

О ВЛИЯНИИ КОНЦЕВЫХ АТОМОВ НА ЗОННУЮ СТРУКТУРУ ПОЛИМЕРНЫХ КРИСТАЛЛОВ С СОПРЯЖЕННОЙ СВЯЗЬЮ

И. Д. Михайлов, А. П. Колесников

Методом, изложенным в работах [1, 2], в хюккелевском приближении получено уравнение, определяющее зонный спектр $\omega = \omega(k)$ одномерной бесконечной цепочки вида

$$\frac{\alpha \alpha + p \alpha + p \alpha}{-A=B} \dots \frac{B=A-A=A-B}{\beta_3 \underbrace{\beta_2 \beta_1}_{2l}} \dots \frac{B=A-A=A-B}{\beta_3 \underbrace{\beta_2 \beta_1}_{2l}} \dots \frac{B=A-A=A-B}{\beta_3 \underbrace{\beta_2 \beta_1}_{2l}} \dots (1)$$

где α и $\alpha + p$ — кулоновские интегралы соответственно внутри области полисопряжения и на ее границе, $2l$ — размер этой области, β_1 и β_2 — резонансные интегралы внутри области полисопряжения (предполагается альтернирование связей), а β_3 — соответствующее значение между этими областями ($\beta_3 < \beta_1, \beta_2$)

$$U_l(z) - \delta(\gamma^2 - 1)U_{l-1}(z) - \gamma^2 U_{l-2}(z) - \\ - \left[4p \frac{\omega - \alpha}{2\beta_1\beta_2} - \frac{p^2}{\beta_1\beta_2} \right] U_{l-1}(z) + \frac{p^2}{\beta_1^2} U_{l-2}(z) = 2\gamma \cos kl \quad (2)$$

$$-\frac{\pi}{l} < k < \frac{\pi}{l},$$

$$\text{где } \gamma = \frac{\beta_3}{\beta_1}; \quad \delta = \frac{\beta_1}{\beta_2}; \quad z = \frac{(\omega - \alpha)^2 - \beta_1^2 - \beta_2^2}{2\beta_1\beta_2}; \quad \text{а } U_l(z) -$$

— полином Чебышева II порядка

$$U_l(z) = \frac{\sin[(l+1)\arccos z]}{\sin(\arccos z)}. \quad (3)$$

Цепочка типа (1) моделирует одномерный полимерный кристалл с сопряженной связью с регулярно расположенными разрывами в цепи сопряжения. Выбор соответствующих значений параметров обусловлен следующими причинами. Альтернирование резонансных интегралов внутри области полисопряжения (β_1 и β_2) необходимо для объяснения полупроводникового характера проводимости полимеров [3]. Различие же в значениях кулоновских интегралов на границе и внутри этой области обусловлено, с одной стороны, разным молекулярным окружением, а с другой — тем, что концевые группы во многих полимерных молекулах отличаются от внутренних.

«Разрывы» в цепи сопряжения возникают как из-за внутримолекулярных дефектов, так и из-за переходов электронов с одной молекулы на другую, при этом $\beta_3 \ll \beta_1$.

Рассмотрим решение уравнения (2) для некоторых частных случаев.

1. Бесконечная идеальная цепочка. В этом случае в уравнении (2) следует положить $\gamma = 1$ ($\beta_3 = \beta_1$) и $p = 0$. Решение уравнения (2) дает тогда двухзонный спектр со щелью

$$\omega_1 = \alpha - \sqrt{\beta_1^2 + \beta_2^2 + 2\beta_1\beta_2 \cos 2k}$$

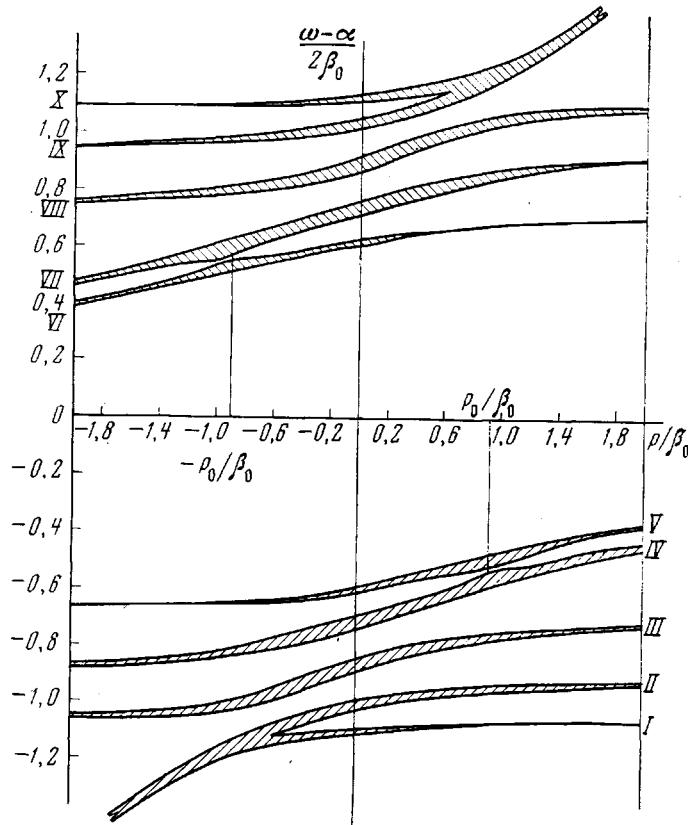
$$\omega_{II} = \alpha + \sqrt{\beta_1^2 + \beta_2^2 + 2\beta_1\beta_2 \cos 2k} \quad (4)$$

