

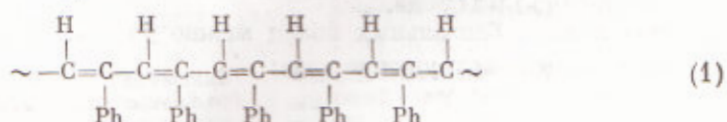
И. Д. МИХАИЛОВ, А. П. КОЛЕСНИКОВ

**О СТРУКТУРЕ π -ЭЛЕКТРОННОГО СПЕКТРА БЕСКОНЕЧНЫХ
МОЛЕКУЛ ФЕНИЛПОЛИЕНОВ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 26 XI 1970)

В основе предлагаемого метода расчета π -электронного спектра длинных полимерных молекул лежит метод функций Грина, широко применявшийся в последние годы для решения ряда задач теории твердого тела (1). Исследуемую в данной работе модель бесконечной молекулы фенилполиена следует рассматривать как первое приближение в изучении электронных спектров полимерных кристаллов, так как спектр конечной, но достаточно длинной молекулы в некоторых отношениях подобен спектру бесконечной молекулы, а именно — он содержит обособленные группы одноэлектронных состояний, представляющих собой ряд близко расположенных дискретных уровней, причем ширины этих групп и расстояния между ними совпадают с ширинами соответственно разрешенных и запрещенных зон бесконечной молекулы. В пределе бесконечной длины число уровней в каждой группе становится бесконечным и дискретные уровни образуют зону с непрерывной плотностью состояний (2). Вводя в бесконечные молекулы регулярные возмущения, нарушающие сопряжение в молекулярной цепи, можно получать уравнения для спектров системы слабо или вообще не взаимодействующих молекул (2).

В используемом в работе хюккелевском приближении экспериментальными параметрами являются кулоновские α и резонансные β интегралы. В частности, для исследуемой бесконечной цепочки фенилполиена:



кулоновские интегралы на узлах основной цепи и бензольного кольца приняты одинаковыми и равными α , резонансные интегралы между узлами бензольного кольца β_0 , а между бензольным кольцом и атомом основной цепи β' . Кроме того, вводится предположение об альтернировании связей как причине полупроводникового характера проводимости (3). Соответствующие резонансные интегралы будем обозначать в дальнейшем через β_1 и β_2 . Расстояние между бензольными кольцами в общем случае считается равным $2l$.

Для произвольного гамильтониана $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$ опережающая функция Грина, определяемая соотношением

$$\hat{G}(\omega) = [\omega - \hat{H} - i\varepsilon]^{-1}, \quad (\varepsilon \rightarrow 0), \quad (2)$$

подчиняется уравнению Дайсона (4),

$$\hat{G}(\omega) = \hat{G}^{(0)}(\omega) + \hat{G}^{(0)}(\omega) \hat{V} \hat{G}(\omega), \quad \hat{G}^{(0)}(\omega) = [\omega - \hat{H}_0 - i\varepsilon]^{-1}. \quad (3)$$

Для исследуемой бесконечной молекулы (1) в качестве невозмущенной части \hat{H}_0 выбирается гамильтониан основной цепочки без бензольных

колец. В хюккелевском приближении:

$$(H_0)_{2m, n} = \alpha \delta_{2m, n} + \beta_1 \delta_{2m+1, n} + \beta_2 \delta_{2m-1, n}, \quad (4)$$

$$(H_0)_{2m+1, n} = \alpha \delta_{2m+1, n} + \beta_1 \delta_{2m, n} + \beta_2 \delta_{2m+2, n},$$

где $n, 2m, 2m \pm 1, 2m + 2$ — номера узлов в основной цепи.

Как показано в работе (2), π -электронный спектр, описываемый гамильтонианом (4), расщепляется на две зоны

$$\omega_{I, II} = \alpha \pm \sqrt{\beta_1^2 + \beta_2^2 + 2\beta_1\beta_2 \cos 2k}, \quad -\pi/2 < k < \pi/2, \quad (5)$$

разделенные щелью шириной $2|\beta_1 - \beta_2|$, границы которых можно найти из условий:

$$\begin{aligned} \alpha + |\beta_1 - \beta_2| < \omega_I < \alpha + |\beta_1 + \beta_2|, \\ \alpha - |\beta_1 - \beta_2| < \omega_{II} < \alpha - |\beta_1 + \beta_2|, \end{aligned} \quad (6)$$

а функция Грина определяется соотношением:

$$G_{n, n+2s}^{(0)}(\omega) = \frac{\omega - \alpha}{2\beta_1\beta_2} \frac{e^{-2q|s|}}{\text{sh } 2q}; \quad G_{n, n+2s-1}^{(0)}(\omega) = \frac{1}{2\beta_1} \frac{e^{-2q|s|}}{\text{sh } 2q} + \frac{1}{2\beta_2} \frac{e^{-2q|s-1|}}{\text{sh } 2q}, \quad (7)$$

где

$$\text{ch } 2q = (\omega - \alpha)^2 - \beta_1^2 - \beta_2^2 / 2\beta_1\beta_2 \equiv x. \quad (8)$$

Из (8) следует, что q является чисто мнимым числом внутри обеих зон (6), действительным вне зон, и $\text{Im } q = \pi$ в щели.

