

537.311.33

**ТЕОРИЯ ОДНОМЕРНЫХ МОТТОВСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ
И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ДЛИННЫХ МОЛЕКУЛ
С СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЯМИ**

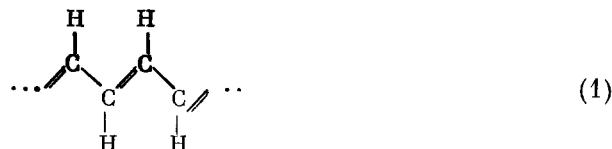
A. A. Овчинников, И. И. Украинский, Г. Ф. Квенцель

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	81
2. Гипотеза альтернирования связей в длинных полиеновых цепочках	85
3. Корреляция электронов и энергетический спектр полиеновых цепочек	89
4. Точные результаты в теории электронного строения сопряженных систем	97
5. Спектр электронных возбуждений одномерной цепочки с сопряженными связями	100
6. Парамагнитные свойства полимеров с сопряженными связями	103
7. Локальные состояния в полимерах с сопряженными связями	105
8. Одномерные полупроводники с нецелым количеством электронов на ячейку	106
9. Заключение	108
Цитированная литература	109

1 ВВЕДЕНИЕ

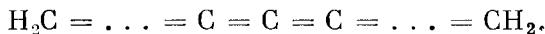
Проблема электронного строения длинных сопряженных цепочек имеет уже довольно солидную историю. Начиная с первых теоретических работ¹, исследования в этой области более или менее интенсивно продолжаются более тридцати лет. Опишем кратко химическое строение и типы сопряженных молекул. Наиболее распространенным элементом таких систем является полиеновая цепь



В терминах классической органической химии полиеновая цепочка характеризуется большим числом ненасыщенных (кратных) связей $C = C$. С точки зрения электронной структуры это означает следующее. Атом углерода содержит четыре валентных электрона. Три из них, располагаясь на гибридизованных sp^2 -орбиталах, образуют насыщенные связи (или σ -связи) с соседними атомами углерода и атомом водорода. Поскольку речь идет о длинной молекуле, можно говорить, что насыщенные связи образуют глубоко лежащие целиком заполненные зоны. Волновая функция четвертого электрона (π -электрона) имеет симметрию 2 p_z -функций атома углерода (ось z направлена перпендикулярно плоскости чертежа; см. (1)) и соответствующая зона называется π -зоной. Фрагмент — CH — содержит нечетное количество электронов, и в этом смысле цепочка (1) аналогична цепочке из атомов натрия или водорода. На концах такой цепочки могут

располагаться различные группы: атомы водорода, группы CH_3 , бензольные кольца; кроме того, некоторые атомы водорода в основной цепи также могут замещаться CH_3 -группами и другими насыщенными остатками. Оказывается, что при таком замещении электронные свойства собственно π -электронной системы меняются довольно слабо, что видно, например, из сравнения оптических спектров сопряженных молекул с различными заместителями *). Поэтому мы будем характеризовать полиеновые молекулы только числом π -электронов в основной цепи N и указывать, является ли цепь открытой или замкнутой.

Существуют также длинные сопряженные системы, отличные от полиеновой цепи, например полиацены (линейная система, построенная из бензольных колец таким образом, что соседние бензольные кольца имеют одну общую связь), полифенилацетилены (полиеновая цепь, у которой атомы Н чередуются с бензольными кольцами C_6H_5) и др. Заметим, что графит также является системой с сопряженными связями. Наконец, отметим своеобразные соединения, недавно синтезированные Сладковым, Касаточкиным и др. (см. ²), состоящие только из углерода. Химическое строение этих соединений, называемых *кумуленами*, отражается формулой



Кумулены строго линейны и обладают двумя вырожденными π -зонами, характеризуемыми проекцией момента на ось молекулы $m = \pm 1$. Конечно, в кристаллическом поле это вырождение снимается, однако соответствующее расщепление мало и не влияет на оптические свойства молекул. Длина таких молекул в кристаллите достигает 1000–1500 звеньев. Более подробные сведения о химических и физических свойствах полимеров с сопряженными связями можно найти в монографиях ^{3–6}.

Научный интерес к таким системам связан в первую очередь с запросами практики. Известно, что молекулы с сопряженными связями входят

как составные части в ряд биологически активных молекул (витамин A, хлорофилл и др.). В последнее время выяснилась возможность практического использования полимеров с сопряженными связями в качестве полупроводников с хорошими эксплуатационными свойствами, а также как катализаторов ряда важнейших реакций ^{3,7}.

В физической литературе интерес к подобным системам возник в связи с предложением Литтла использовать длинные молекулы с сопряженными связями для создания сверхпроводников с высокой критической температурой ⁸. Эта идея стимулировала экспериментальное исследование таких интересных одномерных систем, как высокопроводящие комплексы на основе тетрацианхинодиметана (TCNQ) ⁹ и органические цепочки, содержащие регулярным образом вкрашенные атомы металлов Pt и Ir ⁷ (рис. 1).

Рис. 1. Структурная формула металлоорганических цепочек ⁷.

Системам с сопряженными связями посвящено наибольшее количество работ в квантовой химии. Более того, само рождение квантовой химии связано с появлением первых работ по электронному строению бензола. С тех пор все теоретические методы отрабатываются на системах с сопряженными связями. Однако лишь в последнее время использование самых

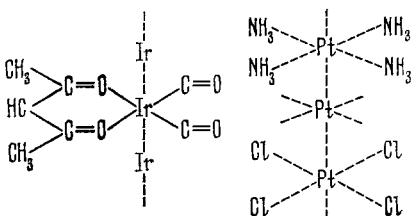


Рис. 1. Структурная формула металлоорганических цепочек ⁷.

*) Следует сказать, что полные химические названия молекул при замещении испытывают значительные изменения.

строгих методов теории многих тел позволило выяснить ряд принципиальных вопросов электронного строения больших сопряженных систем.

Говоря о факторах, которые стимулируют теоретические исследования электронного строения полимеров с сопряженными связями, нельзя не отметить следующее.

Одномерные модели довольно широко используются в теории конденсированного состояния вещества как «полигон» для испытания различных теоретических построений, математическая разработка которых для трехмерного случая оказывается слишком сложной. Достаточно назвать работы Ван-Хова, Каца и др.^{10, 11} по определению уравнения состояния одномерных газов, работу Дайсона¹² по спектру колебаний разупорядоченной цепочки, работы Бете¹³, Хюльтена¹⁴ и других¹⁵ по определению свойств одномерной антиферромагнитной цепочки и т. д. *). Одномерная модель, однако, позволяет обычно проанализировать лишь математическую структуру теории. Ее физическая адекватность реальной ситуации остается под вопросом, так как отсутствие одномерных объектов препятствует сопоставлению с экспериментом математически точных (или почти точных) одномерных решений. Полиеновые и кумуленовые цепочки до последнего времени и являлись единственными действительно существующими одномерными объектами, и их изучение, в принципе, способно помочь в отборе физически правильных теорий, описывающих не только их собственную структуру, но и, например, переход металл — диэлектрик, антиферромагнитное состояние, фазовые переходы в трехмерных кристаллах. Поэтому проблема электронного строения длинных сопряженных цепочек имеет общенаучное значение.

Отметим связь проблемы моттовского перехода металл — диэлектрик с электронным строением полимеров с сопряженными связями. Как уже отмечалось, каждый фрагмент СН в полиеновой цепочке обладает нечетным числом электронов, т. е. с точки зрения зонной схемы полиен должен быть металлом. В то же время экспериментально показано, что сопряженные полимеры типа полиена — полупроводники.

Мотт¹⁷ дал качественные соображения в пользу того, что при разведении атомов всякое конденсированное вещество (а значит, и полимерная цепочка) должно претерпеть переход металл — диэлектрик. Эти соображения, однако, слишком общие и не дают ответа на вопрос, почему при одних и тех же электронных параметрах графит является проводником (хотя и плохим), а сопряженные полимеры — полупроводниками. В дальнейшем эти соображения будут детализированы, что даст возможность объяснить экспериментальные данные об электронной структуре и физических свойствах таких соединений.

Экспериментальные факты, которые должна объяснить теория, были установлены в серии работ Брукера с сотрудниками^{18, 19} и могут быть сформулированы следующим образом²⁰:

а) Длина волны первого электронного перехода в спектрах симметричных цианиновых красителей (рис. 2), содержащих нечетное число атомов углерода в основной цепи, увеличивается на $\lambda_c = 1000 \pm 50 \text{ \AA}$ при добав-

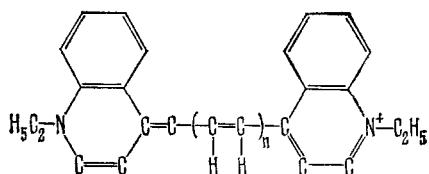


Рис. 2. Скелет симметричного цианинового красителя.

