

**ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР π -ЭЛЕКТРОНОВ В ДЛИННЫХ
ЦЕПЯХ СОПРЯЖЕННЫХ СВЯЗЕЙ***

Хао Бай-линь (郝柏林), Лю Дэ-шэнь (刘德森)
и Чень Ши-гань (陈式刚)

Резюме

В настоящей работе распространен метод ЛКАО-МО на бесконечно длинные периодические структуры, изучены электронные энергетические спектры некоторых идеальных макромолекул с системой сопряженных связей. Обращено внимание на тесную связь спектра со структурой и на широкую возможность химического синтеза.

I. Введение

В последнее время электропроводимость^[1-3], особые магнитные свойства^[6], а также сегнетоэлектричество^[7], обнаруженные в некоторых природных и синтетических полимерах, привлекли всеобщее внимание. Изучение электронных свойств этих высокомолекулярных соединений становится одной из новых проблем физики твердого тела. Экспериментальные данные, накопленные к настоящему моменту, еще малочисленны и неудовлетворительны в отношении полноты и точности, чтобы послужить основой для всестороннего теоретического анализа. Тем не менее нам представляется полезным рассмотрение электронных свойств, в частности, энергетического спектра этих соединений с помощью некоторых идеализированных моделей с тем, чтобы более или менее ориентироваться в дальнейшем направлении химического синтеза и экспериментального исследования указанных веществ.

Большинство полимеров с особыми электрическими и магнитными свойствами содержит систему сопряженных связей в своей главной цепи, у некоторых из них имеются гетероатомы или боковые цепи с достаточно развитой сопряженной системой (см. [8, 9]). Предпосылкой для синтеза подобных соединений было общепринятое представление теоретической органической химии относительно природы сопряженных двойных связей и строения ароматических соединений, а именно σ -электроны атомов углерода образуют скелет, на котором "свободно" движутся коллективизированные

* Данная статья была опубликована в «Acta Physica Sinica», том 17, стр. 289—303 (1961).

π -электроны сопряженной системы. Известные ранее низкомолекулярные органические полупроводники в своем большинстве содержат развитую систему сопряженных связей, что также стимулировало синтез больших сопряженных систем.

По-видимому, для многих полимеров с системой сопряженных связей можно считать установленными следующие экспериментальные факты: относительно высокую по сравнению с обычными полимерами-изоляторами электропроводность, зависящую от температуры экспоненциально; наличие того или иного типа сигналов электронного парамагнитного резонанса (немало соединений уже не является диамагнетиками); нерастворимость, неплавкость и теплостойкость; смещение порога поглощения света в область длинных волн (темный вплоть до черного цвета). Для того, чтобы объяснить многообразные опытные факты, необходимо должным образом рассмотреть макроскопическую систему из полимерных молекул с сопряженными связями в ее конденсированном состоянии. Эта сложная задача еще требует своего разрешения в тесном сотрудничестве экспериментаторов и теоретиков. Однако, с другой стороны, из-за сравнительно слабого межмолекулярного взаимодействия, каждая макромолекула системы в известной степени сохраняет свою "индивидуальность", так что целесообразно прежде всего изучить электронный энергетический спектр изолированной цепной молекулы, затем перейти к исследованию других физических свойств. Если рассматриваемая сопряженная цепь достаточно длинна, то можно считать ее бесконечной, что значительно упрощает выкладки.

В настоящей работе метод молекулярных орбит из линейных комбинаций атомных орбит (или сокращенно метод ЛКАО-МО) распространяется на бесконечно длинные периодические цепи, при котором полуэмпирическим путем получается в приближении Хюккеля электронный энергетический спектр ряда идеальных макромолекул. Примененный метод соответствует приближению сильной связи в электронной теории твердого тела. Полуэмпирический квантово-химический метод позволил простым образом учесть основную геометрическую структуру макромолекулы, поэтому наша работа одновременно представляет собой обобщение одномерного приближения сильной связи на случай многосвязной области.

II. Общее уравнение и приближение Хюккеля

В системе сопряженных связей π -электроны делокализованы. Узлы в распределении π -электронной плотности как раз находятся в плоскости молекулы, где локализованы σ -электроны. Исходя из этого, Хюккель в свое время предложил следующие три приближения^[10]:

1. Разделяя π -электроны от σ -электронов, только рассматривать движение первых по скелету, образованному последними. Это так называемое

π -электронное приближение.

2. Одноэлектронное приближение: не вводить явным образом никаких взаимодействий между электронами.

3. Учитывать только взаимодействие ближайших соседних атомов, а интегралами перекрытия между ближайшими соседями также пренебрегают.

Применение полуэмпирического метода ЛКАО-МО в приближении Хюккеля к низкомолекулярным объектам увенчалось значительными успехами. Нам кажется, что эти успехи объясняются главным образом тем, что вся "физика" уже заключена в эмпирических значениях энергетических параметров (кулоновских и резонансных интегралов), а выбором ближайших соседей правильно учтен основной фактор химического строения—геометрическое расположение атомов.