Нетрудно показать, что если к некоторому узлу основной цепи присоединено бензольное кольцо, то его влияние эффективно можно свести к изменению кулоновского интеграла на этом узле на некоторую величину $\Delta\alpha(\omega)$, которая зависит от энергии:

$$\Delta\alpha(\omega) = \frac{(\beta')^2}{\beta_0} \frac{U_5(z)}{2[T_5(z) - 1]} = \frac{(\beta')^2}{\beta_0} \frac{4z^3 - 3z}{8z^4 - 10z^2 + 2}, \quad z = \frac{\omega - \alpha}{2\beta_0}. \quad (9)$$

Здесь и в дальнейшем $T_n(z)$ и $U_n(z)$ — полиномы Чебышева порядка n соответственно I и II рода.

Это влияние бензольных колец можно учесть, вводя в гамильтониан \hat{H}_0 основной цепи возмущение вида:

$$V_{n, m} = \sum_{s=-\infty}^{+\infty} \Delta\alpha(\omega) \delta_{n, 2s} \delta_{m, 2s+1}. \quad (10)$$

Подставляя теперь функцию Грина $\hat{G}^0(\omega)$ основной цепочки (7) и возмущение (10) в уравнение Дайсона (3), с помощью метода, изложенного в работе (2), нетрудно найти функцию $G(\omega)$ исследуемой молекулы фенилполиена (1). Полюсы функции $G(\omega)$, а вместе с ними и спектр цепочки (1) будут определяться уравнением:

$$\begin{aligned} T_l(x) - \lambda^2 \frac{4x^4 - 3x^2}{8x^4 - 10x^2 + 2} U_{l-1}(x) - \cos 2kl, \quad \left(-\frac{\pi}{2l} < k < \frac{\pi}{2l}\right), \\ z^2 = \frac{\mu^2}{2}(x+1) + \frac{\Delta^2}{16}; \quad \mu^2 = \frac{\beta_1\beta_2}{\beta_0^2}; \quad \lambda^2 = \frac{(\beta')^2}{\beta_1\beta_2}; \quad \Delta = \frac{2|\beta_1 - \beta_2|}{\beta_0}. \end{aligned} \quad (11)$$

Уравнение (11) является параметрическим и позволяет проследить динамику решений при изменении каких-нибудь параметров. Продемонстрируем это на некоторых частных примерах, разбор которых необходим, кроме того, для понимания структуры π -электронного спектра молекулы фенилполиена в целом.

1. Изолированное бензольное кольцо. В этом случае помимо двух зон со щелью могут образоваться локальные примесные

уровни в щели и вне зон. Уравнение для определения энергии этих локальных уровней можно получить из уравнения (11), положив в нем $l \rightarrow \infty$ и учитывая, что

$$T_l(x)/U_{l-1}(x) \xrightarrow{l \rightarrow \infty} \sqrt{x^2 - 1} \operatorname{sign} x, \\ \sqrt{x^2 - 1} = \lambda^2 \frac{4x^2 - 3x^3}{8x^2 - 10x^2 + 2} \operatorname{sign} x, \quad (|x| \geq 1). \quad (12)$$

Уравнение (12) имеет четыре решения: одно над зонами (ω_1), другое под зонами (ω_2) и два в щели (ω_3, ω_4), симметрично расположенные относи-

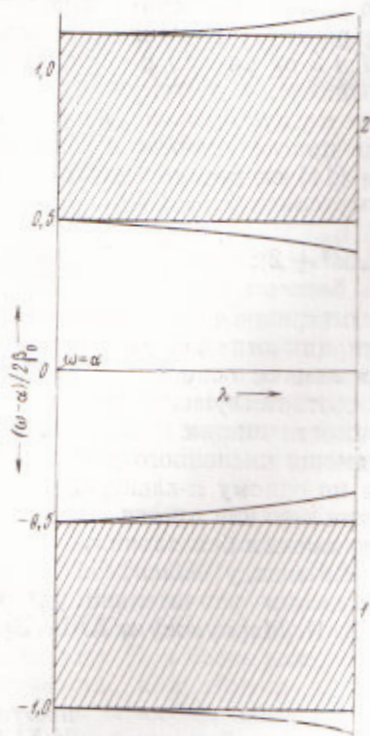


Рис. 1. Зависимость положений локальных примесных уровней от параметров λ сопряжения бензольного кольца с полиеновой цепочкой при $\Delta = 2, \mu = 1$. Объяснение в тексте