*) Чтобы получить представление о большом размахе работ с одномерными моделями, достаточно ознакомиться со сборником статей¹⁶ (который, правда, к настоящему моменту уже устарел).

лении каждой дополнительной НС = НС-группы, причем это «красное смещение» не уменьшается при переходе к более длинным цепочкам. Иными словами, это означает, что при увеличении числа атомов N до бесконечности энергия первого оптического перехода ΔE стремится к нулю.

б) У молекул полиенов (а также несимметричных красителей) полоса первого перехода лежит в более коротковолновой области, чем следует из этого правила, и его энергия стремится к конечному, отличному от нуля пределу при $N \rightarrow \infty$. Это предельное значение получило название *энергетической щели* ΔE_∞ ; ее величина, полученная экстраполяцией частот до $N = 30$ (их сводку см. в работе²¹), равна 2,25 эв²².

Поведение энергии первого перехода в симметричных красителях (пункт а)) может быть объяснено в рамках простейших одноэлектронных методов — «свободного электрона» и молекулярных орбит (МО).

Модель свободного электрона приводит к следующей формуле для ΔE ^{23, 24}:

$$\Delta E = h^2 (8md^2)^{-1} (N + 1)/N^2$$

(для полиеновой цепочки $d = \cos 30^\circ \cdot 1,40 \text{ \AA}$ ¹⁹). В результате длина волны первого перехода пропорциональна N и $\lambda_c \approx 900^\circ \text{ \AA}$ ^{*}), что, учитывая грубость модели, удовлетворительно согласуется с данными Брукера. В самом простом варианте метода МО

$$\Delta E = -4\beta \sin [\pi/2 (N + 1)],$$

так что $\Delta\lambda \sim N$, $\lambda_c = \hbar c/\beta$ и, если использовать $\beta = 4,0 \text{ эв}$, полученное из анализа спектров коротких полиенов, также получаем согласие с результатами Брукера. Однако эти простые формулы, приводя к нулевому значению ΔE_∞ , не передают ситуацию в полиенах (которые как раз должны были бы лучше описываться простыми методами, так как не содержат гетероатомов). Как показал Малликен²⁵, этот результат сохраняется и для усовершенствованных вариантов метода МО. Заметим, что отличие в поведении ΔE_∞ для симметричных красителей и полиенов удивительно вообще, безотносительно к результатам, даваемым простыми методами, так как эти цепочки отличаются лишь концевыми группами, и при увеличении числа атомов, когда концевыми эффектами можно пренебречь, их «объемные» характеристики (в том числе и ΔE_∞) должны совпадать. Таким образом, оптический эксперимент ставит перед теорией две проблемы: 1) выяснение причины появления щели в спектре полиенов; 2) выяснение причины отличий в свойствах симметричных красителей и полиенов.

Отметим сразу, что подавляющее большинство теоретических работ посвящено решению первой проблемы. Это обусловлено следующими причинами. Полиеновые цепочки и симметричные красители отличаются между собой так же, как идеальный кристалл и кристалл с примесью. Поэтому, в то время как использование трансляционной симметрии позволяет получить для полиенов ряд строгих (а иногда и точных; см. ниже) результатов, для симметричных красителей это невозможно. Кроме того, теоретическое описание в рамках модельных гамильтонианов требует для полиенов значительно меньшего числа неопределенных (подбираемых из сопоставления с экспериментом) параметров, чем для красителей, что, естественно, также повышает достоверность получаемых результатов. Наконец, интерпретация самого оптического эксперимента для полиенов более однозначна, чем для красителей. Поэтому в настоящей статье также рассматривается в основном первая проблема. Несколько слов о возможных причинах отличий в спектрах полиенов и красителей будет сказано в конце обзора.

^{*}) При добавлении одного звена N увеличивается на 2.

2. ГИПОТЕЗА АЛЬТЕРИРОВАНИЯ СВЯЗЕЙ В ДЛИННЫХ ПОЛИЕНОВЫХ ЦЕПОЧКАХ

В этой главе мы рассмотрим гипотезу, согласно которой причиной образования щели в электронном спектре полиенов является неустойчивость основного (металлического) состояния равносвязанной цепочки по отношению к ядерным смещениям, приводящим к образованию конфигурации с альтернирующими длинами связей. Хотя в настоящее время эта гипотеза имеет, по-видимому, лишь историческое значение в проблеме электронного строения длинных молекул с сопряженными связями, тем не менее до недавнего времени она служила единственным объяснением наличия щели в оптическом спектре полиенов. Более того, эта точка зрения импонирует химикам, изучающим свойства полимеров с сопряженными связями, так как для коротких цепей различие двойных и одинарных связей установлено экспериментально. Видимо, именно этим фактом объясняется большая живучесть этой гипотезы. Например, несколько последних монографий, посвященных органическим полупроводникам, содержат изложение этой гипотезы как установленного факта³⁻⁵. В связи с этим мы дадим достаточно развернутое изложение и подробную критику этих представлений.

Качественная сторона вопроса полностью содержится в утверждении, известном как «теорема Пайерлса»²⁶ о невозможности существования одномомерного металла. Изложим ее содержание для интересующего нас случая²⁷.

Пусть имеется равносвязанная гомоатомная одномерная цепочка, каждый атом которой поставляет в систему один электрон. Будем предполагать выполненным адиабатическое приближение. Электронные уровни такой системы в одноэлектронном приближении образуют одну, наполовину заполненную в основном состоянии зону. Рассмотрим возмущение V , сводящееся к бесконечно малому сдвигу каждого второго атома в одном и том же направлении (альтернирование). При этом зона расщепляется на две зоны, разделенных энергетической щелью. В основном состоянии заполнена только нижняя зона. Такое возмущение смешивает уровни, симметричные относительно уровня Ферми. Так как состояния, энергии которых близки к фермиевской, почти вырождены, поправка к уровням, вычисленная по теории возмущений, линейна по V и для уровней в нижней зоне отрицательна. В то же время поправка к остальным уровням, а также увеличение потенциальной энергии остова квадратично по V . В результате суммарная энергия цепочки понизится, т. е. конфигурация бесконечной равносвязанной гомоатомной цепочки оказывается неустойчивой.

В заключение обсуждения теоремы Пайерлса подчеркнем, что ее доказательство существенным образом основано на предположении о по крайней мере качественной справедливости одноэлектронной схемы. Иными словами, механизм образования щели, описываемый теоремой Пайерлса, обязательно реализуется в том случае, если отсутствует какой-либо другой механизм ее образования (электрон-фононное взаимодействие с образованием сверхпроводящей щели, межэлектронное взаимодействие, приводящее к переходу металл — диэлектрик и т. д.).

Прежде чем перейти к количественному описанию альтернирования, введем гамильтониан рассматриваемой π -системы

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{n, m, \sigma} \hat{c}_{n\sigma}^+ \hat{c}_{m\sigma} \beta_{mn} + \sum_{n, m, \sigma, \sigma'} \gamma_{nm} \hat{c}_{n\sigma}^+ \hat{c}_{n\sigma} \hat{c}_{m\sigma'}^+ \hat{c}_{m\sigma'} + \hat{\mathcal{H}}_o; \quad (2)$$

здесь $\hat{c}_{n\sigma}^+$ и $\hat{c}_{m\sigma}^+$ — операторы рождения и уничтожения электронов со спином σ в узлах n и m соответственно, β_{nm} — резонансный интеграл связи

между атомами n и m . Обычно его считают некоторой стандартной функцией длины связи R_{mn} между атомами n и m :

$$\beta_{mn} = \beta(R_{mn}) < 0. \quad (3)$$

Так как длина С = С-связи в различных сопряженных молекулах мало отличается от своего среднего значения 1,40 Å (длина С = С-связи в бензоле), вместо функции (3) можно пользоваться ее разложением вблизи среднего расстояния

$$\beta_{mn} = \beta(R_0) + \beta'(R_0)\delta R_{mn}. \quad (4)$$

Второй член в (2) описывает кулоновское отталкивание электронов, γ_{mn} — кулоновский интеграл. Наконец, \mathcal{H}_σ — энергия σ -электронов, которую с достаточной точностью можно считать равной сумме σ -энергий их связей в молекуле:

$$\mathcal{H}_\sigma = \sum_{m,n} E_\sigma(R_{mn}), \quad E_\sigma(R_{mn}) = E_\sigma(R_0) + (k_{mn}/2)(\delta R_{mn})^2. \quad (5)$$

Возможность альтернирования длин связей в бесконечных полиеновых цепочках исследовалась в работах ¹ еще до того, как было экспериментально доказано существование щели в их энергетическом спектре. Их авторы хотели ответить на вопрос, сохраняется ли наблюдающееся у коротких полиенов альтернирование (оно составляет, например, 0,14 Å в бутадиене ($N = 4$) ²⁸ и 0,10—0,12 Å в тетраене ($N = 8$) ²⁹) при переходе к более длинным цепочкам. Рассмотрение проводилось простым методом МО (т. е. при $\gamma_{mn} = 0$ в (2)) с использованием различных значений резонансных интегралов $|\beta_1| > |\beta_2|$ для отличающихся по длине связей $r_1 < r_2$.

