

В.Л. Гинейтите, А.-А.А. Бисс

ИЗУЧЕНИЕ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ СПЕКТРОВ ОДНОЭЛЕКТРОННЫХ ЭНЕРГИЙ НАСЫЩЕННЫХ СИСТЕМ

Выведены независящие от конформаций регулярные части матриц гамильтонианов H -алканов σ -электронной подсистемы полиномов. Получены аналитические выражения для соответствующих секущих полиномов, из анализа которых найдены границы зон спектров одноэлектронных энергий, установлено отсутствие локальных состояний и получены формулы для функций плотности уровней изучаемых систем. Проведено сравнение результатов с фотовакуумными спектрами H -алканов.

I. Введение и постановка задачи

Спектр одноэлектронных энергий молекулы является одной из основных ее квантовомеханических характеристик. Он непосредственно связан с измеряемыми потенциалами ионизации [1], а также определяет многие другие свойства молекулы, напр., ее способность к переносу электрона или электронного возбуждения [2]. В связи с тем, что для интерпретации и прогнозирования экспериментальных результатов важно знать не только характеристики отдельной молекулы, но и закономерности их изменения в рядах, целью настоящей работы является изучение зависимости спектров одноэлектронных энергий насыщенных систем от их структуры.

Для нахождения указанных закономерностей в имеющем ряд преимуществ аналитическом виде обычно прибегают к использованию модельных эффективных гамильтонианов изучаемых систем. Напр., в случае сопряженных углеродов эту роль играют гамильтонианы пропорционально матрицам смежности их графов [3]. Задача построения достаточно простых матриц, моделирующих изменение структуры насыщенных систем в рядах более сложна. Данные системы, с одной

стороны, обладают структурной регулярностью, заключающейся, в частности в тетраэдрическом ближайшем окружении всех атомов углерода. С другой стороны, насыщенная молекула может находиться в различных конформациях, которым соответствуют различные, достаточно сложные матрицы гамильтониана. В связи с этим, на первом этапе решения поставленной задачи целесообразно выделить независящие от конформации регулярные части гамильтонианов, изучение спектров которых может осуществляться с привлечением понятий теории спектров периодических систем (таких как границы и число зон, локальные состояния, функция плотности уровней), а на втором этапе оценить степень влияния остальных членов.

Выделение регулярных частей гамильтонианов алканов удобно осуществлять в базисе орбиталей связей (ОС), т.е. линейных комбинаций пар направленных друг к другу sp^3 -гибридных АО. В этом базисе при изучении спектра занятых МО можно ограничиться подпространством связывающих ОС [4,5]. Тогда независящая от торсionных углов часть гамильтониана содержит один тип недиагональных элементов, а именно элементы между ОС геминальных связей. Если пренебречь небольшими различиями в их значениях для пар C-C и C-H связей ($< 1\%$ [4]), а также различиями в диагональных элементах ($< 4\%$ [4]) и выбрать усредненную величину указанных недиагональных элементов в качестве энергетической единицы, искомая регулярная часть гамильтонианов n -алканов ($C_n H_{2n+2}$) будет иметь вид

$$H = \begin{array}{c|c} \begin{matrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 \end{matrix} & 0 \\ \hline \begin{matrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{matrix} & \dots \\ \hline \begin{matrix} 0 & & & & & & \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{matrix} & \end{array} \quad (I)$$

Диагональные элементы H_{ii} для удобства также выбраны равными 1. Нумерация ОС и соответствующий матрице (I) граф представлены на

рис. Iа. Видно, что каждому из N некулевых "специальных" блоков размерности 4 в графе соответствует полный подграф из 4-ех вершин. Аналогичные матрицы для другой масштабной цепочки - σ -электронной подсистемы полисомов ($C_N H_{N+2}$) в базисе СС, состоящем из сумм sp^2 -гибридных АО, содержат блоки из единиц размерности 3 (рис. I8).

Для сравнительного изучения спектров обеих цепочек целесообразно объединить данные задачи в одну. Для этого заметим, что графы I_a и I_b могут рассматриваться как отдельные представители класса графов, состоящих из цепочки одинаковых полных подграфов G_1, G_2, \dots, G_N , каждая соседняя пара которых (G_j, G_{j+1}) имеет некоторое число (L) общих вершин. Если число "собственных" вершин подграфов G_2, G_3, \dots, G_{N-1} обозначить через M , то число таких вершин у подграфов G_1 и G_N равно $M+L$, а обобщенная матрица смежности имеет вид

Подграфам G_j в матрице (2) соответствует заполнение единицами блоки размерности $M+2h$. На рис. I б символически изображен обобщенный граф, отвечающий матрице (2). Кружочки здесь соответствуют подграфам G_j , а зоны с указанными в них числом вершин — наборам одинаковых строк (столбцов) матрицы (2). Очевидно, что в пределах каждой зоны вершины эквивалентны и такие образуют полные подграфы. Введенные параметры могут принимать сле-

дущие значения $M = 0, 1, 2, \dots$; $l, N = 1, 2, 3, \dots$, а графы Ia и Ib соответствуют случаям $M = 2$, $l = I(a)$ и $M = l = I(b)$.

Для изучения зависимости спектров матриц H_{MWN} от параметров M , l и N , характеризующих структуру цепочек, найдем аналитические выражения для соответствующих секулярных полиномов $\tilde{P}_{MWN}(\mu)$ (раздел II).