Для того, чтобы можно было при необходимости исследовать более общий случай, чем приближение Хюккеля, мы запишем сначала общее уравнение, к которому приводит метод ЛКАО-МО для периодической структуры. Рассмотрим периодическую цепь с периодом a и с s атомами в каждой элементарной ячейке. Она может быть многосвязной¹⁾. При условии периодичности МО может быть выражена с помощью линейных комбинаций АО $\varphi_{mj}(\mathbf{x})$ следующим образом:

$$\psi_k(\mathbf{x}) = \sum_m \sum_{j=1}^s C_{jk} \varphi_{mj}(\mathbf{x}) e^{ikma}. \quad (1)$$

Очевидно, это блоховская волна с волновым вектором k . Индекс m в формуле (1) означает номер ячейки, а j —номер и сорт атома в каждой ячейке. Для одного и того же атома можно взять нормированные волновые функции

$$\int \varphi_{mj}^*(\mathbf{x}) \varphi_{mj}(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = 1, \quad d\mathbf{x} = dx dy dz, \quad (2)$$

а для различных атомов они в общем не являются взаимно ортогональными. Атомные орбиты удовлетворяют условию периодичности

$$\varphi_{mj}(x + na, y, z) = \varphi_{m-n, j}(x, y, z), \quad (3)$$

где n —положительное или отрицательное целое число.

Гамильтониан системы имеет вид:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_i V_i, \quad (4)$$

1) Длинная цепь называется N -связной, если необходимо перерезать по меньшей мере в N местах, чтобы сделать ее состоящей из двух несвязанных между собой частей.

где V_i обозначает поле, созданное i -тым атомом. Учитывая (1)–(4), получим вариационным методом следующую систему уравнений для определения коэффициентов C_{ik}

$$\sum_j F_{ij} C_{jk} = 0 \quad (i, j = 1, 2, \dots s), \quad (5)$$

где F_{ij} —суть эрмитова матрица $F_{ij}^* = F_{ji}$:

$$F_{ij} = \epsilon_{ij} - E_k S_{ij} + \sum_{n \neq 0} e^{ink a} (B_{ij}^n - E_k S_{ij}^n), \quad (6)$$

$$\epsilon_{ij} = \begin{cases} \alpha_i & (\text{при } j = i) \\ \beta_{ij} & (\text{при } j \neq i). \end{cases}$$

В формуле (6) кулоновские и резонансные интегралы, а также интегралы перекрытия внутри одной и той же ячейки не зависят от m и соответственно равны

$$\alpha_i = \int \varphi_{mi}^*(\mathbf{x}) \hat{H} \varphi_{mi}(\mathbf{x}) d\mathbf{x}, \quad (7)$$

$$\beta_{ij} = \int \varphi_{mi}^*(\mathbf{x}) \hat{H} \varphi_{mj}(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (i \neq j), \quad (8)$$

$$S_{ij} = \int \varphi_{mi}^*(\mathbf{x}) \varphi_{mj}(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (i \neq j). \quad (9)$$

Соответствующие интегралы для различных ячеек зависят от расстояния между ними, т.е. от n :

$$B_{ij}^n = \int \varphi_{mi}^*(\mathbf{x}) \hat{H} \varphi_{m+nj}(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (n \neq 0),$$

$$S_{ij}^n = \int \varphi_{mi}^*(\mathbf{x}) \varphi_{m+nj}(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (n \neq 0).$$

Приближение Хюккеля учитывает только взаимодействие между ближайшими соседями, а также пренебрегает всеми интегралами перекрытия, т.е. полагает $S_{ij} = S_{ij}^n = 0$, из B_{ij}^n отличны от нуля некоторые интегралы с $n = \pm 1$, отвечающие химическим связям между ячейками и выражающиеся через β_{ij} . Кроме того, $\beta_{ij} = \beta_i \eta_{ij}$, где η_{ij} —оператор ближайших соседей:

$$\eta_{ij} = \begin{cases} 1 & (i, j \text{ суть ближайшие соседи}), \\ 0 & (\text{остальные случаи}). \end{cases}$$

Учет этих приближений упрощает матрицу (6):

$$F_{ij} = (x + \Delta_j) \delta_{ij} + b_{ij} \eta_{ij} \sum_n e^{ink a}. \quad (10)$$

В формуле (10) под знаком суммирования $n = 0$, если химическая связь $i - j$ находится в одной и той же ячейке, $n = +1$ или -1 , если атом j находится в следующей или предыдущей ячейке. Следовательно, всегда суммируются не более двух членов (см. рис. 1.). Для удобства

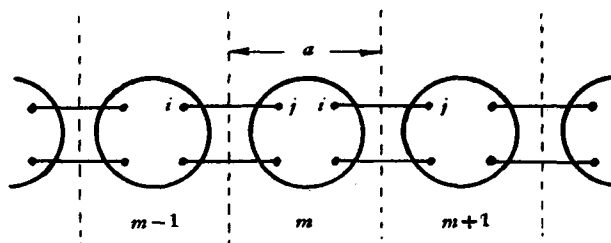


Рис. 1

рассмотрения органических макромолекул с немногими гетероатомами, мы ввели в (10) безразмерные величины в единицах резонансного интеграла для $C-C$ связи β_c (индекс k у переменных опущен):

$$x = \frac{\alpha_c - E_k}{\beta_c}, \quad \Delta_j = \frac{\alpha_j - \alpha_c}{\beta_c}, \quad b_{ij} = \frac{\beta_{ij}}{\beta_c}. \quad (11)$$