Хотя окончательный вывод этих работ — об энергетической невыгодности альтернирования в одноэлектронном приближении — оказался впоследствии ошибочным, полученные в них выражения для одноэлектронных уровней энергии

$$\epsilon_k = \pm (\beta_1^2 + \beta_2^2 + 2\beta_1\beta_2 \cos k)^{1/2} \quad (6)$$

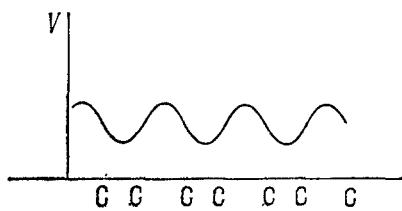
Рис. 3. Вид одноэлектронного потенциала ^{30, 31}.

были правильными и показывали, что при наличии альтернирования в одноэлектронном спектре цепочки возникает щель. Впервые гипотеза об альтернировании как причине возникновения щели была высказана в работах Куна ^{28, 30, 31}. В этих работах рассчитывался спектр собственных значений одноэлектронного гамильтонiana с потенциалом, вид которого изображен на рис. 3. Уравнение с таким потенциалом решается численно, но полученные значения энергий переходов удовлетворительно описываются формулой

$$\Delta E = (h^2/8mL^2)(N+1) + V_0(1 - N^{-1}),$$

где N — число атомов в цепи, L — ее длина. Можно получить удовлетворительное согласие с экспериментом, положив $V_0 \approx 2$ эв. При этом оставалось, однако, неясным, откуда возникло само альтернирование длин связей.

Чтобы сделать рассмотрение более убедительным, необходимо было дать более строгое доказательство энергетической выгодности альтернирования. Первые доказательства такого рода были получены в работах ^{20, 29, 32} путем непосредственного расчета в приближении МО и сравнения электронных энергий конфигураций с различными степенями альтерни-



рования. Выгодное отличие работы Лонге-Хиггинса и Сэйлема³³ заключалось в том, что здесь доказательство необходимости альтернирования в приближении МО отделено от его численных оценок и проведено для хорошо определенной простой модели.

Вычислим E_π для циклического полиена, содержащего $4n + 2$ атома, полагая, что альтерируют соседние связи и соответствующие β_{mn} . Уравнения простого метода МО приводят к выражению (6) для одноэлектронных энергий с квазимпульсом $k = 2\pi/(2n + 1)$; $j = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm n$. Одноэлектронные уровни образуют две зоны: заполненную ($\beta_1 + \beta_2 \leq \varepsilon_k \leq -|\beta_1 - \beta_2|$) и вакантную ($|\beta_1 - \beta_2| \leq \varepsilon_k \leq |\beta_1 + \beta_2|$), разделенные запрещенной зоной шириной $2(|\beta_1 - \beta_2|)$. Поэтому π -электронная часть энергии основного состояния есть

$$E_\pi = -2 \sum_{k=-n}^n \varepsilon_k. \quad (7)$$

Пусть каким-либо способом цепочка приведена в состояние с выравненными связями и затем произошло такое малое изменение координат ядер, что одна из двух соседних связей удлинилась на δR , а другая сократилась также на δR . При использовании (4)–(7) можно в пределе $N \rightarrow \infty$ получить следующую формулу для изменения $\Delta E(x)$ энергии при таком смещении³⁴:

$$\Delta E(x) = ax^2 + bx^2 \ln(x_0/x), \quad (8)$$

$$a = (k/2) + [(\beta')^2/\pi |\beta|], b = 2(\beta')^2/\pi |\beta|, x_0 = 4|\beta/\beta'|, x = \delta R/R,$$

где k — силовая постоянная гипотетической σ -связи, R — длина связи в равносвязной цепочке. Так как при малых x второй член справа всегда превышает первый, при $x = 0$ $\Delta E(x)$ имеет максимум. Если минимизировать (8) по x , можно определить равновесное расстояние и, следовательно, величину щели.

Для проведения количественных оценок необходимо знание параметров k и β' , входящих в формулу (8). В рамках использованного полуэмпирического подхода наиболее последовательным представляется их определение путем сопоставления с экспериментальными данными по колебательным частотам и геометрии органических молекул; соответствующий метод был разработан в исследованиях³⁵. Сущность метода сводится к следующему.

Если предположить, что наличие π -электронов приводит к малому изменению длии связей на δR_m и углов на $\delta\varphi_l$ по сравнению с их значениями в гипотетической молекуле без π -электронов, то в приближении МО энергия молекулы имеет вид

$$E = E_\sigma^{(0)} + 2 \sum_i \beta_i P_i + \sum_m (1/2) k_{1m} \delta R_m^2 + \sum_l (1/2) (k_2 R^2) \delta\varphi_l^2, \quad (9)$$

где β_i — резонансные интегралы для соседних атомов, а P_i — соответствующие элементы матрицы плотности. Варьируя (с учетом (4)) полную энергию (9) по независимым δR_m , $\delta\varphi_l$, получим такие значения δR_m , $\delta\varphi_l$, при которых она минимальна. Найденные δR_m , $\delta\varphi_l$ сложным образом зависят от элементов матрицы плотности; они должны быть подставлены в выражение для E , после чего (9) превратится в нелинейное уравнение для нахождения P_i . Решение этого уравнения нужно снова подставить в формулы для δR_m , $\delta\varphi_l$ и т. д. до тех пор, пока эта итерационная процедура не приведет к самосогласованию. Для молекулы, не содержащей замкнутых циклов, варьирование (9) по δR_i дает

$$\delta R_i = -2\beta_i' P_i / (k_i + 2\beta_i'' P_i), \quad R_i = R_{0i} + \delta R_i. \quad (10)$$

Эта формула содержит четыре параметра (R_{0i} , β'_i , k_i и β''_i), для определения которых можно использовать тот факт, что у четырех веществ — графита, бензола, этилена и ацетилена — P_i определяется только свойствами симметрии, а равновесные расстояния измерены рентгенографически. Затем полученные значения параметров могут быть проверены путем расчета и сопоставления с экспериментом длин связей у большого количества органических молекул. Кроме того, после определения равновесных расстояний выражение (9) превращается в квадратичную форму по малым смещениям ядер из положений равновесия. Это дает возможность обычным образом построить уравнения движения для колебательных координат молекулы и найти соответствующие частоты нормальных колебаний, которые также можно сопоставить с экспериментально измеренными частотами в спектрах инфракрасного поглощения молекул. Это дает еще один независимый способ полуэмпирического определения параметров k , β' , β'' . Такая процедура была проведена в работе ³⁵, и были найдены значения этих параметров, удовлетворяющие большому числу экспериментальных данных и потому достаточно надежные.

Использование этих параметров приводит к значению щели $\Delta E_\infty \approx 0,1—0,3$ эв, что на порядок меньше величины $\Delta E_{\text{эксп}} = 2,25$ эв ²², полученной экстраполяцией экспериментальных данных. Отметим, что авторы работы ³³, использовавшие другой метод определения параметров, так же получили $\Delta E_\infty = 0,25$ эв. Такое несоответствие между экспериментальными данными о величине щели и теоретически вычисленными по гипотезе альтернирования послужило первым указанием на ошибочность последней. Следует также указать на экспериментальное доказательство отсутствия альтернирования (рис. 4) у циклических молекул $C_{18}H_{18}$.

Рис. 4. Скелет 18-анулены ($C_{18}H_{18}$).

На рисунке 4 изображена структура скелета 18-анулены ($C_{18}H_{18}$). Скелет имеет форму восьмиугольника с внутренними диагональными связями, что соответствует расположению двойных связей в 18-анулене. Молекула имеет симметрию D_{3h} .