II. Выражения для секулярных полиномов

В матрице (2) имеется $2N-1$ различных строк (столбцов), которые линейно независимы. Поэтому ранг матрицы (2) равен $2N-1$, а ее секулярный полином может быть представлен в виде

$$P_{MWN}(\mu) = \mu^r \cdot \tilde{P}_{MWN}^{(2N-1)}(\mu) = \mu^r \cdot S_{MWN}^{(N)}(\mu) \cdot A_{MWN}^{(N-1)}(\mu) \quad (3)$$

где при $l + M \geq 2$, $r = N(l + M - 2) + l + 1$. Полином $\tilde{P}_{MWN}^{(2N-1)}(\mu)$ степени $(2N-1)$ не имеет корней $M=0$ и является секулярным полиномом блока гамильтониана в базисе симметричных линейных комбинаций из СС, локализованных на каждом из наборов эквивалентных вершин графа Ib. Полиномы $S_{MWN}^{(N)}(\mu)$ и $A_{MWN}^{(N-1)}(\mu)$ степеней (N) и $(N-1)$ являются симметричным и антисимметричным множителями полинома $\tilde{P}_{MWN}(\mu)$ по отношению к отражению в плоскости симметрии графа Ib (xy), перпендикулярной его длинной оси.

Легко также убедится, что собственные функции оператора H , представленного матрицей (2), относящиеся к ненульевым собственным значениям M , имеют вид $|14\rangle = \sum_i z_i |14_i\rangle$, где z_i – численный коэффициент, а $|14_i\rangle$ – симметричная комбинация СС, локализованных внутри i -той зоны графа Ib, равная $|14_i\rangle = \sum_{S \in i} |14_S\rangle$. Здесь $|14_S\rangle$ – S-тая СС внутри i -той зоны. Тогда секулярные уравнения из системы $\hat{A}|14\rangle = \mu|14\rangle$ для трех значений индекса i ($2k-2$, $2k-1$ и $2k$) имеют вид

$$L\tilde{\chi}_{2k-3} + M\tilde{\chi}_{2k-2} + L\tilde{\chi}_{2k-1} = \mu\tilde{\chi}_{2k-2}$$

$$L\tilde{\chi}_{2k-3} + M\tilde{\chi}_{2k-2} + L\tilde{\chi}_{2k-1} + M\tilde{\chi}_{2k} + L\tilde{\chi}_{2k+1} = \mu\tilde{\chi}_{2k-1} \quad (4)$$

$$L\tilde{\chi}_{2k-1} + M\tilde{\chi}_{2k} + L\tilde{\chi}_{2k+1} = M\tilde{\chi}_{2k}$$

Уравнения (4) являются секулярными уравнениями для несимметричной матрицы, структура которой символически изображена на рис. I г. Введение нормировочных множителей в определения функций $\tilde{\chi}_i$ позволило бы получить соответствующие уравнения для симметричной матрицы (рис. I г.). Однако появление в ней нецелочисленных элементов \sqrt{LM} сильно загромождает последующие формулы и поэтому виду несущественности для наших целей нормировки базовых функций, дальнейшие выкладки основаны на системе (4).

Выражения для $\tilde{P}_{MN}(\mu)$ и его множителей найдем используя метод матрицы сдвига [6], разработанный для графов, отличающихся квазитрансляционной симметрией. Для этого необходимо установить рекуррентные соотношения между коэффициентами $\tilde{\chi}_i$. Исключив в (4) $\tilde{\chi}_{2k-3}$, получаем два таких соотношения между парами коэффициентов, допускающие матричное представление.

$$\|\tilde{\chi}_{2k}\| = \begin{vmatrix} \tilde{\chi}_{2k} \\ \tilde{\chi}_{2k+1} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{00} & a_{01} \\ a_{10} & a_{11} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \tilde{\chi}_{2k-2} \\ \tilde{\chi}_{2k-1} \end{vmatrix} \equiv A \|\tilde{\chi}_{2k-2}\| \quad (5)$$

Элементы универсальной матрицы сдвига A (дл. $A=1$) равны

$$a_{00} = -1, \quad a_{01} = \frac{\mu + L}{\mu}, \quad a_{10} = \frac{M - \mu}{L}, \quad a_{11} = \frac{M^2 - M\mu - M_L}{L\mu} \quad (6)$$

не зависят от k и характеризуют только тип цепочки. Поэтому n -кратное применение преобразование (5) приводит к соотношению

$$\|\tilde{\chi}_{2k}\| = A^n \cdot \|\tilde{\chi}_{2(k-n)}\| \quad (7)$$

Для записи полинома $\tilde{P}_{MN}(\mu)$ наряду с (7) воспользуемая условием равенства коэффициентов $\tilde{\chi}_i$ в пределах концевых зон ($M+L$).

Условие существования ненулевых решений системы уравнений
($\det=0$)

$$\begin{aligned} \tilde{x}_1 = \tilde{x}_2; \quad \tilde{x}_{2N} = \tilde{x}_{2N+1}; \quad \tilde{x}_2 = A_{01} \tilde{x}_1 - \tilde{x}_0; \\ \tilde{x}_{2N} = A_{01}(N) \tilde{x}_1 + A_{00}(N) \tilde{x}_0; \end{aligned} \quad (8, \text{л-})$$

$$\tilde{x}_{2N+1} = A_{11}(N) \tilde{x}_1 + A_{10}(N) \tilde{x}_0$$

дает выражение для $\hat{P}_{mWN}(\mu)$

$$\hat{P}_{mWN}(\mu) = (A_{01}-1)[A_{00}(N)-A_{10}(N)] + [A_{01}(N)-A_{11}(N)]. \quad (9)$$