Требование того, чтобы система уравнений (5) имела нетривиальное решение, приводит к секулярному уравнению, определяющему энергетический спектр:

$$\left\| (x + \Delta_j)\delta_{ij} + b_{ij}\eta_{ij} \sum_n e^{in ka} \right\| = 0. \quad (12)$$

Из (12) видно, каким образом можно записать секулярное уравнение непосредственно по структурной формуле молекулы. Простые правила, представленные в следующей таблице, лишний раз иллюстрируют “геометрический” характер применяемого метода приближения.

Структурный элемент	Матричный элемент
Атом углерода $\cdot j$	$F_{jj} = x$
Гетероатом $\cdot j$	$F_{jj} = x + \Delta_j$
Химическая связь внутри ячейки $i \cdots j$	$b_{ij} = \begin{cases} 1, & (i, j \text{ суть атомы углерода}); \\ b_j, & (j \text{ суть гетероатом}); \\ b_{ij}, & (i, j \text{ оба гетероатомы}). \end{cases}$
Химическая связь между ячейками вперед $i \cdots j$	$b_{ij}e^{ika}$
назад $j \cdots i$	$b_{ij}e^{-ika}$

Фактически здесь введено еще одно приближение, часто употребляемое в квантовой химии, а именно: кулоновские и резонансные интегралы для атомов углерода и для связей $C-C$ в различных местах считаются одинаковыми ($\Delta_c = 0, b_c = 1$).

III. Обсуждение секулярного уравнения

Если число атомов s в ячейке невелико, то секулярное уравнение, выписанное по правилам, приведенным в конце предыдущего параграфа, также несложно. Выбрав эмпирические значения энергетических параметров и решив уравнение численным методом, в принципе можно получить весь спектр. Однако, как и в большинстве случаев полуэмпирических квантово-химических расчетов, качественные выводы обычно имеют большее значение. Поэтому в дальнейшем, когда будем иметь дело с конкретными сопряженными системами, внимание будет обращаться на общие характеристики энергетического спектра, а не на численный расчет каждой ветви спектра. Предварительное обсуждение свойств решения секулярного уравнения поможет нам ориентироваться потом в конкретных приложениях.

Следует иметь в виду, что принятая нами модель по существу является одномерной. Несмотря на возможность выбора трехмерных АО, удовлетворяющих некоторым трехмерным граничным условиям, вариационный метод сам по себе определяет только коэффициенты в линейной комбинации и не требует при этом дополнительных условий, зависящих от размерности пространства. Таким образом, как только выбраны энергетические параметры, остается лишь одномерная геометрическая модель. Известные общие теоремы, имеющие место для одномерных бесконечных цепочек, будут справедливы также для одномерных и односвязных макромолекул. Многосвязность внесет свои особенности, влияя главным образом на положение дна и потолка зоны и на перекрытие энергетических полос.

Как и в случае приближения сильной связи, наш расчет приводит к существованию энергетических зон. Для одномерной и односвязной сопряженной цепи экстремальные значения энергии достигаются только в точках, где $ka = 0, \pi$. Действительно, в этом случае вследствие наличия только одной химической связи между соседними ячейками, секулярное уравнение всегда может быть преобразовано в следующую форму ($j > i$):

$$\begin{vmatrix}
 x + \Delta_i & b_{ij}\gamma_k & \cdots & \cdots \\
 b_{ji}\gamma_k^* & x + \Delta_i & \cdots & \cdots \\
 b_{i,i-1} & 0 & \cdots & \cdots \\
 b_{i,i+1} & 0 & \cdots & \cdots \\
 0 & b_{j,i-1} & \cdots & \cdots \\
 0 & b_{j,i+1} & \cdots & \cdots \\
 \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\
 \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\
 0 & 0 & \cdots & \cdots
 \end{vmatrix} = 0. \quad (13)$$

В уравнении (13) выписаны лишь те ряды из двух первых столбцов, которые содержат k или отличны от нуля. Остальная часть определителя не зависит от k . Если $j - i \leq 2$, то отличных от нуля элементов в написанных столбцах будет еще меньше. γ_k в этой формуле означает e^{ika} или $1 + e^{ika}$, а γ_k^* — комплексно-сопряженную величину. Замечая, что секулярное уравнение (13) является алгебраическим уравнением с вещественными коэффициентами для переменной x , и разворачивая определитель по первым двум столбцам на основании теоремы Лапласа, получим:

$$\cos ka \cdot B(x) + A(x) = 0, \quad (14)$$

где $A(x)$ и $B(x)$ — полиномы от x . Дифференцируя (14) по k и полагая $\frac{dx}{dk} = 0$, получим необходимое условие для появления экстремумов в энергетическом спектре

$$\sin ka \cdot B(x) = 0, \quad (15)$$

т.е. экстремумы могут появиться только в точках $ka = 0, \pm \pi$. Уравнение же $B(x) = 0$ не зависит от k и не определяет экстремальных значений энергии.