Дальнейшим развитием исследований в этом направлении была серия работ Шусторовича и Попова ^{4, 27}, в которых для расчета зонной структуры полиеновых цепочек был использован полуэмпирический вариант метода самосогласованного поля. Авторам удалось при учете межэлектронного взаимодействия получить близкое к экспериментальному значение щели. Однако использованные ими параметры не были корректным образом согласованы с экспериментальными данными о геометрии и колебательных спектрах малых молекул с сопряженными связями. Поэтому полученное в этих работах согласие ширины щели с экспериментом не может служить доказательством справедливости гипотезы об альтернировании.

Следует сказать об одной непоследовательности, допущенной в работе ²⁸. Для определения равновесных расстояний в бесконечно длинном полиене использовалась полученная в работе ³¹ формула типа (10) ³⁶, тогда как из общего анализа применимости этой формулы следует, что она неприменима, когда энергия зависит от x как $x^2 \ln x$.

Отметим, что, хотя результат Лонге-Хиггинса и Сэйлема о неустойчивости равносвязанной конфигурации полиена в приближении МО по отношению к альтернированию представляется прямым следствием теоремы Пайерлса, его нельзя считать в этом смысле тривиальным и распространять без конкретного анализа на любую протяженную сопряженную систему. Одно из условий выполнимости этой теоремы заключается в том, что

соответствующее ядерное смещение способно смешивать состояния верхней и нижней половин зоны. Выяснение того, удовлетворяет ли альтернирование связей этому условию, должно производиться в каждом конкретном случае отдельно. Так, проведенное в работе ³⁷ рассмотрение ситуации в полиаценах показало, что альтернирования здесь может и не быть, так как смыкающиеся зоны обладают такой симметрией, что взаимодействие с антисимметричным колебанием не смешивает принадлежащие им состояния.

Рассмотрим кратко еще одну попытку объяснить наличие щели в оптическом спектре полиенов, связанную с привлечением представлений о плазменных колебаниях. Впервые плазменные колебания в полиеновых цепочках рассматривались в работе ³⁸. Ее авторы нашли, что, как и в трехмерном случае, спектр плазмонов в равносвязной цепочке начинается с некоторой конечной частоты (т. е. $\lim_{k \rightarrow 0} \omega_p(k) = \omega_{0p} \neq 0$). Они высказали

также мысль, что первый оптический переход в полиенах связан с возбуждением плазмона, так что наблюдаемая на опыте зависимость частоты перехода от числа атомов объясняется отличием от нуля предельной плазменной частоты. В дальнейшем, однако, было установлено ³⁹, что авторы ³⁸ слишком увлеклись аналогией с трехмерной задачей и неправильно оценили ряд матричных элементов межэлектронного взаимодействия. Более корректное рассмотрение ³⁸ показало, что в равносвязной полиеновой цепочке (точнее — в цепочке с одноэлектронным спектром металлического типа) спектр плазмонов начинается с нуля (при малых k $\omega(k) \sim k \ln^{1/2}(k_0/k)$ *). Этот результат отвергал предложенную в работе ³⁸ интерпретацию оптического эксперимента.

В работах ⁴¹⁻⁴³ были рассмотрены плазменные колебания полиеновой цепочки в предположении, что ее одноэлектронный спектр обладает щелью. Было показано, что при щели $\Delta E_\infty \approx 2,5$ эв предельное значение плазменной частоты 5—6 эв. Таким образом, спектр плазменных волн расположен значительно выше спектра одночастичных возбуждений и не влияет существенным образом на наблюдаемое оптическое поглощение.

В работе ⁴² было установлено, что, кроме плазменной, в полиеновых цепочках может существовать еще одна ветвь коллективных возбуждений — *экстон Vanье — Motта*. В спектре поглощения он должен давать водородоподобную серию (возможно, без первой линии), расположенную вблизи основного межзонного перехода. Пока что экспериментально обнаружить такой спектр не удалось.

3. КОРРЕЛЯЦИЯ ЭЛЕКТРОНОВ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР ПОЛИЕНОВЫХ ЦЕПОЧЕК

Как мы уже указывали, первоначальным импульсом, натолкнувшим исследователей на мысль о том, что причина наличия щели в электронном спектре полиенов — чередование связей, было наблюдаемое на опыте альтернирование длин связей в коротких цепочках. Подкрепленное затем теоремой Пайерлса о неустойчивости одномерного металла по отношению к электрон-фононному взаимодействию, такое объяснение стало представляться единственным возможным. Между тем само утверждение о том, что равносвязанная цепочка по своей электронной структуре является металлом (т. е. веществом с частично заполненной валентной зоной), основано на предположении, что зонная схема (и, в частности, обычный метод MO)

*.) В кумуленах, как это следует из работы Шусторовича и Попова ²⁷, кроме этой ветви, должна существовать еще одна плазменная ветвь, также начинающаяся с нуля.

всегда пригодна для описания основного и нижайших возбужденных состояний систем такого типа. Однако, как отмечено во введении (гл. 1), Мотт (см. ¹⁷, ⁴⁴) дал качественное объяснение необходимости перехода металлов — диэлектрик при увеличении постоянной решетки a в веществах с частично заполненной зоной (например, гипотетического кристалла атомов водорода) даже в пренебрежении электрон-фононным взаимодействием. На языке формул это означает, что для некоторых веществ (металлов) основное состояние правильно описывается волновой функцией в виде детерминанта Слэйтера, построенного из блоховских функций (метод ЛКАО), — в этом случае мы получаем частично заполненную зону и металлическую проводимость. Для других веществ (несмотря на то, что они построены из атомов с неполностью занятими оболочками) правильное описание основного состояния дается слэйтлеровским детерминантом, элементами которого являются атомные функции или функции Ванье (метод Гайтлера — Лондона (ГЛ), или метод валентных связей (ВС)). Наиболее естественно этот второй метод приводит к расположению спинов, характеризующему антиферромагнетик. При этом нижайшие возбуждения, не отделенные щелью от основного состояния, — спиновые волны — не сопровождаются переносом заряда. Последний становится возможным лишь для возбуждений, связанных с переходом электрона с одного атома на другой и отделенных от основного состояния щелью $\sim I - A$. Следует ожидать, что для описания перехода металл-диэлектрик в рамках зонной модели (МО) необходимо использовать такое ее расширение, которое предоставляется собой промежуточный вариант между методами МО и ВС.

В поисках золотой середины Лёвидином ⁴⁵ был разработан метод расчета электронных волновых функций кристаллов и молекул, представляющий синтез двух основных приближений. Этот метод получил название *метода альтернантных молекулярных орбиталей* (АМО) или, в более общем случае, *метода разных орбиталей для разных спинов* (МРОПС). Идеи, использованные при этом Лёвидином, были впервые применены Хилераасом ⁴⁶ для расчета атома гелия и Вейнбаумом ⁴⁷ для расчета молекулы водорода. Для метода АМО используются и другие названия, конкретизирующие используемую вычислительную схему. Так, если варьирование энергии производится на компоненте волновой функции метода АМО с определенной мультиплетностью, то соответствующий метод называют *расширенным методом Хартри — Фока* (РМХФ). Если же выделение указанной компоненты не производится, то такой метод называют *неограниченным методом Хартри — Фока* (НМХФ). Существует также название «*обобщенный метод ХФ*», которое в разных работах означает либо РМХФ, либо НМХФ, поэтому мы его использовать не будем.

Впервые идеи Мотта были привлечены для объяснения конечной величины первого электронного перехода в длинных полиеновых цепочках Мисуркиным и одним из авторов ⁴⁸. Были рассмотрены нетривиальные решения уравнения самосогласованного поля (ССП) для π -электронов полиеновой цепочки. Для описания полиеновой цепочки в работе ⁴⁸ использовался одномерный гамильтониан Хаббарда ⁴⁹.

$$\hat{\mathcal{H}} = \beta \sum_{v, \sigma} \hat{C}_{v\sigma}^+ (\hat{C}_{v+1, \sigma} + \hat{C}_{v-1, \sigma}) + \gamma \sum_{v, \sigma} \hat{n}_{v\sigma} \hat{n}_{v, -\sigma}, \quad (11)$$

где $\beta < 0$ — резонансный интеграл, $\gamma > 0$ — параметр кулоновского взаимодействия электронов на одном атоме, α_0 — кулоновский интеграл. $\hat{C}_{v\sigma}^+$, $\hat{C}_{v\sigma}$ — операторы рождения и уничтожения электрона на атоме v со спином соответственно $\sigma = \uparrow, \downarrow$.

Гамильтониан (11) был предложен Хаббардом ⁴⁹ для описания d - и f -электронов в переходных металлах и редких землях. Пригодность

такого приближения для описания полиеновой цепочки будет рассмотрена ниже.