Здесь и далее $A_{ij}(N) = (A^n)_{ij}$. Для записи множителей

$S_{mWN}(\mu)$ и $A_{mWN}(\mu)$ при $N > 4$ составляются аналогичные (8) системы уравнений, в которых одно из условий равенства "конечных" \tilde{x}_i заменяется на условие симметрии (антисимметрии) пары "равноудаленных" от плоскости симметрии графа (ху) коэффициентов. Напр., при четном N ($N=25$), когда указанная плоскость проходит через ℓ -зону под $N+1$, удобно потребовать равенства $\tilde{x}_N = \pm \tilde{x}_{N+2}$, выполнение которого автоматически обеспечивает равенство $\tilde{x}_{N-\ell} = \mp \tilde{x}_{N+2+\ell}$ для всех ℓ . Последнее утверждение доказывается с помощью следующего свойства матрицы A^n

$$A_{00}(n) - A_{11}(n) = A_{01} \cdot A_{10}(n) = A_{10} \cdot A_{01}(n) \quad (10)$$

Выражения для $S_{mWN}^{(25)}$ и $A_{mWN}^{(25-1)}$ имеют вид

$$S_{mWN}^{(25)}(A_{mWN}^{(25-1)}) = A_{01} \left[A_{00}\left(\frac{N}{2}\right) - A_{10}\left(\frac{N}{2}\right) \right] + (1 \pm 1) \left[A_{01}\left(\frac{N}{2}\right) - A_{11}\left(\frac{N}{2}\right) \right] \quad (11)$$

Для $N=25+1$ аналогично находим

$$S_{mWN}^{(25+1)}(A_{mWN}^{(25)}) = (1 \pm 1) \left[A_{00}\left(\frac{N-1}{2}\right) - A_{10}\left(\frac{N-1}{2}\right) \right] - A_{10} \left[A_{01}\left(\frac{N-1}{2}\right) \right] \quad (12)$$

В (10), (11) знаки (\pm) относятся к S_{mWN} , а $(-)$ к $A_{mWN} - A_{11}\left(\frac{N-1}{2}\right)$

Используя легко получаемые с помощью диагонализации унимодулярной матрицы A выражения для элементов ее n -той степени

$$A_{00}(n) = \frac{(-1)^n}{2^{n+1} \cdot R} [(-x+R)(2+x+R)^n + (x+R)(2+x-R)^n]$$

$$A_{01}(n) = \frac{a_{01} (-1)^n}{2^n \cdot R} [(2+x-R)^n - (2+x+R)^n]$$

(I3)

$$A_{10}(n) = \frac{a_{10} (-1)^n}{2^n \cdot R} [(2+x-R)^n - (2+x+R)^n]$$

$$A_{11}(n) = \frac{(-1)^n}{2^{n+1} \cdot R} [(-x+R)(2+x-R)^n + (x+R)(2+x+R)^n]$$

где $\chi = A_{01} A_{10} = \frac{(\mu+\nu)(\mu-\nu)}{h\mu}$, а $R = \sqrt{x^2 + 4x}$, сопутствующие уравнения (9), (II) и (I2) можно представить в общем виде

$$\tilde{P}_{m,n}^{mq} \equiv (A_m + B_m R)(2+x+R)^q - (A_m - B_m R)(2+x-R)^q = 0 \quad (I4)$$

Индекс m и q принимают следующие значения: для $\tilde{P}_{m,n}^{mq}(\mu)$
 $m=1 \dots q=N$, для $S_{m,n}^{2s} (A_{m,n}^{2s-1})$ $m=2(3), q=\frac{n}{2}$, а для $S_{m,n}^{es+s}$
 $(A_{m,n}^{2s})$ $m=4(5)$, $q=N-1/2$. Полиномы A_m и B_m равны

$$A_1 = \mu^3 - (2h+m)\mu^2 - h^2\mu - h^2M; B_1 = h\mu(\mu-h); A_2 = 4\mu + 4h + mh + hx + hx; B_2 = \mu - h; A_3 = 2\mu - 2M + hx; B_3 = -h; \quad (I5)$$

$$A_4 = 2M + 2h + mh; B_4 = M; A_5 = (4+x)(M-\mu); B_5 = 2h + M - \mu;$$

В пределах каждой из пяти систем полиномов $\tilde{P}_{m,n}^{mq} = P_{m,q}$.
 $(m=1 \dots 5)$ соблюдается рекуррентное соотношение

$$P_{m,q-1}(\mu) + (x+2) P_{m,q}(\mu) + P_{m,q+1}(\mu) = 0 \quad (I6)$$

Видно, что $P_{m,q}(\mu)$ не относится к классу ортогональных систем полиномов [7].

Уравнения (I5) допускают также представление в виде

$$q = \frac{\ln \frac{Q_m+R}{Q_m-R}}{\ln \frac{2+x+R}{2+x-R}} = \frac{\operatorname{arctgh} \frac{R}{Q_m}}{\operatorname{arctgh} \frac{R}{2+x}} \equiv \frac{\operatorname{arctgh} \frac{\sqrt{-x^2-4x}}{Q_m}}{\operatorname{arctgh} \frac{\sqrt{-x^2-4x}}{2+x}} \quad (I7a-b)$$

где $Q_m = A_m/B_m$, а (I7a,b) получены с использованием взаимосвязи функций arctgh , \ln и arctgh [8]. Решением уравне-

