

УДК 543.539.1:541

**МЕТОД РАСЧЕТА УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ НАНООБЪЕКТОВ С ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ СКЕЛЕТА**

© 2010 Л.А. Грибов\*

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН**Статья поступила 18 февраля 2009 г.*

Предложен способ расчета электронных и колебательных уровней энергии нанобъектов с периодической внутренней структурой. Подход позволяет в хорошем приближении свести общую задачу к ряду задач порядка, отвечающих повторяющейся совокупности атомов. Дальнейшее уточнение делается методом теории возмущений.

**Ключевые слова:** нанобъекты, энергетические уровни, периодическая структура, квазидиагонализация.

**ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ**

Многие нанобъекты (кристаллы очень малых размеров, доменные структуры, полимерные цепи, пленки и др.) имеют ограниченные по размерам участки с упорядоченными периодическими атомными структурами. Расчет их энергетических состояний (гистограмм), электронных и колебательных спектров, термодинамических функций, реакций на импульсные внешние воздействия и др. требует таких приемов решения задач, при которых с целью сокращения объема вычислений учитываются размеры повторяющихся атомных структур. К сожалению, для ограниченных объектов даже при наличии участков с повторяющимися элементами непригодны отработанные методы упрощения задачи: "замыкания в кольцо" или плоских волн.

Для ограниченных нанобъектов при использовании матричного формализма получаются матрицы конечных размеров, в простейшем случае для одномерных цепей имеющие вид суммы прямых (кронекеровских) произведений:

$$\Sigma = I_N \times A_n + \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}_N \times (B_n + \tilde{B}_n) + \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}_N \times (B_n - \tilde{B}_n). \quad (1)$$

Здесь  $I_N$  — единичная матрица порядка  $N$  (число повторяющихся диагональных субматриц);

$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}_N$  — симметричная Якобиева матрица  $N$ -го порядка;  $\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}_N$  — антисимметричная

Якобиева матрица того же порядка;  $A_n$  — симметричная матрица порядка  $n$  (число АО в повторяющемся структурном элементе для задачи об электронных уровнях энергии или число координат для задачи о колебаниях объекта);  $B_n$  — квадратная действительная несимметричная матрица "взаимодействия" соседних звеньев периодической структуры. Тильдой обозначена операция транспонирования матрицы.

В отличие от бесконечного объекта матрица (1) не приводится точно к квазидиагональному виду, и задача не сводится к диагонализации  $N$  матриц порядка  $n$ . Можно, однако, указать путь приближенного решения проблемы, при котором на первом шаге диагонализуются  $N$  матриц  $n$ -го порядка, а окончательное решение находится методами теории возмущений. В ре-

---

\* E-mail: l\_gribov@mail.ru

зультате задача сильно упрощается. Такой подход был предложен автором этой статьи очень давно (см. [1]) и вполне доказал свою работоспособность.

В настоящей статье предлагается способ, в котором уже на первом шаге проблема формулируется значительно более полно, что делает процедуру дальнейшего уточнения решения методами теории возмущений существенно более простой.

Изложим подход на примере решения задач об электронных или колебательных уровнях энергии для конечных объектов периодической структуры. Математический формализм для этих задач совершенно одинаков.

При решении задачи о колебаниях получаем две матрицы вида (1):  $T_p$  для кинематических коэффициентов и  $U_q$  для силовых постоянных. Для задачи об электронных уровнях энергии вместо  $T_p$  надо взять матрицу  $S$  (интегралов перекрывания) и  $H$  с обычными матричными элементами, например, в приближении Хартри-Фока.

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Рассмотрим регулярную полимерную цепь из  $N$  звеньев с  $n$  числом степеней свободы в каждом.

Представим матрицы  $T_p$  и  $U_q$  для всей цепи в виде:

$$T_p = I_N \times T_n + \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}_N \times (\theta_n + \tilde{\theta}_n) + \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}_N \times (\theta_n - \tilde{\theta}_n), \quad (2a)$$

$$U_q = I_N \times U_n + \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}_N \times (w_n + \tilde{w}_n) + \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}_N \times (w_n - \tilde{w}_n). \quad (2б)$$

Использованы прямые произведения и матрицы Якоби (симметричная и антисимметричная);  $T_n$ ,  $U_n$  — диагональные субматрицы;  $\theta_n$  и  $w_n$  — недиагональные для  $T_p$  и  $U_q$ . В дальнейшем для сокращения индекс  $n$  в ряде формул опустим.

