde{L}_{\sigma}^{(i)} &= D_{\sigma} - K_{\sigma}^{(i-1)} \Delta_{\sigma}^{(i-1)} \tilde{K}_{\sigma}^{(i-1)}, \\ i &= 2, \dots, N-1; \\ K_{\sigma}^{(i)} &= \tilde{B}_{\sigma} (\Delta_{\sigma}^{(i-1)} \tilde{L}_{\sigma}^{(i-1)})^{-1}, \\ i &= 2, \dots, N-2; \\ K_{\sigma}^{(N-1)} &= \tilde{B}_{\sigma}^{(B)} (\Delta_{\sigma}^{(N-2)} \tilde{L}_{\sigma}^{(N-2)})^{-1}; \\ L_{\sigma}^{(N)} \Delta_{\sigma}^{(N)} \tilde{L}_{\sigma}^{(N)} &= D_{\sigma}^{(B)} - \\ &- K_{\sigma}^{(N-1)} \Delta_{\sigma}^{(N-1)} \tilde{K}_{\sigma}^{(N-1)}. \end{aligned}$$

Алгоритм для расчета плотности электронных состояний полимеров с дефектами и сополимеров строится аналогично. Описанные алгоритмы можно использовать для уточнения плотности электронных состояний и отдельных уровней энергии полимеров, ко-

торые рассчитываются по методу, приведенному в [4]. В этом случае, используя метод обратных итераций [3], можно уточнить и собственные вектора задачи (1).

В заключение отметим, что, хотя описанный метод и можно применять при расчете распределения частот нормальных колебаний полимеров и кристаллов по частотному диапазону [7, 9], это связано с поиском собственных значений матрицы динамических коэффициентов  $D = T_p U_q$  [1], которая не является симметричной при использовании естественных координат. Для того чтобы воспользоваться приведенной в настоящей работе теоремой, приходится переходить к декартовым координатам, в которых матрица  $D$  легко симметризуется [7], но теряет свою периодическую для регулярных полимеров структуру, что значительно снижает эффективность метода при расчете плотности частот нормальных колебаний регулярных полимеров. С другой стороны, для полимеров и кристаллов с сильным нарушением регулярности строения, что не позволяет использовать методы теории возмущения, применение методов, основанных на приведенной в настоящей работе теореме, является, по-видимому, единственно возможным.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Грибов Л. А. Теория инфракрасных спектров полимеров. — М.: Наука, 1977. —  
2. Парлетт Б. Симметричная проблема собственных значений. — М.: Мир, 1983. —  
3. Уилкинсон Дж., Райнш К. Справочник алгоритмов на языке Алгол. Линейная алгебра. — М.: Машиностроение, 1976. —  
4. Файфель Б. Л., Грибов Л. А. Расчет электронных состояний методом РМХ. — Журн. структ. химии, 1983, т. 24, № 3, с. 3—9. —  
5. Cubiotti G., Donato E., Giuliano E. S., Riggeri R. —

Phys. Stat. Sol. (b), 1977, vol. 79, N 2, p. 655—661. —  
6. Day R. S., Martino F. — Chem. Phys. Lett., 1981, vol. 84, N 1, p. 86—90. —  
7. Dean P. — Rev. Mod. Phys., 1972, vol. 44, N 2, p. 127—168. —  
8. Zannoni G., Zerbini G. — Solid State Commun., 1984, vol. 50, N 1, p. 55—59. —  
9. Zerbini G. — In: Preparation and Properties of Stereoregular Polymers. Dordrecht e. a., 1980, p. 369—385.

Статья поступила 6 декабря 1985 г.

## SUMMARY

An efficient algorithm for calculating the electronic state density for one-dimensional chain molecules has been proposed. The case of regular polymers as well as polymers with end groups has been considered.