ний (17) является точки пересечений независящих от N функций $g_m(\mu)$ (правых частей (17), с прямыми, соответствующими целочисленным значениям g . Из (17), обозначив знаменатель правой части (17б) через φ , легко получить более распространное в теории квазипериодических систем [9] параметрическое представление секулярных уравнений

$$Q_m \cdot \operatorname{tg} \varphi_g = \sqrt{-x^2 - 4x} \quad (18)$$

и дисперсионное соотношение

$$\mu = -\frac{1}{2} \left[(2L \cos \varphi - M - L) \pm \sqrt{(2L \cos \varphi - M - L)^2 + M L} \right] \quad (19)$$

Отметим, что функция φ является фазой собственных значений матрицы A , равных $-e^{\pm i\varphi}$. Выражения для $A_{ij}(u)$ (13) также могут быть переписаны в виде тригонометрических функций от φ . Напр.,

$$A_{00}(u) = \frac{-\cos(\pi u)}{\sqrt{-x^2 - 4x}} \left[x \sin(\varphi_u) - \sqrt{-x^2 - 4x} \cos(\varphi_u) \right] \quad (20)$$

III. Анализ зонной структуры спектров одновалентронных энергий и выводы

Если собственное значение M находится в области энергий, для которых φ — реальная величина (такая область M определяется неравенством $x^2 + 4x < 0$) — то λ_i — периодическая функция от положения точки i в цепочки (см. (20)), что характерно решениям регулярных систем в зоне разрешенных энергий [9]. Поэтому можно заключить, что в наших изучаемых системах имеются две такие зоны: в области $M > 0$ от $M_1 = M$ до $M_2 = \frac{M+3L}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{M^2 + 10ML + 9L^2}$, а в области $M < 0$ от $M_3 = -L$ до $M_4 = \frac{M+3L}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{M^2 + 10ML + 9L^2}$. Для n -алканов границы зон равны (2; 5.35) и (-1; -0.35), а для σ -электронной системы полиненов — (1; 4.24) и (-1; -0.24). Отметим, что блок гамильтонiana, секулярным полиномом которого является $\tilde{P}_{MLN}/(\mu)$, характеризуется отличиями от

остальных значениями "крайних" диагональных элементов (главная его диагональ равна $M + \omega_1, \omega_1, M, \omega_2, \dots, \omega_{N-1}, \omega_N$). Такой факт позволяет предполагать возможность существования в этих системах иных зонных (локальных) состояний. Однако графический анализ кривой $N(\mu)$ (правой части (I7a) при $m=1, g=N$) во внешних областях показал, что в случаях (Ia) и (Ib) такие состояния отсутствуют ($N(\mu) < 1$). В пределах разрешенных зон уравнение $\tilde{P}_{mWN}(\mu) = 0$ записывается в виде

$$N = \frac{\arctg' \frac{\sqrt{-x^2 - 4\mu}}{Q_1} + \pi k}{\arctg' \frac{\sqrt{-x^2 - 4\mu}}{2+x}} \quad (21)$$

где \arctg' — основная ветвь арктангенса, а k — целое число.

На рис. 2 в качестве примера приведены кривые $N_k(\mu)$ (правые части (21)) для Н-алканов в пределах нижней зоны ($\mu > 0$). Ход кривых зависит от выбора основной ветви арктангенса. Общепринятый ее выбор от $-\frac{\pi}{2}$ до $+\frac{\pi}{2}$ приводит к наличию разрывов кривых и к необходимости привлечения отрицательных значений k . Этих неудобствами не обладает интервал $[0, \pi]$. Общее число корней в данной зоне равно N . Видно также, что характер кривых $N_k(\mu)$ и расположение корней для Н-алканов близок к таковым для простейшей одномерной цепочки с несколько уменьшенным значением резонансного интервала.

Сравним полученные результаты с экспериментальными ФЭС алканов (рис. 3). Нижняя зона ФЭС в области 18–25 эВ, обычно интерпретируемая как относящаяся к ионизации из 25 уровней атомов углерода, по числу уровней (N) и их расположению соответствует рассмотренной выше нижней зоне нашей модели. Более того, спектры графов (Ia), в отличие от таких одномерной цепочки, описывают такие же детали строения ФЭС в 25-зоне, в частности, сдвиг вверх центрального уровня для нечетных N . Полоса ФЭС в области 10–16 эВ (2 р полоса) должна быть отнесена к сумме второй зоны ($\mu < 0$)

() и ℓ -кратно вырожденного уровня $M_0=0$, общая относительная ширина которых занижена. Этот факт объясняется пренебрежением в матрице (I) элементами между ОС винческих связей, величина которых может достигать 0.3 [4]. В связи с тем, что эти элементы не появляются в блоке гамильтониана, соответствующем полиному $\tilde{P}_{MLN}(\mu)$, их учет приводит в основном к смещению состояний $M_0=0$ с более близкими к ним по энергии состояниями верхней зоны и уширению новой, объединенной зоны. На характеристики нижней зоны указанные элементы влияют мало.