Подобным образом нетрудно показать, что одномерная N -связная сопряженная цепочка в открытом интервале $(0, \pi)$ не может иметь больше чем $N - 1$ экстремумов энергии. Многосвязность представляет собой необходимое, а не достаточное условие для появления экстремумов. Достаточное условие зависит от конкретной структуры и не поддается формулировке в общем виде.

Аналогично сказанному, в одномерном и односвязном случае энергетические зоны, соответствующие различным ветвям спектра, перекрываться не могут, в крайней мере они лишь могут касаться друг друга. В случае же многосвязности и эта теорема не имеет места, так что необходимо провести конкретный анализ для каждой структуры.

Таким образом, при изучении односвязной сопряженной системы достаточно найти решение секулярного уравнения в точках $ka = 0, \pi$, чтобы разобраться в общем поведении спектра. Для многосвязной сопряженной цепочки необходимо дополнительно выяснить, будут ли экстремумы энергии внутри интервала $(0, \pi)$.

Электронный энергетический спектр макромолекулы в целом должен иметь какое-то отношение к спектрам входящих в главную или боковую цепь атомных группировок, взятых как изолированные молекулы. Из общего вида секулярного уравнения (13) явствует, что, будучи развернутым в уравнение n -ой степени относительно x , оно содержит k в коэффициентах при членах не выше x^{n-2} . Это означает, что если определенным группиров-

кам присущи энергетические уровни, сравнительно высокие по абсолютной величине $|x|$, то, входя в состав сопряженной системы, эти уровни только слегка меняют свое положение и превращаются в узкие полосы. Если некоторые из первоначальных уровней вырождены, то часть из них изменится под влиянием цепи сопряжения, а другая часть, возможно, превратится в принятом нами приближении непосредственно в изолированные уровни с бесконечно большой плотностью состояний в спектре длинной цепи. Вдоль этой ветви спектра производная $\frac{dx}{dk}$, естественно, равняется нулю. В этом случае второго типа решение уравнения (15) $B(x) = 0$ приобрело бы физический смысл. Мы увидим в дальнейшем конкретные примеры при изучении спектра полифениленов и полифенилацетиленов.

Как и в любом одноэлектронном приближении, мы, получив энергетический спектр, будем расставлять электроны по принципу Паули. Для описания характера заполнения зоны в этой работе будем применять выражения "спектр металлического типа", "спектр типа полупроводника" и т.д. Сознвая неясность связи подобных характеристик с "полупроводимостью", проявляемой макроскопическим полимером, мы надеемся, что эти термины не приведут к недоразумению.

Отметим, кстати, что если элементарная ячейка содержит нечетное число атомов и цепочка односвязна, то полученный спектр непременно относится к "металлическому" типу, так что будем уделять меньше внимание спектрам этого типа.

В следующем параграфе применим изложенный выше метод к изучению энергетического спектра π -электронов ряда идеальных ценных молекул с системой сопряженных связей.

IV. Электронный энергетический спектр длинных цепей сопряженных связей

В этом параграфе изучим сначала два простейших примера—полинитриловую и полиметиновую цепи; затем вычислим спектр некоторых сопряженных цепей, связанных с полиакрилонитрилом, они предоставят нам также примеры многосвязной цепочки; наконец, с целью выяснения связи спектра со структурой исследуем несколько подробнее полифенилены и полифенилацетилены.

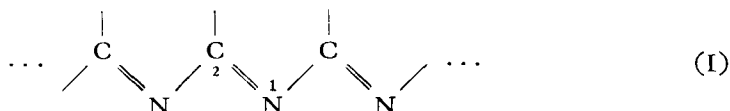
1. Полинитриловая и полиметиновая цепи¹⁾

Секулярное уравнение

1) Одномерные цепочки, по существу сходные с полинитриловой и полиметиновой цепями, уже были исследованы ранее с другой точки зрения с помощью метода МО^[11]. Для бесконечно длинных цепей предлагаемый нами метод значительно проще.

$$\begin{vmatrix} x & b_N \gamma_k \\ b_N \gamma_k^* & x + \Delta_N \end{vmatrix} = 0$$

для полинитриловой цепи



(цифрами в структурной формуле обозначен порядок атомов в одной ячейке) имеет решение

$$x = \frac{1}{2} (-\Delta_N \pm \sqrt{\Delta_N^2 + 4b_N^2 |\gamma_k|^2}), \quad (16)$$

где $\gamma_k = 1 + e^{ika}$. Зоны, соответствующие двум ветвям спектра, разделены энергетической щелью. Если взять полуэмпирические значения резонансных интегралов из [12] и принять $\Delta_N = 0,5$, как это обычно делается в приближении Паулинга-Уйланда (эти значения получены из спектральных данных для молекул бензола и пиридина. В настоящей работе будем применять их при всех численных оценках. Они, вообще говоря, применимы к длинным сопряженным цепям весьма условно.), то ширина энергетической щели равна $\Delta E = -\Delta_N \beta_c \approx 1,2$ эв. Так как в каждой ячейке имеется два π -электрона, нижняя зона заполнена полностью, а верхняя — свободна. Это может быть названо спектром типа “полупроводника”.