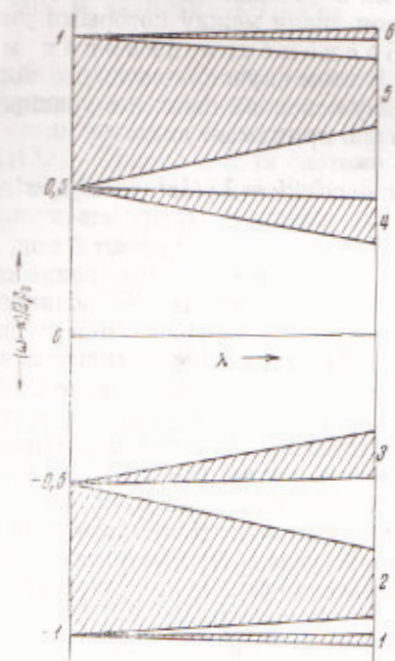


Рис. 2. Зависимость ширины и положений энергетических зон полифенилацетидена от параметра λ сопряжения бензольных колец с полиеновой цепочкой при $\Delta = 2, \mu = 1$. Объяснение в тексте

тельно ее центра. Положение этих примесных уровней в значительной степени определяется величиной параметра сопряжения $\lambda = ((\beta')^2 / \beta_1 \beta_2)^{1/2}$ бензольного кольца с цепочкой. На рис. 1 графически представлена зависимость положения примесных уровней от параметра λ для $\Delta = 2, \mu = 1$. Как видно из рис. 1, при увеличении λ примесные уровни удаляются от зон, от которых они отщепились.

2. Малая концентрация бензольных колец. Наличие большого числа бензольных колец приводит к концентрационному уширению всех четырех примесных уровней, ширины которых быстро убывают с уменьшением концентрации с бензольных колец ($c = 1/2l$). В случае малых концентраций ($l \geq 1, c \ll 1$) решение уравнения (11) для примесных зон можно получить методом последовательных приближений. В частности, первое приближение дает следующее выражение для энергий:

$$\varepsilon_i(k) = \omega_i + 2\beta_0 \frac{p(z_i)}{p'(z_i)} [V p^2(z_i) + 1 + p(z_i)]^{-1/2c} \cos\left(\frac{k}{c}\right),$$

$$(-\pi < k/c < \pi), \quad (13)$$

$$p(z_i) = \lambda^2 (4z_i^4 - 3z_i^2) / (8z_i^4 - 10z_i^2 + 2), \quad z_i = (\omega_i - \alpha) / 2\beta_0,$$

где ω_i ($i = 1, 2, 3, 4$) — энергии примесных локальных уровней, определяемых уравнением (12). При $c \rightarrow 0$ зоны (13) вырождаются в локальные примесные уровни. Следует отметить сильное убывание ширины примесных зон с ростом l , так что асимптотическое решение (13) пригодно уже для $l \geq 3$.

3. Произвольный случай. По мере увеличения концентрации бензольных колец происходит не только расширение примесных зон, но и расщепление двух основных зон. При расстоянии между бензольными кольцами $2l$ каждая из основных зон (1 и 2 на рис. 1) расщепляется на l узких зон, щели между которыми уменьшаются с ростом l .

4. Бесконечно длинная молекула полифенилацетилена. В этом случае бензольные кольца присоединяются к каждому четному узлу основной цепи, и в уравнении (11) следует положить $l = 1$, после чего оно принимает вид:

$$x - \cos 2k = \lambda^2 (4z^4 - 3z^2) / (8z^4 - 10z^2 + 2); \quad \left(-\frac{\pi}{2} < k < \frac{\pi}{2}\right). \quad (14)$$

Решение уравнения (14) дает 6 зон, симметрично расположенных относительно энергии $\omega = \alpha$. Положение и ширины этих зон сильно зависят от параметра λ сопряжения бензольного кольца с основной цепочкой. При $\lambda = 0$ шесть зон вырождаются в две, соответствующие спектру чистого полиена. На рис. 2 представлены зависимости ширины и положений зон от λ при $\Delta = 2$, $\mu = 1$, полученные при помощи численного уравнения (14). Поскольку на каждый узел приходится по одному π -электрону, то нижние три зоны при $T = 0$ заполнены, а три верхние пусты.

Из рис. 2 видно, что увеличение сопряжения бензольного кольца с основной цепью вызывает уменьшение щели между валентной зоной 3 и зоной проводимости 4, которые при этом сами значительно упираются.

Авторы выражают признательность Е. И. Меркулову и А. В. Ваншикову за полезное обсуждение результатов работы.

Университет дружбы народов
им. Патриса Лумумбы
Москва

Поступило
24 XI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. М. Лифшиц, УФН, 83, 617 (1964). ² С. И. Кубарев, И. Д. Михайлов, Теоретич. и эксп. хим., 5, 646 (1969). ³ Органические полупроводники, «Наука», 1968.