Однозначное соответствие между N кривой $N_{lc}(\mu)$ (k) и N корня уравнений, дает возможность получить из (21) аналитические выражения для функции плотности уровней \mathcal{E} . При достаточно больших N ее можно определить в области зон как

$$\frac{dk}{d\mu} \quad \text{Получаем}$$

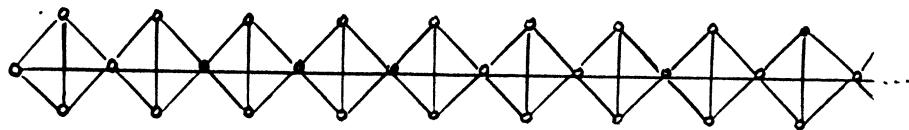
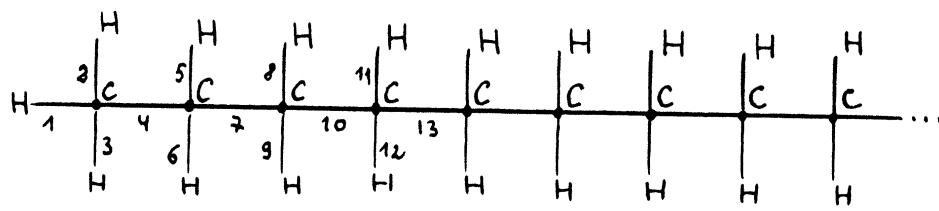
$$\mathcal{E} = \frac{1}{J\Gamma} [T(\mu) \cdot N + S(\mu)] \quad (22)$$

где $T(\mu) = \frac{\mu^2 + M_L}{M\sqrt{\Delta(\mu)}}$, $S(\mu) = \frac{2\mu^2 - M\mu - M_L}{M\sqrt{\Delta(\mu)}}$

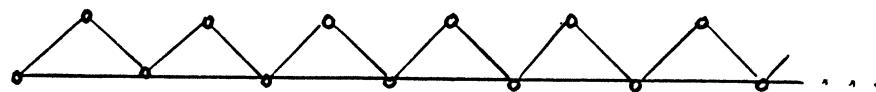
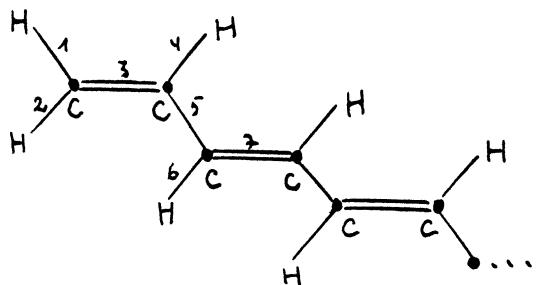
$$\Delta(\mu) = (\mu + \omega)(M - \mu) [\mu^2 - (M + 3\omega)\mu + M_L]$$

Первый член в (22) определяется знаменателем (17) Φ , т.е. типом цепочки и является основным при больших значениях N (рис.4а). Небольшая асимметрия функции $T(\mu)$ в отличие от кривой для одномерной цепочки, приводит к большей высоте левого максимума по сравнению с правым. Такой же характер имеет и сплошная кривая ФЭС в области $2s$ -зоны для $\text{H}-C_{36}H_{74}$ [5]. Влияние второго члена $S(\mu)$ в (22) (рис.4, кривая 8) состоит в увеличении относительной высоты правого максимума, что также имеет экспериментальное подтверждение: при переходе от $\text{H}-C_{36}H_{74}$ к $\text{H}-C_{13}H_{28}$ и в особенности к $\text{H}-C_9H_{20}$ оба максимума ФЭС становятся примерно равными [5]. Таким образом, рассмотренная регулярная часть гамильтонианов насыщенных цепочек пригодна для изучения характеристик спектра одновалентных энергий (ФЭС) в области нижней ($2s$)

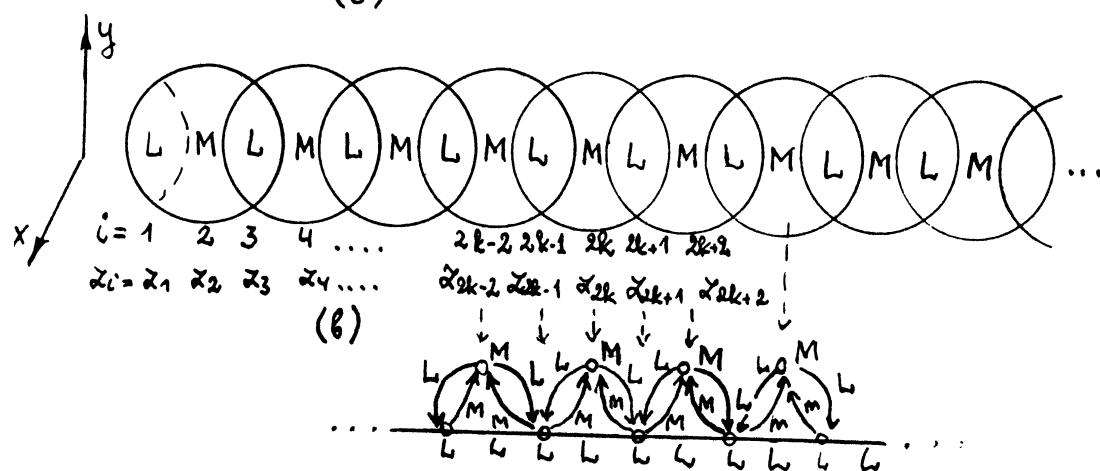
зомы, в том числе тех его особенностей, которые не поддается описанию в рамках простейшей одномерной модели. Поэтому можно заключить, что соответствующие серии графов (Ia, Iб) отражают те структурные особенности данных систем, которые определяют указанную область ФЭС.