Полиметин имеет следующую структурную формулу:



Путь получения такого полимера уже указывался в литературе [13]. В идеальном случае его спектр можно получить из формулы (16), полагая $\Delta_N = 0$. Однако при этом необходимо учесть изменение периодичности цепи, оставляющее один атом в каждой ячейке. Поэтому достаточно сохранить одну ветвь спектра,

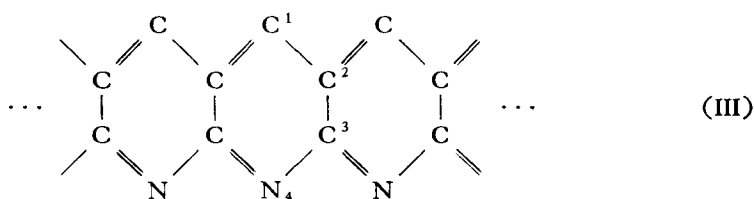
$$x = -2 \cos ka. \quad (17)$$

Знак минус в формуле легче усмотреть из секулярного уравнения $x + e^{ika} + e^{-ika} = 0$. Эта зона заполняется до половины и относится к “металлическому” типу.

Полинитриловая и полиметиновая цепи обычно являются составной частью более сложных систем сопряженных связей.

2. Связанные с полиакрилонитрилом длинные сопряженные цепи

В химической литературе имеется мнение, согласно которому полиакрилонитрил в процессе термической обработки, подвергаясь дегидрированию и циклизации, приобретает следующую структуру ("полипиридин"):



Следуя этому пути, советские ученые^[1] получили полимерный материал, который считается обладающим "полупроводимостью". Для нас же структура (III) является типичным представителем одномерных многосвязных цепей. Поэтому рассмотрим ее спектр более детально.

Напишем секулярное уравнение по правилам, сформулированным в конце второго параграфа:

$$\begin{vmatrix} x & \gamma_k^* & 0 & 0 \\ \gamma_k & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & b_N \gamma_k \\ 0 & 0 & b_N \gamma_k^* & x + \Delta_N \end{vmatrix} = 0, \quad (18)$$

где γ_k имеет прежний смысл. Развернув его, получим:

$$x^4 + \Delta_N x^3 - [1 + (1 + b_N^2) |\gamma_k|^2] x^2 - (1 + |\gamma_k|^2) \Delta_N x + b_N^2 |\gamma_k|^4 = 0. \quad (19)$$

Дифференцируя (19) по k и полагая $\frac{dx}{dk} = 0$, получим:

$$\sin ka [(1 + b_N^2) x^2 + \Delta_N x - 2b_N^2 |\gamma_k|^2] = 0. \quad (20)$$

Уравнения (19) и (20) представляют собой систему уравнений, определяющую положение и величину всех экстремумов энергии. В точке $ka = \pi$ уравнение (19) имеет точное решение

$$x = 1; 0; -1; -\Delta_N. \quad (21)$$

В точке $ka = 0$ можно подставить численные значения энергетических параметров и решить его методом Цин Цзю-шау — Горнера, что приводит к

$$x = 2,84; 1,38; -1,76; -2,69. \quad (22)$$

Уравнение (20) еще определяет некоторые экстремумы, появившиеся из-за многосвязности. Решая совместно с (19) и воспользуясь малый пара-

метр $|b_N - 1| \ll 1$, легко показать, что только у одной из ветвей спектра появляется максимум, положение и величина которого определяются следующими условиями:

$$\left. \begin{aligned} (ka)_{\max.} &= \pi - \frac{\Delta_N}{4 + \Delta_N^2} \sqrt{8 - 2\Delta_N^2} \approx 0,90\pi, \\ x_{\max.} &= -\frac{\Delta_N}{4 + \Delta_N^2} \approx -0,47. \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

На рис. 2. по девяти точкам (21)—(23) схематически построен электронный энергетический спектр структуры (III). Это спектр типа “полупроводника”. Вершина “валентной зоны” не находится на краю зоны Бриллюэна, а ширина энергетической щели составляет $\Delta E = |x_{\max.}\beta_c| = 1,12$ эв.

Если заменить атомы азота в структуре (III) атомами углерода, т.е. стремиться $\Delta_N \rightarrow 0$, $b_N \rightarrow 1$, то потолок “валентной зоны” будет приближаться к дну “зоны проводимости” по кривой, определяемой (23). В результате получим спектр полиацена

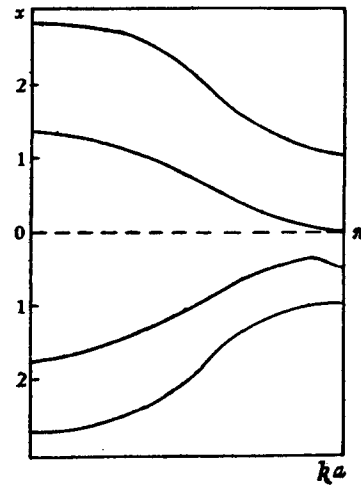
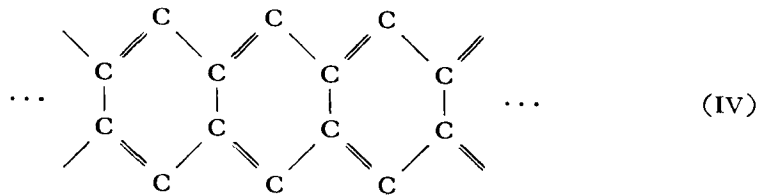


Рис. 2. Электронный энергетический спектр «полиацетидина».