В использованном приближении уравнения Хартри — Фока имеют вид

$$E_l C_{v\sigma}^l = \alpha_0 C_{v\sigma}^l + \beta (C_{v+1,\sigma}^l + C_{v-1,\sigma}^l) + \gamma n_{v,-\sigma} C_{v\sigma}^l, \quad (12)$$

где $C_{v\sigma}^l$ — коэффициенты разложения молекулярной орбитали $\Psi_{l\sigma}$ по атомным $\varphi_{v\sigma}$, $n_{v\sigma} = \sum_l |C_{v\sigma}^l|^2 n_{l\sigma}$ — средние по искомому состоянию.

Уравнения (12) имеют решения

$$E_l = \alpha_0 + 0,5\gamma \pm [(\gamma\delta)^2 + 4\beta^2 \cos^2(\pi l/N)]^{1/2}, \quad (13)$$

где $2N$ — число атомов в цепочке.

Если $N = 2p + 1$, то в основном состоянии заполнены уровни, которым соответствует знак минус перед корнем в (13) и для которых $-p \leq l \leq p$. Возбужденным состояниям соответствует знак плюс перед корнем в (13). Заполненным в основном состоянии уровням отвечают следующие значения коэффициентов:

$$C_{v\sigma}^l = [\cos \theta_l (2N)^{-1/2}] e^{i\pi v l / N} + \tau_\sigma [\sin \theta_l (2N)^{-1/2}] e^{i\pi v(l+N)/N}, \quad (14)$$

где $-p \leq l \leq p$. Волновые функции вакантных молекулярных орбит имеют вид

$$C_{v\sigma}^l = -\tau_\sigma [\sin \theta_l (2N)^{-1/2}] e^{i\pi v l / N} + [\cos \theta_l (2N)^{-1/2}] e^{i\pi v(l+N)/N}, \quad (15)$$

где

$$\sin 2\theta_l = \gamma\delta [(\gamma\delta)^2 + 4\beta^2 \cos^2(\pi l/N)]^{-1/2}, \quad (16)$$

$$\tau_\sigma = \begin{cases} +1 & (\sigma = \uparrow), \\ -1 & (\sigma = \downarrow). \end{cases}$$

Параметр δ определяется из уравнения

$$(2N)^{-1} (\gamma/2 |\beta|) \sum_{l=-p}^p [(\gamma^2\delta^2/4\beta^2) + \cos^2(\pi l/N)]^{-1/2} = 1. \quad (17)$$

Уравнение (17) имеет два решения. Первое решение $\delta = 0$ соответствует обычному методу Хартри — Фока, при этом

$$C_{v\uparrow}^l = C_{v\downarrow}^l, \quad E_l = 2\beta \cos(\pi l/N).$$

При $\delta \neq 0$ энергия основного состояния полиеновой цепочки ниже, чем при $\delta = 0$ для $N \rightarrow \infty$. Основное состояние системы при $\delta \neq 0$ отделено от возбужденных щелью, которая равна

$$\Delta E = 2\gamma\delta, \quad (18)$$

где $\delta > 0$ определяются из (17). В расчете на один электрон НМХФ дает следующее выражение для энергии $E(N)/N$ ($N \rightarrow \infty$) ⁴⁸:

$$\epsilon(\delta) = \alpha_0 + (4\beta/\pi) \int_0^{\pi/2} [(\delta^2\gamma^2/4\beta^2) + \cos^2 k]^{1/2} dk + \gamma(0.25 + \delta^2).$$

Из этого выражения следует, что $\epsilon(\delta) < \epsilon(0)$. Отметим также, что при разведении ядер, т. е. при $\beta/\gamma \rightarrow 0$ величина $\epsilon(\delta)$ обнаруживает правильное асимптотическое поведение (с точностью до коэффициента) ⁴⁸:

$$\epsilon(\delta) \approx \alpha_0 - (2\beta^2/\gamma) + \dots,$$

тогда как точная энергия при этом ведет себя как $\varepsilon = \alpha_0 - 2,76\beta^2/\gamma + \dots$ ¹³, а энергия обычного метода МО $\varepsilon(0) = \alpha_0 + (4\beta/\pi) + 0,25\gamma$ имеет неправильное поведение.

Правильную асимптотику величины $\varepsilon(\delta)$ можно объяснить наличием в волновой функции НМХФ составляющей метода ВС, что позволяет учесть значительную часть корреляционной энергии полиеновой цепочки.

Следует привести очень важную асимптотику для ΔE при $(\gamma/\beta) \rightarrow 0$. При этом

$$\Delta E = 16\beta e^{-2\pi|\beta|/\gamma}.$$

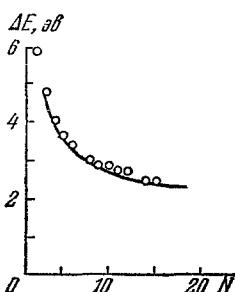


Рис. 5. Теоретические и экспериментальные значения $\Delta E(N)$ ⁴⁸.

Формулы (13) и (17) позволяют оценить величину первого электронного перехода в зависимости от N . Численный анализ⁴⁸ показал, что при значениях параметров $\beta = -2,4$ эв, $\gamma = 5,42$ эв, которые, по-видимому, близки к их реальным значениям в полиеновой цепочке⁵⁰, теоретические значения $\Delta E(N)$ ⁴⁸ хорошо согласуются с экспериментальными (рис. 5). Таким образом, особенности оптического спектра полиенов можно объяснить путем корректного учета межэлектронного взаимодействия, не прибегая к гипотезе об альтернировании длин связей.

Бычковым, Горьковым и Дзялошинским⁵¹ и Поповым⁵² было пока зано, что если предположить, что энергетическая щель в длинных одномерных системах обусловлена совместным влиянием альтернирования и межэлектронной корреляции, то $\Delta = (\Delta_{\text{корр}}^2 + \Delta_{\text{ал}}^2)^{1/2}$.

Однако из результатов работ^{33–35, 48} видно, что при реальных параметрах, характерных для полиеновой цепочки, $\Delta_{\text{ал}} \approx 0,1\Delta_{\text{эксп}}$, $\Delta_{\text{эксп}} \approx \Delta_{\text{корр}}$. Поэтому альтернирование, даже если оно выгодно энергетически, может давать в величину наблюдаемой оптической щели вклад не более одного процента ее экспериментального значения. При учете взаимодействия электронов более сложным становится вопрос об энергетической выгодности альтернирования. В частности, простые качественные соображения, приводящие к теореме Пайерлса и необходимости альтернирования, при наличии корреляционной щели неприменимы, так как теперь все поправки к энергии за счет альтернирования — второго порядка по вносимому им возмущению и имеют разные знаки. В результате вопрос о наличии альтернирования может быть решен только путем проведения численных расчетов его энергетической выгодности. Такой расчет был впервые выполнен Поповым⁵⁰. Его принципиальная схема — та же, что при получении (8), однако вместо (6) для одноэлектронных уровней ε_k использовалась формула

$$\varepsilon_k = \pm ((\gamma\delta)^2 + \beta_1^2 + \beta_2^2 + 2\beta_1\beta_2 \cos k)^{1/2},$$

отличающаяся от (13) введением предполагаемого альтернирования; энергия σ -остова учитывалась, как в работе²⁸. Как и следовало ожидать, окончательный результат зависит от численного значения γ и β ; оценка параметров, сделанная в работе⁵⁰, приводит к выводу об энергетической выгодности равносвязной конфигурации. К такому же выводу пришли авторы работ^{53 *}.

*) В работе⁵⁴ был получен противоположный результат, и при учете корреляции в рамках РМХФ конфигурация с альтернированием оказалась энергетически более выгодной, чем равносвязная. Однако крайне малый выигрыш энергии за счет альтернирования ($\sim 0,04$ эв на атом) и использование параметров, не откалиброванных по колебательным спектрам, делают выводы⁵⁴ малоубедительными.

Таким образом, появилась новая гипотеза о происхождении щели в оптическом спектре длинной полиеновой цепочки, в рамках которой эта щель объясняется взаимодействием электронов. Причем для того, чтобы получить щель в спектре полиеновой цепочки, достаточно учесть взаимодействие электронов в рамках НМХФ.

В работе⁵⁵ тем же методом были рассмотрены свойства других полимеров с сопряженными связями, для которых есть экспериментальные данные относительно оптических спектров.

Известно, что первый электронный переход в кумуленовой цепи из N атомов углерода имеет частоту порядка 1,0 эв при $N \rightarrow \infty$ ⁵⁶ и кумулены, таким образом, являются диэлектриком, в то время как графит обладает металлической проводимостью (хотя и малой по сравнению с типичными металлами).