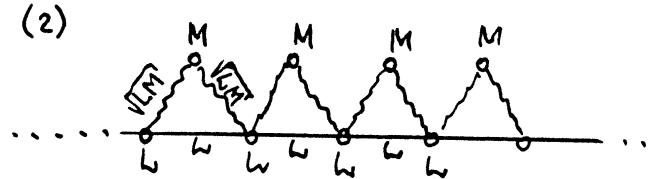
(a)



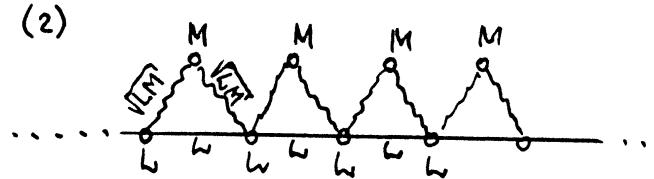
(b)



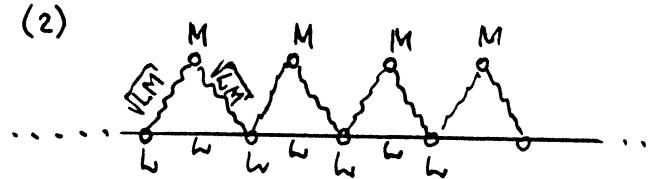
(c)



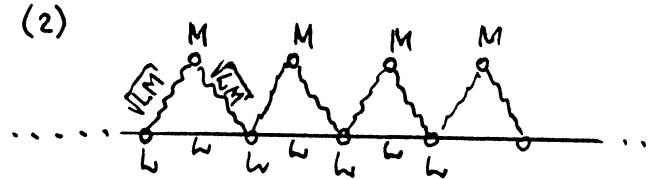