(В литературе [3] указывается один из возможных путей приготовления такого полимера). Секулярное уравнение для полиацена обладает аналитическим решением

$$x = \pm \frac{1}{2} (1 \pm \sqrt{1 + 4|\gamma_k|^2}). \quad (24)$$

Схема четырех ветвей спектра, построенная по (24), напоминает рис. 2. с тем отличием, что максимум энергии внутри зоны Бриллюэна и энергетическая щель исчезают, так что спектр становится “металлическим”.

Модель свободных электронов^[14] очень наглядно отражает “металличность” полиацена. Мы провели прямой расчет его спектр на основе этой модели и получили вполне аналогичные в качественном отношении результаты.

В отличие от полинитриловой цепи предельный переход $\Delta_N \rightarrow 0$ в рассматриваемом случае не изменяет периодичности цепи. Поэтому и общий характер спектра меняется незначительно. Полученный спектр в смысле заполнения соответствует “полупроводнику” с энергетической щелью, равной нулю, а не “металлу”.

Целесообразно еще выяснить, до какой степени верны эти выводы относительно типа спектра, привлекая для этого некоторые соображения симметрии. Идеальные полиацен и “полипиридин” принадлежат различным точечным группам. Первый относится к группе C_{2h} , которая содержит три плоскости симметрии и оси второго порядка; последний же относится к группе C_{2h} , содержащей две плоскости симметрии и одну ось второго порядка. В методе ЛКАО гамильтониан системы может быть выражен в виде:

$$\mathbf{H} = \begin{vmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} & H_{14} \\ H_{12}^* & H_{22} & H_{23} & H_{24} \\ H_{13}^* & H_{23}^* & H_{33} & H_{34} \\ H_{14}^* & H_{24}^* & H_{34}^* & H_{44} \end{vmatrix},$$

где

$$H_{ij} = \int \varphi_{0,i}^* \hat{H} \sum_m \varphi_{m,j} e^{imka} d\mathbf{x}. \quad (25)$$

В интересующей нас точке $ka = \pi$ из (25) видно, что матричные элементы H_{12} , H_{13} , H_{43} и H_{42} меняют знак при отражении в плоскость yz (рис.

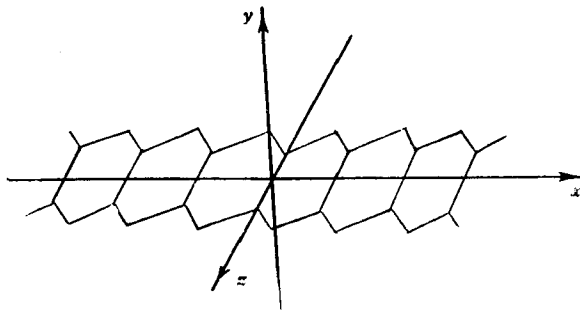


Рис. 3

3.), а гамильтониан при такой операции симметрии меняться не может.

Отсюда получим для обеих структур:

$$H_{12} = H_{13} = H_{43} = H_{42} = 0.$$

К тому же полиацен обладает еще симметрией по отношению к отражению в плоскость xy , следовательно, имеем:

$$\begin{aligned} H_{33} &= H_{22}, & H_{44} &= H_{11}, \\ H_{12} &= H_{43}, & H_{13} &= H_{42}, \\ H_{23} &= H_{32}, & H_{14} &= H_{41}. \end{aligned} \quad (26)$$

Поэтому в точке $ka = \pi$ его гамильтониан упрощается

$$\mathbf{H}(ka = \pi) = \begin{vmatrix} H_{11} & 0 & 0 & H_{14} \\ 0 & H_{22} & H_{23} & 0 \\ 0 & H_{23} & H_{22} & 0 \\ H_{14} & 0 & 0 & H_{11} \end{vmatrix}. \quad (27)$$

Диагонализация матрицы (27) дает собственные значения

$$E = H_{11} \pm H_{14}; \quad H_{22} \pm H_{23}. \quad (28)$$

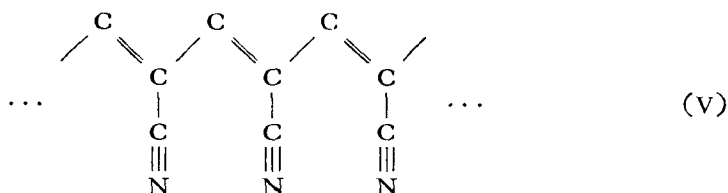
Очевидно, лишь пренебрежение H_{14} или H_{23} приводит к “металлическому” решению. H_{23} порядка β_c , и им нельзя пренебречь. H_{14} также не равняется в точности нулю. Он определяется степенью перекрытия волновых функций атомов углерода в положениях 1 и 4. И экспериментальное сведение по изучению дифракции рентгеновских лучей, и непосредственная теоретическая оценка подсказывают, что этот матричный элемент в действительности мал. Таким образом, энергетический спектр полиацена относится к “металлическому” типу с точностью до $H_{14} = 0$.