Ортогональным преобразованием с матрицей  $L_N \times I_n$  приводим одновременно матрицы  $T_p$  и  $U_q$  к виду (см. [1]):

$$T_p = I_N \times T + \left[ \delta \cos \frac{r\pi}{N+1} \right]_N \times (\theta + \tilde{\theta}) + \Gamma_N \times (\theta - \tilde{\theta}), \quad (3a)$$

$$U_q = I_N \times U + \left[ \delta \cos \frac{r\pi}{N+1} \right]_N \times (w + \tilde{w}) + \Gamma_N \times (w - \tilde{w}). \quad (3б)$$

Здесь  $\left[ \delta \cos \frac{r\pi}{N+1} \right]_N$  — диагональная матрица с элементами  $\cos \frac{r\pi}{N+1}$ . Матрица  $L_N$  ортогональ-

ная с элементами  $l_{rs} = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sin \frac{rs\pi}{N+1}$ . Индексы  $r, s = 1, 2, \dots, N$ . Элементы антисимметричной

матрицы  $\Gamma_N$  равны:

$$\gamma_{rs} = \begin{cases} 0 & \text{при } s \text{ и } r \text{ одной четности,} \\ \frac{1}{N+1} \cdot \frac{\sin \frac{r\pi}{N+1} \cdot \sin \frac{s\pi}{N+1}}{\sin \frac{(s+r)\pi}{2(N+1)} \cdot \sin \frac{(r-s)\pi}{2(N+1)}} & \text{при } s \text{ и } r \text{ разной четности.} \end{cases}$$

Теперь учтем, что матрица  $\Gamma$  симметрична относительно второй главной диагонали, проведенной от левого нижнего угла матрицы в правый верхний. Наибольшие по величине элементы  $\gamma_{rs}$  расположены в области пересечения диагоналей и убывают монотонно, как  $1/N^3$ , от центра (предельного значения  $2/\pi$ ) к углу матрицы вдоль второй диагонали, как  $1/N$ , вдоль первой параллельной главной диагонали линии и, как  $1/N^2$ , от середины отрезка от центра второй главной диагонали вдоль линии, перпендикулярной этой диагонали.

Матрица  $\Gamma$  (верхняя четверть) для  $N = 20$

0,125	0	0,049	0	0,0303	0	0,021	0	0,0154	0	0,011	0	0,00825	0	0,0056	0	0,00325	0	0,010
	0,223	0	0,0858	0	0,0533	0	0,0373	0	0,027	0	0,0197	0	0,0139	0	0,0089	0	0,0043	
		0,311	0	0,116	0	0,0718	0	0,050	0	0,0358	0	0,0255	0	0,0172	0	0,009		
			0,391	0	0,142	0	0,0866	0	0,059	0	0,042	0	0,029	0	0,018			
				0,462	0	0,163	0	0,098	0	0,066	0	0,0454	0	0,030				
					0,522	0	0,181	0	0,106	0	0,07	0	0,047					
						0,570	0	0,193	0	0,11	0	0,071						
							0,605	0	0,2	0	0,112							
								0,626	0	0,203								
									0,633									

Примечание: верхняя четверть матрицы  $\Gamma$  означает ту часть матрицы  $\Gamma$ , которая лежит выше главной диагонали и второй диагонали, проведенной от левого нижнего угла в правый верхний. Состоящая из нулей главная диагональ не показана. Элементы второй диагонали показаны от центра матрицы (от элемента  $\gamma_{10,11}$ ) вверх к правому углу.

Пример матрицы  $\Gamma$  приведен в таблице. Видно, что наибольшие по величине элементы  $\gamma_{rs}$ , принадлежащие одной монотонной последовательности, отвечают индексам  $r$  и  $s = r + 1$ , где  $r = 1, \dots, (N - 1)$ . Это позволяет сформировать  $N/2$  матриц порядка  $2n$  для четных  $N$  и  $\left(\frac{N}{2} - 1\right)$

для нечетных. Каждую такую матрицу примем в виде:

$$T_p^{(r)} = I_2 \times \left[ T + \frac{1}{2} \left( \cos \frac{r\pi}{N+1} + \cos \frac{(r+1)\pi}{N+1} \right) (\theta + \tilde{\theta}) \right] + \begin{bmatrix} 0 & \gamma_{r,r+1} \\ -\gamma_{r,r+1} & 0 \end{bmatrix}_2 \times (\theta - \tilde{\theta}). \quad (4)$$

Аналогично для матрицы силовых постоянных. Индексы "2" означают матрицы второго порядка. Индекс  $r = 1, 3, 5 \dots, N/2$  (для  $N$  — четных). Для  $N$  нечетных добавится матрица порядка  $n$ , вообще не содержащая разности  $(\theta - \tilde{\theta})$ .