$$-\frac{\pi}{2} < k < \frac{\pi}{2}$$

2. Система невзаимодействующих молекул описывается уравнением (2), если в нем положить $\gamma = 0$. В этом случае оно принимает вид

$$U_l(z) + \delta U_{l-1}(z) - \left[4p \frac{\omega - a}{2\beta_1\beta_2} - \frac{p^2}{\beta_1\beta_2} \right] U_{l-1}(z) + \frac{p^2}{\beta_1^2} U_{l-2}(z) = 0 \quad (5)$$

и имеет $2l$ дискретных решений. При больших l ($l \gg 1$) $l-2$ решения сгруппированы в пределах зоны I, $l-2$ решения в зоне II, и по два решения (концевые или «поверхностные» уровни) отщепляются от каждой из



Зависимость структуры зон цепочки (I) от p для $l = 5$;
 $\delta = 0,5$; $\gamma = 0,25$; $\beta_0 = \gamma\beta_1\beta_2$

I—IV — валентные зоны, VI—X — зоны проводимости

этих зон вверх ($p > 0$) или вниз ($p < 0$). Энергии этих концевых уровней определяются соотношением

$$\omega = \omega_{1,2} \pm (\omega_{1,2} - a) \left(\frac{p}{\beta_1} + \frac{\beta_1}{p} \right) \left(\frac{\omega_{1,2} - a - p}{\beta_2} \right)^l \quad (6)$$

$$\omega_{1,2} = a + \frac{p^2 + \beta_1^2 \pm \sqrt{(p^2 - \beta_1^2)^2 + 4p^2\beta_1^2}}{2p} \quad (7)$$

Поскольку концевые уровни вне зон возникают только при $|p| > \beta_1$, то $(\omega_{1,2} - a - p)/\beta_2 < 1$ и величина расщепления этого уровня быстро убывает с ростом длины цепочки. Формулы (6), (7) позволяют по распределению интенсивностей в линии, соответствующей поверхностиному уровню, определять распределение по длинам полимерных цепочек.

3. Слабо взаимодействующие цепочки ($\beta_3 \ll \beta_1$). В этом случае каждый из $2l$ дискретных уровней, определяемых уравнением (5), расщепляется

в узкие зоны, причем ширина самой широкой из них порядка β_3/l , а самой узкой β_3/l^3 . По мере увеличения резонансного интеграла β_3 все эти узкие зоны начинают уширяться, и при $\beta_3 = \beta_1 (\gamma = 1)$ сливаются в две широкие зоны I и II.

4. Влияние концевых атомов в произвольном случае слабо взаимодействующих цепочек ($\beta_3 \ll \beta_1$) сводится к повышению локализации волновых функций по мере увеличения $|p|$, а в связи с этим — к резкому сужению зон. Причем в пределе $p \rightarrow \infty$ каждая из $2l$ зон вырождается в локальный уровень. Эти результаты непосредственно следуют из численного решения уравнения (2). В качестве примера на рисунке приведена зависимость положения и ширин всех десяти зон ($l = 5$) от величины p , полученная с помощью решения уравнения (2) со значениями параметров $\gamma = 0,25$ и $\delta = 0,5$.

Из рисунка видно, что при некотором оптимальном значении p ($|p| = p_0$) ширины валентной зоны V и зоны проводимости VI достигают наибольшего значения. Дальнейшее увеличение p приводит уже к резкому уменьшению ширин зон. Однако общий характер зонной структуры слабо зависит от величины p и, как показывает анализ численных решений уравнения (2), при других значениях l общие закономерности, приведенные на рисунке, сохраняются, но значение $|p| = p_0$ быстро уменьшается с ростом l .

Выводы

1. В хюккелевском приближении получено общее уравнение для электронного спектра полимерного кристалла, состоящего из линейных молекул с альтернирующими связями произвольной длины $2l$ и с произвольными концевыми атомами.

2. Показано, что при отсутствии взаимодействия между молекулами спектр представляется в виде двух групп одноэлектронных состояний по $l - 2$ уровня в каждом. Наличие концевых атомов, отличных от внутренних, приводит к отщеплению от каждой группы двух уровней. Получены аналитические выражения для энергии этих концевых уровней.

3. Взаимодействие между молекулами приводит к расщеплению одноэлектронных состояний в узкие зоны, ширины которых определяются величиной межмолекулярного резонансного интеграла β_3 и лежат в пределах от β_3/l^3 до β_3/l .

4. Ширины всех зон при увеличении разности кулоновских интегралов концевых и внутренних атомов сначала растут, а затем при переходе через некоторое критическое значение быстро уменьшаются.

Университет дружбы народов
им. Патриса Лумумбы

Поступила в редакцию
7 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Кубарев, И. Д. Михайлов, Физ. мет. и металловед., 27, 29, 1969.
2. С. И. Кубарев, И. Д. Михайлов, Ж. теор. и экспер. химии, 5, 646, 1969.
3. Органические полупроводники, изд-во «Наука», 1968, стр. 443.