Результаты расчетов показывают, что НМХФ приводит к конечному значению величины первого электронного перехода ΔE в длинной кумуленовой цепи при любом $\gamma > 0$, причем величина ΔE хорошо согласуется с экспериментом для реальных значений параметров. В случае графита щель в одночастичном спектре имеется лишь тогда, когда $\gamma/2|\beta| > 1,13$, реальные же значения параметров таковы, что $\gamma/2|\beta| \approx 1,13$. Таким образом, результаты НМХФ правильно описывают оптические свойства кумуленов и не противоречат эксперименту для графита.

Отметим также, что экспериментально изученные свойства одномерных цепочек комплексов на основе TCNQ (положение и величина щели в одноэлектронном спектре, распределение заряда вдоль стопки молекул) хорошо описываются в рамках корреляционной модели без привлечения гипотезы об альтернировании. К такому же выводу приводит исследование органических цепочек с вкрапленными атомами Pt и Ir, для которых, в частности, имеются надежные рентгенографические данные⁵⁷.

Здесь необходимо сказать также несколько слов о приближении, в котором полагают $\gamma_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}\gamma$. Такое приближение на первый взгляд является непоследовательным, ибо в нем игнорируется дальнодействующий характер кулоновского взаимодействия. Однако, как показано Рюденбергом, а также Меррелом и Сэйлемом⁵⁸, влияние $\gamma_{\mu\nu}$ ($\mu \neq \nu$) на электронный спектр можно частично учесть перенормировкой параметров γ и β , по крайней мере в приближении ССП. Поскольку параметры выбираются эмпирически, учет $\gamma_{\mu\nu}$ ($\mu \neq \nu$) не является существенным качественно. Прямыми подтверждением такой точки зрения явилась работа Фукутоме⁵⁹, в которой также были найдены нетривиальные решения уравнений ССП для полиеновой цепочки. Однако, в отличие от⁴⁸, в работе⁵⁹ были учтены все $\gamma_{\mu\nu}$. При этом было получено нетривиальное решение уравнений ССП, свойства которого целиком аналогичны свойствам решения, описываемого выражениями (13) — (16) при $\delta > 0$.

Рассмотрим еще один аспект, связанный с нетривиальным решением уравнений (12). Напомним, что уравнения (12) имеют два решения: тривиальное ($\delta = 0$) и нетривиальное ($\delta \neq 0$). Возникает вопрос: какой природы возмущение может перевести систему из неустойчивого состояния, описываемого тривиальным решением, в состояние, описываемое нетривиальным решением $\delta \neq 0$ *)? Ответ на этот вопрос дан в работе⁶⁰. Оказывается, что тривиальное решение неустойчиво относительно сколь угодно малого возмущения, вызывающего спиновую поляризацию электронных оболочек полиена. Таким возмущением может служить, напри-

*) Как отмечалось выше, состояние, описываемое тривиальным решением уравнений ССП ($\delta = 0$), неустойчиво относительно колебания цепочки, связанного с альтернированием связей.

мер, добавление электрона к цепочке. В приближении Хартри — Фока гамильтониан (11) с точностью до постоянной имеет вид для системы $2N$ электронов

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \sum_{k\sigma} \varepsilon_0(k) \hat{a}_{k\sigma}^\dagger \hat{a}_{k\sigma}, \quad (19)$$

где $\varepsilon_0(k) = 2\beta \cos k$, $\hat{a}_{k\sigma}$ — операторы рождения и уничтожения электрона в зонном состоянии $\Phi_{k\sigma} = (N)^{-1/2} \Sigma (\sin kv) \varphi_{\mu\nu}$. Подобный выбор зонных функций позволил явно учесть концевые эффекты. Это, как мы увидим ниже, оказалось важным для приложений. Добавление электрона к цепочке приводит к некоторому малому изменению гамильтониана (19):

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \sum_k \Delta_\sigma \hat{a}_{k\sigma}^\dagger \hat{a}_{k\sigma}, \quad (20)$$

где $\bar{k} = \pi - k$ и предполагается, что добавленный электрон занял нижайшую вакантную орбиталь $k = \pi/2$, $\sigma = \uparrow$. Переходом к новым операторам

$$\begin{aligned} \hat{b}_{k\sigma}^{(1)} &= (\hat{a}_{k\sigma} - \tau_\sigma \xi_k \hat{a}_{\bar{k}\sigma}) (1 + \xi_k^2)^{-1/2}, \\ \hat{b}_{k\sigma}^{(2)} &= (\hat{a}_{\bar{k}\sigma} + \tau_\sigma \xi_k \hat{a}_{k\sigma}) (1 + \xi_k^2)^{-1/2} \end{aligned}$$

гамильтониан (20) диагонализуется. Для самосогласования необходимо, чтобы Δ_σ , вычисленные на новой функции основного состояния

$$\Psi(n) = \hat{b}_{\pi/2, \uparrow}^{(1)\dagger} \prod_{k < \frac{\pi}{2}} \hat{b}_{k\uparrow}^{(1)\dagger} \hat{b}_{k\downarrow}^{(1)\dagger} |0\rangle,$$

где $n = 2N + 1$, совпадали с исходными. Это приводит к уравнению для Δ_σ

$$\Delta_\uparrow = -\Delta_\downarrow = \Delta, \quad (\gamma/\pi) \int_0^{\pi/2} dk [4\beta^2 \cos^2 k + \Delta^2]^{-1/2} = 1,$$

которое совпадает с (17). Выражение для энергий заполненных и вакантных уровней также совпадает с (13). Исключение представляет уровень, относящийся к $k = \pi/2$: $\varepsilon_{\pi/2, \sigma} = -\tau_\sigma \Delta$.

Таким образом, авторы работы ⁶⁰ распространяли решение НМХФ на длинные полиеновые цепочки с нечетным числом электронов — нейтральные полиен-радикалы.

Как было показано Бэргреном и Йохансоном ^{61, 62}, щель в спектре одночастичных возбуждений полиеновой цепочки можно получить не только в НМХФ, но также и в методе волн спиновой плотности (МВСП), предложенном Оверхаузером ⁶³. Гамильтониан, использованный в работе ⁴⁸, имеет вид

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} = & \sum \varepsilon_0(k) \hat{n}_{k\sigma} + \\ & + \left(\frac{\gamma}{2N} \right) \sum_{k_1, k'_1, k_2, k'_2, \sigma} \hat{a}_{k_2, -\sigma}^\dagger \hat{a}_{k_1\sigma}^\dagger \hat{a}_{k'_1\sigma} \hat{a}_{k'_2, -\sigma} \delta(k_1 + k_2 - k'_1 - k'_2 + n \cdot 2\pi), \end{aligned} \quad (21)$$

где $\hat{a}_{k\sigma}$ и $a_{k\sigma}$ — операторы рождения и уничтожения электрона в зонном состоянии

$$\psi_{k\sigma} = (N)^{-1/2} \sum_{v=1} \varphi_{v\sigma} e^{ikv} \quad (-\pi \leq k \leq \pi).$$

Основное состояние системы с гамильтонианом (21) описывается в НМХФ волновой функцией

$$\Psi_1(N) = \prod_k \hat{A}_{k\uparrow}^\dagger \hat{A}_{k\downarrow}^\dagger |0\rangle, \quad (22)$$

где $\hat{A}_{k\sigma}$ определяются выражением (14), если в последнем совершить замену $(2N)^{-1/2}e^{i\mu v} \rightarrow \hat{a}_{k\sigma}$.

Если ввести новые операторы согласно выражениям

$$\begin{aligned} \hat{\alpha}_k &= \cos \theta_k \hat{a}_{k\uparrow} + \sin \theta_k \hat{a}_{k+Q,\downarrow}, \\ \hat{\beta}_k &= \sin \theta_k \hat{a}_{k\uparrow} + \cos \theta_k \hat{a}_{k+Q,\downarrow} \end{aligned} \quad \left(-\frac{\pi}{2} - \frac{Q}{2} < k < \frac{\pi}{2} + \frac{Q}{2} \right)$$

и выбрать волновую функцию основного состояния в виде

$$\Psi_2(N) = \prod_k \hat{\alpha}_k^\dagger |0\rangle, \quad (23)$$

то эффективный самосогласованный гамильтониан имеет вид

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_k [\varepsilon_1(k) \hat{\alpha}_k^\dagger \hat{\alpha}_k + \varepsilon_2(k) \hat{\beta}_k^\dagger \hat{\beta}_k],$$

где $\varepsilon_{1,2}(k)$ определяется из (13).