Получим снова приближение к матрице  $T_p$ , при котором частично учитывается вклад субматрицы  $(\theta - \tilde{\theta})$ , но ценой двукратного увеличения порядка матриц для каждой отдельно решаемой задачи.

Продиагонализируем теперь подчеркнутые в (3а, б) части (квазидиагональные матрицы). Получим квазидиагональные матрицы с элементами (блоками)  $T_n^{(r)} = I_n$ ;  $U_n^{(r)} = \Lambda_n^{(r)}$ . Преобразования совершаются матрицами  $L_p^{(r)}$  и  $L_q^{(r)}$  (как в обычной теории колебаний, см. [ 2 ]).

При решении электронной задачи вместо матриц  $L_p^{(r)}$  и  $L_q^{(r)}$  надо взять матрицы  $L_S^{(r)}$  и  $L_H^{(r)}$ , отвечающие соотношениям  $\tilde{L}_S^{(r)} S_n L_S^{(r)} = I$  и  $\tilde{L}_H^{(r)} H_n L_H^{(r)} = [\delta E]$ . Здесь  $[\delta E]$  — диагональная матрица собственных чисел для задачи о диагонализации пары матриц  $S$  и  $H$ .

Если  $n$  достаточно велико, а  $\theta$  и  $w$  содержат, как обычно, малые элементы, то заменим  $\Lambda_n^{(r)} \approx \Lambda_n^{(cp)}$ ,  $L_{pn}^{(r)} \approx L_{pn}^{(cp)}$  и  $L_{qn}^{(r)} \approx L_{qn}^{(cp)}$ .

В результате получим снова приближенное выражение для  $T_p$  и  $U_q$ , которое будет иметь вид

$$T_p \approx I_N \times I_n + \Gamma_N \times [\tilde{L}_p^{(cp)} (\theta - \tilde{\theta}) L_p^{(cp)}]_n \text{ и} \\ U_q \approx I_N \times \Lambda_n^{(cp)} + \Gamma_N \times [\tilde{L}_q^{(cp)} (w - \tilde{w}) L_q^{(cp)}]_n.$$

Приведем унитарным преобразованием матрицу  $\Gamma_N$  к диагональному виду. Получим матрицу, состоящую из субматриц второго порядка, равных  $\alpha_k \begin{bmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{bmatrix}$ , где  $\alpha_k$  — число, отвечающее комплексно-сопряженной паре (если  $N$  — четное). Для  $N$  нечетных получим просто нуле-

вой элемент. Задача снова сводится к диагонализации  $N/2$  (для четных) и  $\frac{N-1}{2}$  (для нечетных) удвоенных матриц вида:

$$T_p^{(k)} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}_2 \times I_n + \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}_2 \times [\tilde{L}_p^{(cp)}(\theta - \tilde{\theta})L_p^{(cp)}]_n \alpha_k, \quad (5a)$$

$$U_q^{(k)} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}_2 \times \Lambda_n^{(cp)} + \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}_2 \times [\tilde{L}_q^{(cp)}(w - \tilde{w})L_q^{(cp)}]_n \alpha_k. \quad (5б)$$

Для нечетных  $N$ , как и ранее, добавится блок порядка  $n$ , не содержащий вообще  $(\theta - \tilde{\theta})$  или  $(w - \tilde{w})$ .