“Полипиридин” не обладает зеркальной симметрией относительно плоскости xy . Следовательно, формулы (26) не имеют места. В этом случае даже при $H_{14} = 0$ все же получим четыре различных корня:

$$\begin{aligned} E_1 &= H_{11}, \\ E_{2,3} &= \frac{1}{2} [H_{22} + H_{33} \pm \sqrt{(H_{22} - H_{33})^2 + 4|H_{23}|^2}], \\ E_4 &= H_{44}. \end{aligned}$$

что соответствует “полупроводниковому” решению.

Рассмотрим еще продукт дегидрирования полиакрилонитрила без циклизации, т.е. идеальный полиацетиленнитрил



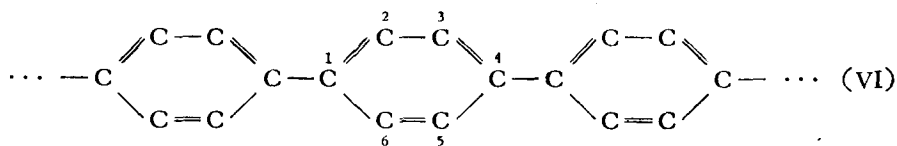
Если считать $C \equiv N$, состоящей из двух одинаковых π связей, то достаточно в 3-ем и 4-ом рядах секулярного определителя (18) заменить $e^{\pm ika}$ на действительное число 1, другим словом, достаточно написать $4b_N^2$ в уравнении (19) везде, где стояло $b_N^2 |\gamma_k|^2$. Конечно, и численное значение b_N должно быть в принципе несколько изменено. Вследствие того, что молекула стала односвязной, перекрытие зон и экстремум внутри интервала $(0, \pi)$, показанные на рис. 2., отсутствуют. Два наименьшие по абсолютной величине решения секулярного уравнения в точке $ka = \pi$ суть

$$\left. \begin{aligned} x &= 0, \\ x &\approx -\frac{\Delta_N}{1 + 4b_N^2} \approx -0,088. \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

Они определяют ширину энергетической щели $\Delta E \approx 0,21$ эв.

3. Длинные сопряженные цепи типа полифенилена

Мы на примере полифенилена



изучим системы с бензольными ядрами в главной цепи сопряжения. Его секулярное уравнение имеет вид:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & e^{-ika} & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ e^{ika} & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0.$$

Развертывание приводит к ($z = x^2$):

$$(z - 1)[z^2 - 6z + (9 - 2|\gamma_k|^2)] = 0.$$

Решение $z = 1$ соответствует двум вырожденным уровням в изолированной молекуле бензола. Остальные 4 уровня уширяются в зоны

$$x = \pm \sqrt{3 \pm 2\sqrt{2} \cos \frac{ka}{2}}. \quad (30)$$

Две средние зоны не касаются, и создается энергетическая щель шириной $\Delta E = 0,82$, $\beta_c = 1,96$ эв. (рис. 4). Щель находится в центре зоны Бриллюэна ($ka = 0$). Если появление спектра типа "полупроводника" в предыдущих примерах объясняется влиянием гетероатомов, то наличие энергетической щели в спектре полифенилена следует понимать как результат того, что влияние сопряженной цепи на первоначальные бензольные уровни оказалось недостаточным, чтобы превратить последние в широкие, соприкасающиеся друг с другом, зоны. Отсюда можно ожидать, что чем больше будет "удельный вес" небензольной сопряженной части в ячейке, тем уже будет энергетическая щель. В действительности это и наблюдается. Рассмотрим сопряженную цепь

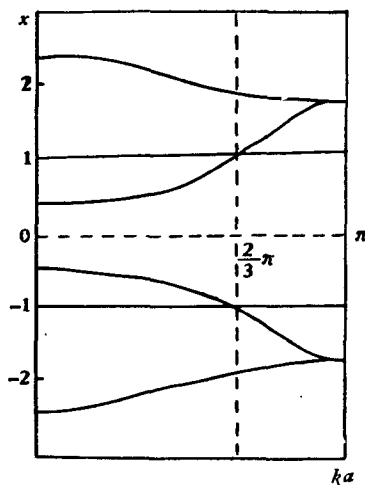
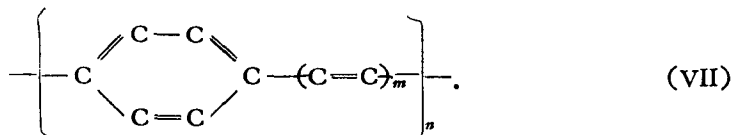


Рис. 4. Электронный энергетический спектр полифенилена



Ее секулярное уравнение представляет собой определитель порядка $2m + 6$, который легко разворачивается по теореме Лапласа:

$$(x^2 - 1)[(x^2 - 5)(x^2 - 2)C_{2m}(x) - (x^2 - 5)C_{2m-2}(x) - 4 \cos ka] = 0 \quad (m \geq 1). \quad (31)$$