(d)



(e)



(f)



(g)

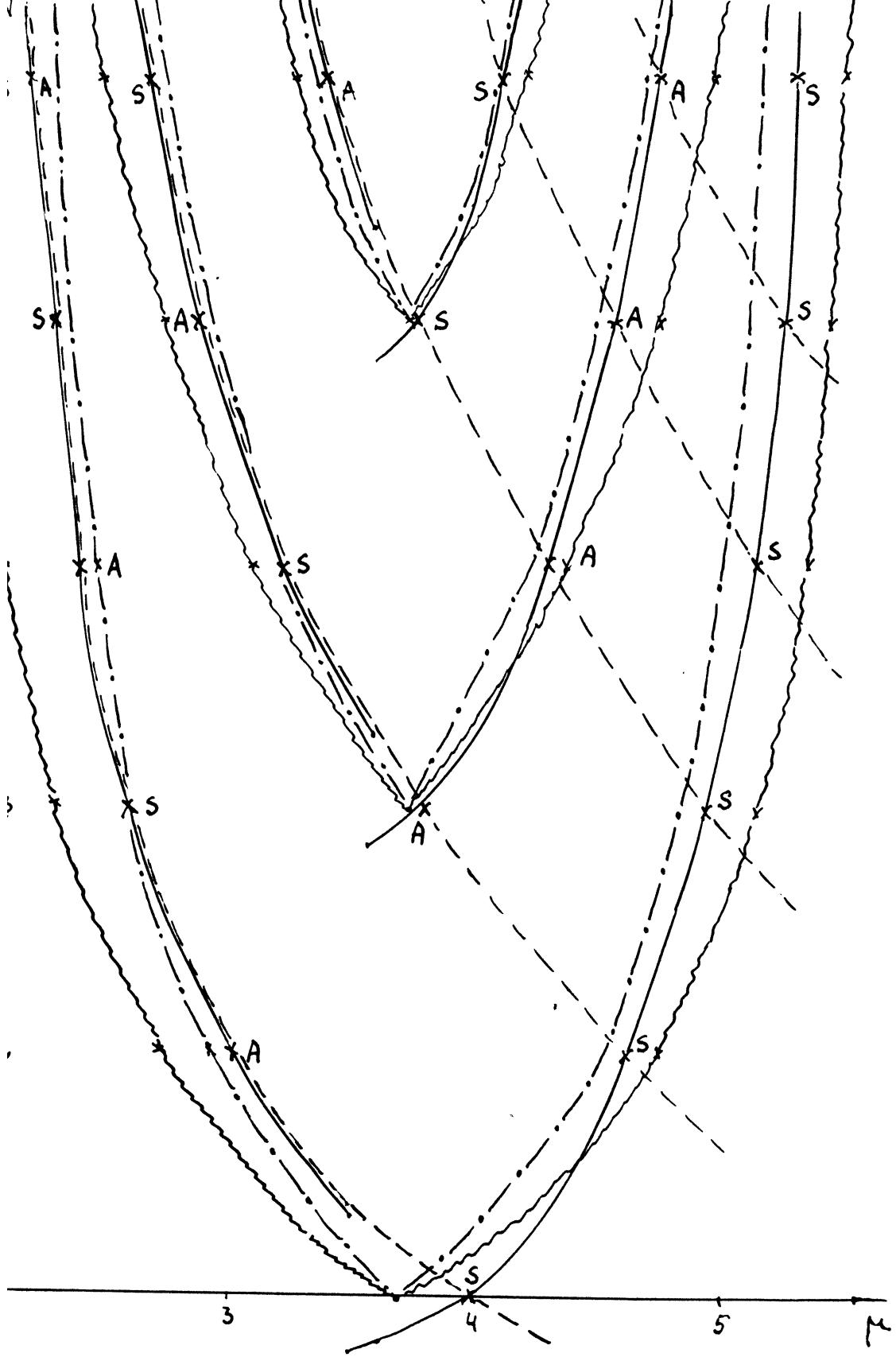
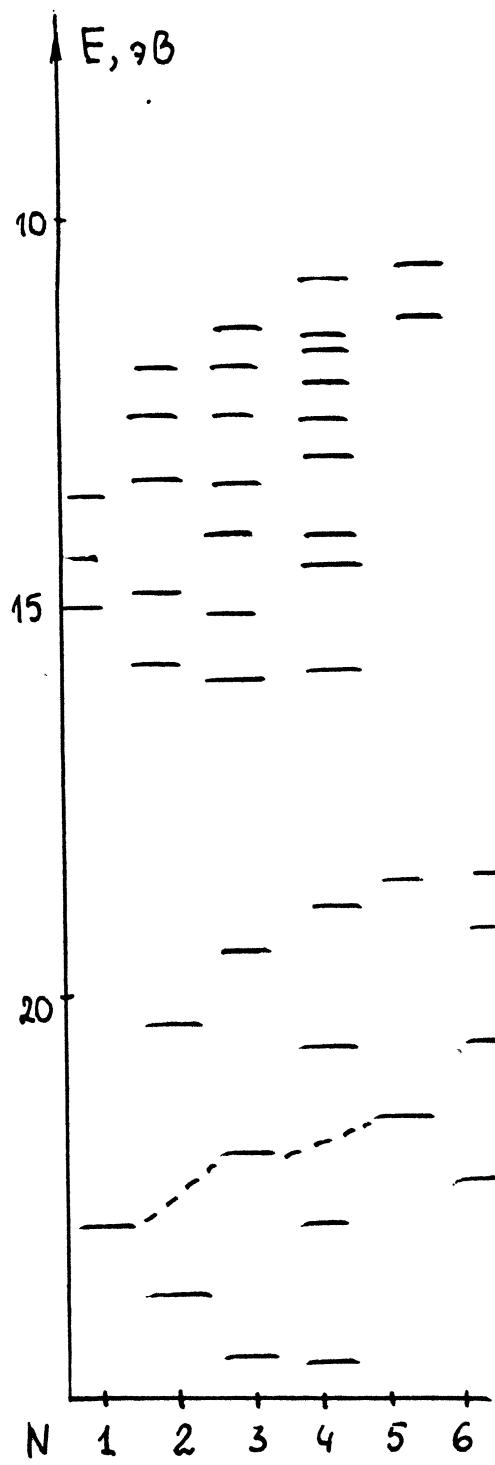
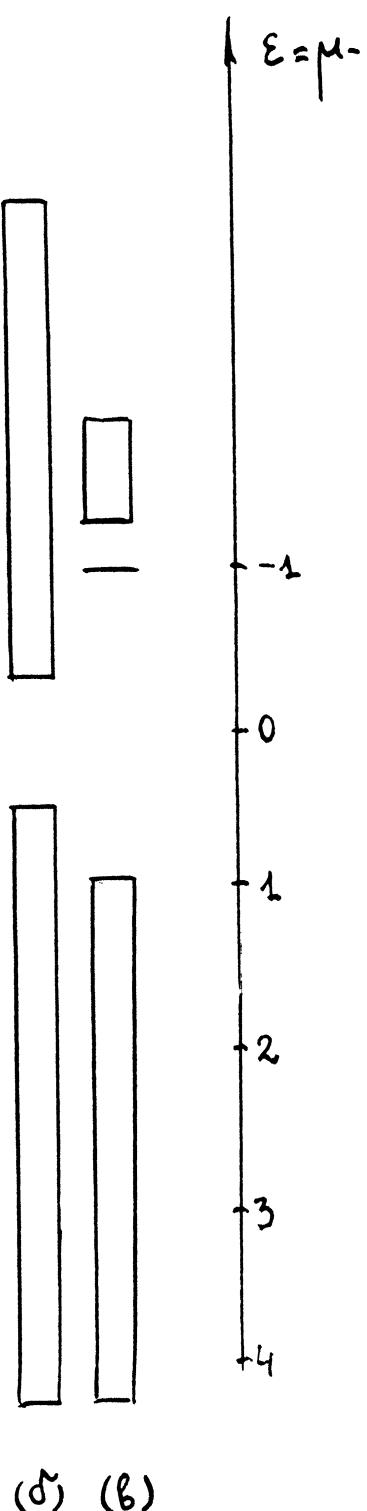