Обратим внимание на сходство выражений (4) и (5а,б). Заметим, что величина  $\alpha_k$  аккумулирует целый ряд элементов  $\gamma_{rs}$ . Можно сделать, поэтому, и еще один шаг и сформировать матрицы порядка  $2n$  в форме:

$$T_p^{(r)} = \begin{bmatrix} I & \alpha_r [\tilde{L}_p^{(r)}(\theta - \tilde{\theta})L_p^{(r+1)}] \\ \alpha_r [\tilde{L}_p^{(r+1)}(\theta - \tilde{\theta})L_p^{(r)}] & I \end{bmatrix}, \quad (6a)$$

$$U_q^{(r)} = \begin{bmatrix} \Lambda_r & \alpha_r [\tilde{L}_q^{(r)}(w - \tilde{w})L_q^{(r+1)}] \\ \alpha_r [\tilde{L}_q^{(r+1)}(\tilde{w} - w)L_q^{(r+1)}] & \Lambda_{(r+1)} \end{bmatrix}. \quad (6б)$$

Видно, что такое приближение отличается от (4) тем, что, если ранее пренебрегали многими элементами матрицы  $\Gamma$ , то теперь получается сразу сумма с некоторыми коэффициентами всех недиагональных субматриц второго порядка, составляющих строки матриц  $\Gamma \times (\theta - \tilde{\theta})$  и  $\Gamma \times (w - \tilde{w})$ . Это позволяет думать, что последнее приближение будет более точно передавать значения собственных чисел и векторов исходной задачи с матрицами (2а,б) или (3а,б).

Сохраняется, однако, неопределенность в выборе сочетаний пар значений  $\alpha_r$  и  $\Lambda_r$ . Эта неопределенность возникает из-за неопределенности последовательности чисел  $\alpha_r$  при диагонализации матрицы  $\Gamma$ . Для решения этой проблемы учтем, во-первых, что

$$\cos \frac{r\pi}{N+1} \approx \cos \frac{(r+1)\pi}{N+1}$$

для уже не очень больших значений  $N$  (кривизна частотных ветвей незначительна, если размерность субматриц  $T_n$ ,  $\theta_n$  и  $w_n$  не меньше 10). Это приводит к близости значений  $\Lambda_r$  и  $\Lambda_{r+1}$ . Прием, далее, во внимание монотонность собственных чисел матрицы  $\Gamma$  и принцип формирования матриц (4). Это приводит к выводу, что наиболее рационально для малых  $r$  выбирать и при подстановке  $\alpha_r$  наименьшие по величине значения этих величин, затем увеличивать их вплоть до максимума в области  $r \approx N/2$ . В результате можно построить блочную диагональную матрицу. Разность ее и точной матрицы  $T_p(U_q)$  будем считать возмущением. Его можно учесть, воспользовавшись приемом, описанным в [3, 4].

### ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ

Прежде всего, укажем, что для задач о колебаниях и собственных числах и векторах соответствующих матриц методом теории возмущений нет, как правило, малого параметра, по которому и ведется разложение, приводящее к соответствующим формулам. Далее, наиболее употребительный ряд Рэлея—Шредингера вообще неприменим к задачам о колебаниях или электронных состояниях молекул из-за наличия большого числа квазивыврождений. Можно показать, однако, что ряд Шредингера появляется как частный случай метода вращений Якоби при условии малых углов плоских вращений.

Рассмотрим случай вещественных симметрических матриц. В основе метода Якоби для таких матриц лежит преобразование подобия

$$A' = \tilde{T}_{ij} A T_{ij} \quad (7)$$

с ортогональной матрицей вращения  $T_{ij}$ .

В результате преобразования (7) изменяются строки и столбцы с номерами  $i, j$  исходной матрицы  $A$  так, что аннулируются элементы, стоящие в позиции  $(i, j)$  и  $(j, i)$ . Сферическая норма матрицы  $A$  при этом не изменяется (уменьшается сферическая норма недиагональных элементов исходной матрицы). В целом конечное число поворотов характеризует уменьшение сферической нормы недиагональных элементов матрицы  $A$ . При этом произведение матриц вращений даст ортогональную матрицу  $T$ , столбцы которой являются собственными векторами матрицы  $A$ .