Волновая функция (23) представляет собой функцию оверхаузеровского типа⁶³. С энергетической точки зрения она эквивалентна (22), поскольку обе они описывают состояния с одинаковой энергией и одинаковым спектром. Более того, функции могут быть получены из (22) некоторым унитарным преобразованием в пространстве спиновых переменных⁶⁴. Таким образом, НМХФ и МВСП эквивалентны при рассмотрении полиеновой цепочки. Этот факт тем более удивителен, что для одномерного случая свободного ферми-газа такая эквивалентность отсутствует^{62, 63}.

Отличие между функциями (22) и (23) состоит лишь в следующем. В состоянии, описываемом (22), наблюдается чередование спиновой плотности на атомах по закону

$$\langle \Psi_1 | \hat{S}_v^{(z)} | \Psi_1 \rangle = (-1)^v \delta, \quad \langle \Psi_1 | \hat{S}_v^{(x,y)} | \Psi_1 \rangle = 0, \quad (24)$$

в отличие от состояния, описываемого (23), где

$$\langle \Psi_2 | \hat{S}_v^{(z,y)} | \Psi_2 \rangle = 0, \quad \langle \Psi_2 | \hat{S}_v^{(x)} | \Psi_2 \rangle = (-1)^v \delta. \quad (25)$$

Авторы работы⁶⁰ вычислили спиновую плотность в длинном полиеновом радикале на волновой функции НМХФ и ее дублетной компоненте. При этом оказалось, что и после проектирования сохраняется чередование спиновой плотности вдоль цепочки с конечной амплитудой:

$$\rho_\mu = \langle 2S_\mu^{(z)} \rangle = (-1)^{\mu+1} (4\Delta/3\pi) \int_0^{\pi/2} \sin^2 \mu x (4\beta^2 \cos^2 x + \Delta^2)^{-1/2} dx.$$

Таким образом, как тот, так и другой метод приводят к чередованию спиновой плотности в цепочке. Между тем возможность существования подобных магнитных структур вызывает сомнение в принципе. Действительно, как показано Либом и Маттисом⁶⁵, основное состояние цепочек типа полиена с четным числом электронов должно быть синглетным, а в синглетном состоянии не может быть чередования спиновой плотности, как в (24) и (35). Последний факт установлен Фоком⁶⁶ и независимо Вонсовским и Свирским⁶⁷. Чередование спиновой плотности в синглетном

состоянии является следствием того обстоятельства, что функции НМХФ (22) и МВСП (23) являются не собственными векторами оператора S^2 , а смесь мультиплетов со значениями $S = 0, 1, 2, \dots, N/2$.

В последнее время, однако, появился ряд работ^{68, 69} по сопряженным системам, в которых волновая функция НМХФ проектировалась на состояние с определенной мультиплетностью, после чего производилось варьирование энергии, т. е. использовался РМХФ. Процедура проектирования может быть выполнена следующим образом⁶⁸.

Подействуем оператором конечного поворота

$$e^{-i\hat{S}^{(y)}\alpha} e^{-i\hat{S}^{(y)}\beta} e^{-i\hat{S}^{(z)}\gamma} = \hat{T}(\alpha, \beta, \gamma)$$

на волновую функцию НМХФ $\Psi_1(N)$ ²²; здесь $\hat{S}^{(y)}$ — оператор y -й компоненты полного спина \hat{S}

$$\hat{S}^{(y)} = -(1/2)i \sum_k (\hat{a}_{k\uparrow}^\dagger \hat{a}_{k\downarrow} - \hat{a}_{k\downarrow}^\dagger \hat{a}_{k\uparrow}), \quad (26)$$

$\hat{S}^{(z)}$ — оператор z -й компоненты полного спина

$$\hat{S}^{(z)} = (1/2) \sum_k (\hat{a}_{k\uparrow}^\dagger \hat{a}_{k\uparrow} - \hat{a}_{k\downarrow}^\dagger \hat{a}_{k\downarrow}),$$

α, β, γ — эйлеровы углы поворота. Если далее взять интеграл вида

$$\Psi^{(S)} = [(2S+1)/8\pi^2] \int \int \int D^{(S)}(\alpha, \beta, \gamma) \hat{T}(\alpha, \beta, \gamma) \Psi_1 d\alpha d\beta d\gamma,$$

где $D^S(\alpha, \beta, \gamma)$ — матрица неприводимого представления трехмерной группы вращений, то легко видеть, что $\Psi^{(S)}$ будет функцией определенной мультиплетности, $2S+1$. При проектировании на синглетное состояние $D^{(0)}(\alpha, \beta, \gamma) = 1$. Такое проектирование в операторном виде позволяет написать общее выражение для энергии в приближении РМХФ.

Другой метод проектирования, основанный на работах Лёвдина⁴⁵, был использован в работе⁶⁹.

Приведем интересные здесь для нас выводы из работ^{68, 69}.

1. Разность энергий основного состояния, рассчитанная в приближении НМХФ и РМХФ, стремится к нулю с возрастанием N (как $1/N$). Таким образом, для получения самосогласованных волновых функций и энергетического спектра в рамках РМХФ для системы с большим числом электронов можно использовать простую однодетерминантную функцию НМХФ.

2. Спиновые плотности $\langle 2S_\mu^{(z)} \rangle$ в РМХФ отличаются от соответствующих величин в НМХФ множителем $S/(S+1)$, где $2S+1$ — мультиплетность основного состояния:

$$\langle \Psi^{(\text{PMX}\Phi)} | S_\mu^{(z)} | \Psi^{(\text{PMX}\Phi)} \rangle = S(S+1)^{-1} \langle \Psi^{(\text{HMX}\Phi)} | S_\mu^{(z)} | \Psi^{(\text{HMX}\Phi)} \rangle. \quad (27)$$

Следовательно, имеется чередование спиновой плотности в состоянии $\Psi^{(S)}$, если $S \neq 0$ и $\langle \hat{S}^{(z)} \rangle \neq 0$.

3. Корреляционная функция

$$K(v) = \langle \Psi^{(S)} | \hat{S}_0^{(z)} \hat{S}_v^{(z)} | \Psi^{(S)} \rangle \quad (28)$$

при $v \rightarrow \infty$ стремится к конечному значению

$$K(v) = (-1)^v \delta^2, \quad (29)$$

совпадающему для бесконечных N с ее значением для функции $\Psi_1(N)$ (20).

4. Спектры возбуждений, а следовательно, и величина щели, в рамках РМХФ и НМХФ совпадают для длинных цепочек.

Из (29) следует, что бесконечно длинная полиеновая цепочка будет в основном состоянии иметь дальний магнитный порядок, соответствующий антиферромагнетизму, а в случае несинглетного основного состояния (например, дублетного для радикалов) наблюдается также антиферромагнитное чередование средних значений $\langle \hat{S}_{\mu}^{(z)} \rangle$ с амплитудой согласно (24) и (27).

Представляет интерес проследить связь между значениями спиновых корреляционных функций (26) и спиновых плотностей (27) в длинных полиеновых цепочках, полученными в рамках НМХФ. Без проектирования, т. е. в НМХФ, существует простая зависимость

$$K(\mu) = |\rho_{\mu}/2|^2 (-1)^{\mu+1}.$$

Аналогичное соотношение для этих величин было получено Боннером и Фишером ⁷⁰ для конечной гейзенберговской цепочки при адиабатическом выключении альтернирующего магнитного поля.

Однако, как уже отмечалось выше, строго говоря, в синглетном состоянии $\langle \hat{S}_{\mu}^{(z)} \rangle$ должны тождественно равняться нулю. РМХФ не противоречит этому общему утверждению согласно (27). В то же время вызывает удивление тот результат, что при переходе от четных полиенов (основное состояние — дублет), т. е. при добавлении к длинной цепочке одного атома, появляется, согласно РМХФ, антиферромагнитное чередование величин ρ_{μ} с конечной амплитудой. По-видимому, это свидетельствует о неустойчивости основного состояния, характеризующегося отличной от нуля спиновой корреляционной функцией (28) и $\rho_{\mu} \equiv 0$, к появлению антиферромагнитного чередования $\langle \hat{S}_{\mu}^{(z)} \rangle^*$). Этот факт, естественно, требует еще дополнительных исследований.

4. ТОЧНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ В ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ СОПРЯЖЕННЫХ СИСТЕМ

Применение НМХФ и РМХФ к задаче об электронной структуре молекул цепочечного типа встречает некоторые трудности и возражения. Во-первых, при обсуждении слабонеидеального ферми-газа в работе Бычкова, Горькова и Дзялошинского ⁵¹ было показано, что в пределе малой константы взаимодействия электронов в одномерном случае необходимо учитывать не только хартри-фоковские диаграммы (речь идет о диаграммном представлении теории возмущения), а более широкий класс диаграмм, называемых *паркетными*. Авторы работы ⁵¹ пришли к выводу, что переход в нетривиальное состояние со спиновой структурой невозможен.