(В формуле (31) введены полиномы Гегенбауера $C_n(x)$, определение которого дается в приложении данной статьи). Нас интересуют только наименьшие по абсолютной величине решения уравнения (31), так как именно они определяют ширину энергетической щели. Кроме того, в уравнении (31) $\cos ka$ присутствует лишь у квадратичного члена, поэтому как раз эти малые корни и подвергаются более заметному возмущению со стороны периодической цепи. Следовательно, можно приближенно найти их, сохраняя в (31) члены не выше x^2 . Воспользуя первые два члена полинома

$$C_{2m}(x) = (-1)^m \left[1 - \frac{m(m+1)}{2} x^2 + \dots \right],$$

получим:

$$x^2 = \frac{10 - (-1)^m 8 \cos ka}{5m^2 + 15m + 12}. \quad (32)$$

Из формулы (32) видно, что для четного m дно “зоны проводимости” и потолок “валентной зоны” находятся в центре зоны Бриллюэна, а для нечетного m — на краю зоны. Ширина энергетической щели дается формулой

$$\Delta E = 2 \left(\frac{2}{5m^2 + 15m + 12} \right)^{1/2} |\beta_c|. \quad (33)$$

Для первых нескольких m численные значения ширины щели суть:

$$m = 0 \quad \Delta E = 1,96 \text{ эВ};$$

$$m = 1 \quad \Delta E = 1,10 \text{ эВ};$$

$$m = 2 \quad \Delta E = 0,86 \text{ эВ};$$

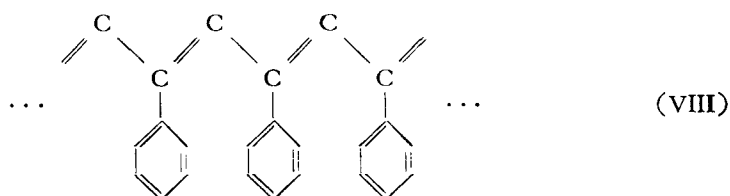
$$m = 3 \quad \Delta E = 0,67 \text{ эВ}.$$

(В уравнении (31) во избежание специального определения полинома Гегенбауера с отрицательным индексом мы ввели ограничение $m \geq 1$; уравнение же (33), полученное с помощью явного выражения для $C_n(x)$, пригодно уже для $m \geq 0$). Когда m стремится к бесконечности, энергетическая щель исчезает, а для ограниченного m всегда имеется конечная щель. Физический смысл этого результата лучше всего разъяснить с другой точки зрения. Когда m достаточно велико, мы фактически имеем дело с полиметиновой цепью (II) с незначительной добавкой бензольных колец. Бензольные кольца играют роль “примеси”, возмущают первоначальный “металлический” спектр (17) и приводят к появлению щели в последнем. В этом смысле роль бензольных колец ничем не отличается от роли гетероатомов.

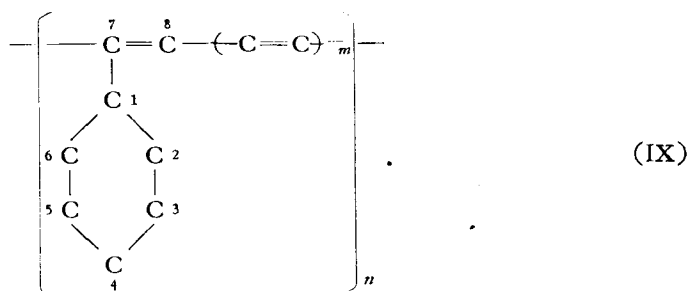
Конечная энергетическая щель влечет за собой то следствие, что смещение длиноволновой границы электронного спектра поглощения этих соединений с ростом степени полимеризации стремится к определенному пределу. Этот вывод находится в согласии с экспериментальными данными для ряда низкомолекулярных соединений типа (VII): смещение длиноволновой границы поглощения у дифенилполиена^[15] и полифенилена^[16] имеет сходящийся характер, а образцы полифенилена, состоящего в среднем из 34 бензольных колец, не чернеют, а окрашиваются в коричневый цвет^[17].

4. Длинные сопряженные цепи типа полифенилацетилена

Было проделано много попыток синтезировать полимеры типа полифенилацетилена^[5,9]. Однако, по-видимому, еще не были получены регулярные цепи достаточной длины. В полифенилацетиле



мы видим представитель соединений, имеющих ароматические кольца в боковых цепях сопряжения. Секулярное уравнение запишем для более общей структуры



В соответствие с правилами, указанными в параграфе 2, оно имеет вид:

$B_6(x)$	1			$= 0.$	(34)
1	x	1	e^{-ika}		
	1	$C_{2m}(x)$	1		
	e^{ika}	1	x		

В уравнении (34) все элементы, не выписанные явно, равны нулям, а определение полинома $B_n(x)$ приводится в приложении. Раскладывая определитель по минорам порядка $2m + 2$ согласно теореме Лапласа, приходим к алгебраическому уравнению