Формулы преобразования матричных элементов матрицы имеют вид:

$$a'_{ii} = a_{ii} + a_{ij}t, \quad a'_{jj} = a_{jj} - a_{ij}t, \quad a'_{ij} = 0, \quad t = s/c, \quad (8)$$

$$a'_{ik} = a_{ik} + s(a_{jk} - \tau a_{ik}) = a'_{ki}, \quad k \neq i, j, \quad (8)$$

$$a'_{jk} = a_{jk} - s(a_{ik} + \tau a_{jk}) = a'_{kj}, \quad k \neq i, j, \quad a'_{lk} = a_{lk}, \quad l \neq i, j; \quad k \neq i, j, \quad (9)$$

где

$$c = \cos \theta_{ij}, \quad s = \sin \theta_{ij}, \quad \tau = \operatorname{tg}(\theta_{ij} / 2), \quad (10)$$

$$\operatorname{tg} 2\theta_{ij} = 2a_{ij}(a_{ii} - a_{jj})^{-1}, \quad |\theta_{ij}| \leq \pi / 4.$$

Пусть матрица  $A$  представлена в виде

$$A = A_0 + B,$$

где

$$A_0 = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & & & 0 \\ & \varepsilon_2 & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \varepsilon_N \end{bmatrix}, \quad B = \begin{bmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \dots & \alpha_{1N} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \dots & \alpha_{2N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \alpha_{N1} & \alpha_{N2} & \dots & \alpha_{NN} \end{bmatrix},$$

причем для элементов матриц  $A_0$  и  $B$  справедливы следующие соотношения:

$$|\alpha_{ij}| \ll |\varepsilon_i - \varepsilon_j| \quad (11)$$

для всех  $i \neq j$ ,  $i, j = 1, 2, \dots, N$ ,

$$|\alpha_{ii}| \ll |\varepsilon_i| \quad (12)$$

для всех  $i = 1, 2, \dots, N$ .

Матрицу  $B$  назовем возмущением матрицы  $A_0$ . Для оценки собственных значений и собственных векторов матрицы  $A$  воспользуемся методом вращений Якоби.

Очевидно, что при условиях (11) и (12) углы поворотов согласно (10) будут малыми,  $|s| \ll 1$ . Исходя из (8) и (9), в нулевом приближении можно считать, что

$$\alpha'_{ik} \approx \alpha_{ik}, \quad \alpha'_{jk} \approx \alpha_{jk}, \quad k \neq i, j.$$

Поэтому, аннулируя последовательно все недиагональные элементы матрицы  $A$ , мы приходим к почти диагональной матрице с диагональными элементами

$$\lambda_i = \varepsilon_i + \sum_{j \neq i}^N t_{ij} \alpha_{ij}, \quad (13)$$

где

$$t_{ij} = \operatorname{tg} \left[ \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \left( \frac{2\alpha_{ij}}{\varepsilon'_i - \varepsilon'_j} \right) \right], \quad \varepsilon'_i = \varepsilon_i + \alpha_{ii}.$$

Полагая углы поворотов малыми,  $\operatorname{tg} 2\theta_{ij} \approx 2\theta_{ij}$ , мы, согласно (13), сразу же приходим к формуле второго порядка теории возмущений Рэлея—Шредингера, а именно:

$$\lambda_i = \varepsilon_i + \alpha_{ii} + \sum_{j \neq i}^N \frac{\alpha_{ij}^2}{\varepsilon_i - \varepsilon_j}.$$

Поэтому можно утверждать, что собственные значения, вычисленные по формуле (13), получаются с лучшей точностью, чем второй порядок теории возмущений Рэля—Шредингера. Для получения собственных векторов необходимо последовательно перемножить ортогональные матрицы вращений.

Нетрудно убедиться, что последовательность итераций, заключающаяся в многократном "прохождении по Якоби" строки матрицы, отвечающей уточняемому элементу, в конце концов, приводит к практически точному решению. Это процедура имеет аналогию с подходом, основанным на рекуррентных соотношениях.

#### ВЫВОДЫ

Мы ограничимся случаем одномерной цепи (периодическая часть полимера). Описанный подход можно распространить и на трехмерные структуры (кристалл), используя уже тройные кронекеровские произведения (см. [ 1 ]). Можно также учесть методом возмущений влияние (это тоже рассмотрено в [ 1 ]) концевых групп, отличающихся от групп периодической части. Тем самым вся проблема становится практически разрешимой даже для нанобъектов с очень большим числом атомов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грибов Л.А. Теория инфракрасных спектров полимеров. – М.: Наука, 1977.
2. Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. – Изд. 2. – М.: Наука, 1972.
3. Грибов Л.А. Колебания молекул. – М.: Книжный дом "ЛИБРОКОМ", 2009.
4. Gribov L.A., Novosadov B.K., Nikitin O.Yu., Raitblat L.I. // J. Mol. Struct. – 1989. – **188**. – P. 175.