Fig. 2



(a)



(b)

Fig. 3

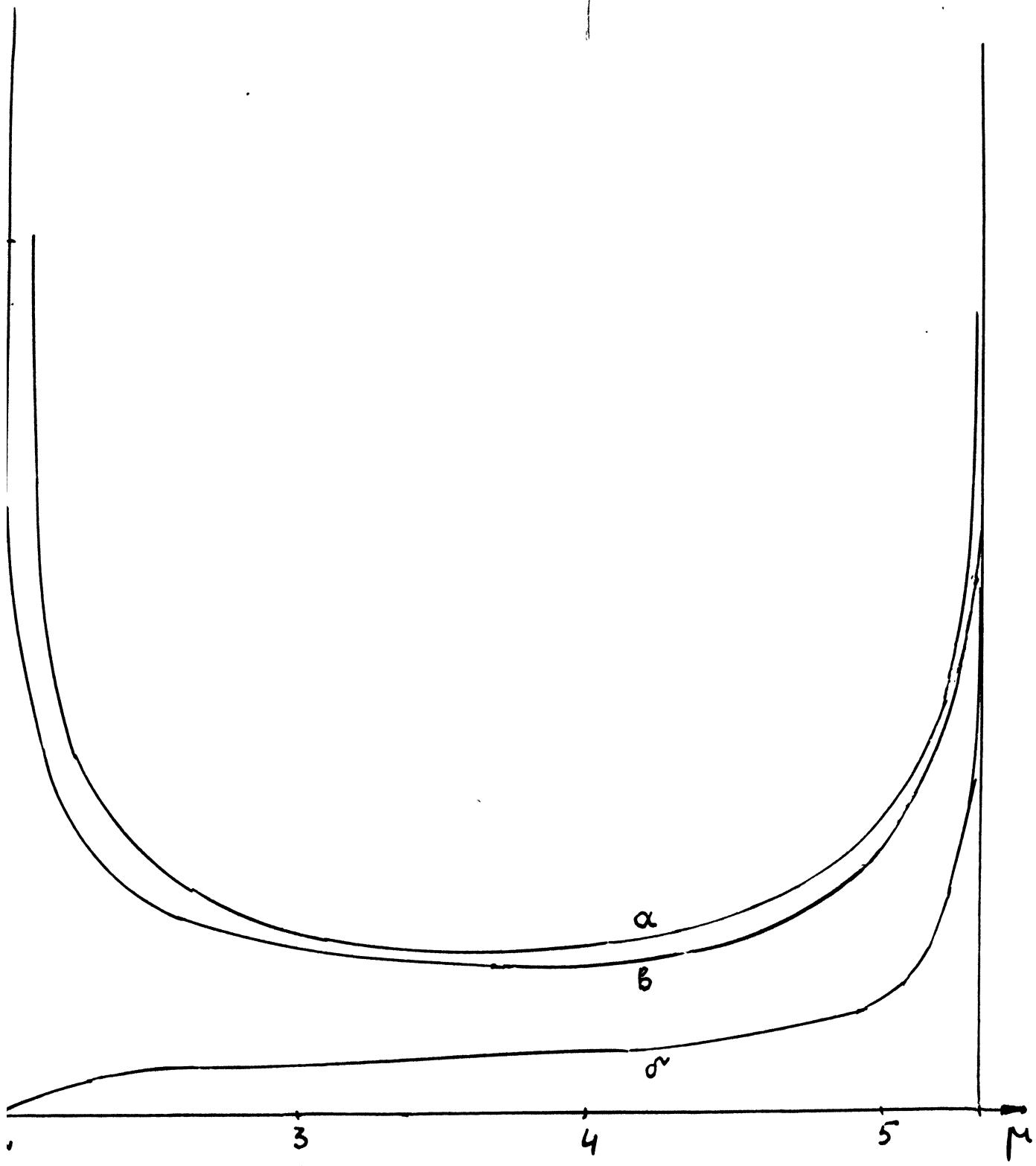


Fig. 4

Подписи к рисункам

Рис.1. Нумерация ОС и графы, отвечающие регулярным частям гамильтонианов Н -алканов (а) и σ -электронной подсистемы полиенов (б), а также символические изображения обобщенных графов, соответствующих матрице (2) (б) и ее блокам в базисе ненормированных (2) и нормированных (г) симметричных комбинаций ОС.

Рис.2. Кривые N_k/μ (правая часть уравнений (21)) для $C_n H_{2n+2}$ в области нижней зоны ($\mu > 0$). Сплошные кривые соответствуют выбору основной ветви арктангенса от $-\frac{\pi}{2}$ до $+\frac{\pi}{2}$, пунктирные от 0 до π . Кривые N_k/μ для простейшей одномерной цепочки, соответствующие выбору недиагонального элемента между соседними вершинами (β) равным 1 и 0.8 изображены волнистой и штрихпунктирной линиями. Диагональный элемент гамильтониана (α) в обоих случаях простейшей цепочки равен 2.68 (середина зоны алканов). Корни уравнений отмечены, а буквами S и A обозначено отнесение корней полного полинома $\hat{P}(\mu)$ к таковым множителям $S(\mu)$ и $A(\mu)$.

Рис.3. Положения полос ФЭС Н-алканов [4] (а), границы зон для $C_9 H_{20}$: экспериментальные [5] (а) и получаемые в нашей модели в шкале $\varepsilon = \mu - 1$ (в). Сдвиг шкалы связан с переходом к нулевым значениям диагональных элементов матрицы Н (I).

Рис.4. Кривые, соответствующие двум слагаемым T/μ (а) и S/μ (б) в формуле для плотности состояний (22) в случае Н-алканов в области нижней зоны ($\mu > 0$) и соответствующая кривая для одномерной цепочки (в) (см. подпись под рис.3). Кривые для σ -электронной системы полиенов имеют аналогичный характер.

Литература

1. Цолике. Квантовая химия, т. I, Основы и общие методы, М., Мир, 1976,
2. S. Larsen. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 79, 1375 (1983).
3. Н. Тринайстич. Теория Хюккеля и топология. В кн. Полуэмпирические методы расчета электронной структуры, под ред. Дис. Сигала, т. I, М.: Мир, 1980, стр. 13.
4. G. Bieri, J.D. Dill, E. Heilbronner, A. Schmelzer. Helvetica Chim. Acta, 60, 2234 (1977).
5. E. Heilbronner. Helvetica Chim. Acta, 60, 2248 (1977).
6. Y. Jido, T. Inagalci, H. Fukutome. Progress of Theoret. Phys. (Japan), 48, 808 (1972).
7. А.Ф. Никифоров, В.Б. Уваров. Основы теории специальных функций. М.: Наука, 1974.
8. А.П. Прудников, Ю.А. Брычков, О.И. Маричев. Интегралы и ряды. Элементарные функции. М.: Наука, 1981.
9. С. Дэвисон, Дис. Ленин. Поверхностные (таммовские) состояния. М.: Мир, 1973.