В последнее время, однако, было понято ⁷², что этот результат верен лишь для модели одномерного слабонеидеального ферми-газа с отталкиванием, моделируемым с помощью δ -функций. Для модели Хаббарда ⁴⁹ необходимо учитывать также процессы переброса; с учетом этих последних система оказывается неустойчивой к переходу в антиферромагнитное состояние в соответствии с НМХФ.

Следует упомянуть также несколько работ ^{10, 73}, в которых доказывается невозможность фазовых переходов при конечных температурах в одномерных системах. Эта теорема, с одной стороны, не запрещает системе обладать дальним порядком при нулевой температуре и, с другой

^{*}) Заметим, что отличное от нуля значение корреляционной функции (28) при $\langle \hat{S}_{\mu}^{(z)} \rangle = 0$ и $\langle \hat{S}_{\mu}^{(x)} \rangle = 0$ было ранее получено Куратой ⁷¹ при расчете спиновой корреляции парамагнитных примесей в металлах.

стороны, не дает степени его нарушения при отличных от нуля температурах. Известным примером такого рода является одномерная модель *Изинга с положительным обменным интегралом*. При температуре, строго равной нулю, система антиферромагнитна и обладает бесконечной длиной корреляции спинов. В случае же $T \neq 0$ дальний порядок исчезает, но длина корреляции при этом зависит от температуры экспоненциально: $l \approx e^{I/kT}$ (I — обменный интеграл). При $I \approx 1$ эв в комнатных температурах она практически бесконечна. К этой оценке, однако, нельзя относиться слишком серьезно, так как точный характер корреляции спинов в реальных молекулах неизвестен.

Указанные трудности приводят к необходимости использовать более точные методы расчета энергии основного состояния и спектра возбуждений в длинных молекулах с сопряженными связями. Обстоятельством, дающим возможность получить более точные результаты, является одномерность системы. Рассмотрим, например, одномерный классический газ из твердых одинаковых шаров, взаимодействующих только при соприкосновении. В силу законов сохранения энергии и импульса при столкновении двух шаров в одном измерении шары могут только обмениваться скоростями, но не могут их изменить. Это означает, что в такой системе набор скоростей шаров не меняется со временем, т. е. функция распределения по импульсам является интегралом движения. Это обстоятельство проявляется и в квантовом случае.

Недавно, развивая работу Бете¹³, Годэн⁷⁴, Янг⁷⁵ и Либ и Ву⁷⁶ получили точное выражение для собственной функции гамильтониана (18). Она имеет вид

$$\Psi(n_1, n_2, \dots, n_N) = \sum_P [Q, P] \exp\left(i \sum_j k_{Pj} n_{Qj}\right) \quad (n_{Q1} \leq n_{Q2} \leq \dots \leq n_{QN}); \quad (30)$$

здесь n_Q — координаты электронов, k_1, k_2, \dots, k_N — набор квазимпульсов, которые представляют квантовые числа системы в соответствии с замечанием об одномерном газе, сделанном выше, $Q = (Q_1, Q_2, \dots, Q_N)$, $P = (P_1, P_2, \dots, P_N)$ — перестановка среди координат и квазимпульсов соответственно, $[Q, P]$ — коэффициенты, зависящие одновременно от Q и P ; их необходимо определить из уравнения Шрёдингера и требований симметрии.

Уравнение Шрёдингера дает следующую связь между этими коэффициентами:

$$[Q, P] = \hat{Y}_{nm}^{ab} [Q, P'],$$

где оператор \hat{Y}_{nm}^{ab} имеет вид¹³

$$\begin{aligned} \hat{Y}_{nm}^{ab} &= [-(i\gamma/2) + (\sin k_n - \sin k_m) \hat{P}^{ab}] [\sin k_n - \sin k_m + (i\gamma/2)]^{-1}, \\ Q_i &= a = Q'_j, \quad Q_j = b = Q'_i, \\ P_i &= m = P'_j, \quad P_j = n = P'_i, \end{aligned}$$

$Q_k = Q'_k$, $P_k = P'_k$ при $k \neq i, j$ и оператор \hat{P}^{ab} обменивает местами Q_i и Q_j . При этом собственная энергия системы выражается через квазимпульсы k_i следующим образом:

$$E = 2\beta \sum_{j=1}^N \cos k_j. \quad (31)$$

Если последовательно применять оператор \hat{Y}_{nm}^{ab} , можно выразить любой коэффициент $[Q, P]$ через (вектор размерности $N!$) коэффициент $[Q, I]$, где I — единичная подстановка среди импульсов k_1, k_2, \dots, k_N .

Использование условий цикличности и симметрии волновой функции приводит к системе уравнений для коэффициентов $[Q, I]$. Опуская дальнейшие вычисления, которые довольно подробно приведены в работе Янга ⁷⁵, выпишем трансцендентные уравнения для квазиимпульсов k_i , возникающие при решении этой системы:

$$\begin{aligned} Nk_j &= 2\pi I_j + \sum_{\beta=1}^{N/2} \varphi(\beta j), \\ \sum_{j=1}^N \varphi(j\alpha) &= 2\pi J_\alpha + \sum_{\beta=2}^{N/2} \psi(\beta\alpha) + \pi, \end{aligned} \quad (32)$$

$$\left. \begin{aligned} e^{i\Phi(j\beta)} &= [\sin k_j - \Lambda_\beta + (ic/2)] [\sin k_j - \Lambda_\beta - (ic/2)]^{-1}, \\ e^{i\psi(\beta\alpha)} &= (\Lambda_\beta - \Lambda_\alpha + ic)(\Lambda_\beta - \Lambda_\alpha - ic)^{-1}, \quad c = \gamma/2|\beta|; \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

здесь Λ_α ($\alpha = 1, 2, \dots, N/2$) — набор неравных между собой чисел, которые, вообще говоря, могут быть комплексными. Фазы $\psi(\alpha, \beta)$ и $\varphi(j, \beta)$ определяются так, чтобы было

$$-\pi < \operatorname{Re} \psi(\alpha, \beta), \quad \operatorname{Re} \varphi(j, \beta) < \pi,$$

I_j ($j = 1, 2, \dots, N$) и J_α ($\alpha = 1, 2, \dots, N/2$) — целые числа; они нумеруют собственные состояния системы. Например, полный импульс системы Q выражается через них следующим образом:

$$Q = \sum_{j=1}^N k_j = 2\pi N^{-1} \left(\sum_{j=1}^N I_j + \sum_{\alpha=1}^{N/2} J_\alpha \right).$$

Для основного состояния системы J_α и I_j необходимо выбрать следующим образом:

$$\begin{aligned} J_\alpha &= 1, 3, 5, \dots, N-1, \\ I_j &= -N/2, -(N/2)+1, \dots, (N/2)-1. \end{aligned} \quad (34)$$

Для квазигомеополярных уровней все k_j вещественны и их для удобства можно привести к интервалу $(-\pi, \pi)$.

Для определения возбужденных триплетных состояний, следуя работе ⁷⁷, выберем J_α в виде

$$J_\alpha = 0, 2, 4, \dots, 2n-2, 2n+1, \dots, N-1, \quad (35)$$

где J_α — некоторое число, определяющее полный квазиимпульс системы. Решение уравнений (32), (33) производится переходом к непрерывному распределению чисел k_j и Λ_α . При этом можно пользоваться формальным равенством $\rho(k) = dj/dk$ для плотности чисел k_j на отрезке $(-\pi, \pi)$ и $\sigma(\Lambda) = d\alpha/d\Lambda_\alpha$ для плотности чисел Λ_α на всей оси $(-\infty, \infty)$. Продводя необходимое дифференцирование в (32) и (33) при условии (34) и (35), для основного состояния получим следующую систему уравнений:

$$\rho(k) = (2\pi)^{-1} + (\cos k/2\pi) \int_{-\infty}^{\infty} 4c\sigma(\Lambda) [c^2 + 4(\Lambda - \sin k)^2]^{-1} d\Lambda,$$

$$\int_{-\pi}^{\pi} 4c\rho(k) [c^2 + 4(\Lambda - \sin k)^2]^{-1} dk = 2\pi\sigma(\Lambda) + \int_{-\infty}^{\infty} 2c\sigma(\Lambda') [c^2 + (\Lambda - \Lambda')^2]^{-1} d\Lambda,$$

$$E = 2N\beta \int_{-\pi}^{\pi} \rho(k) \cos k dk.$$

Если произвести фурье-преобразование функции $\sigma(\Lambda)$, легко получить выражение для $\rho(k)$ и $\sigma(\Lambda)$. Опуская это вычисление, приведем ответ для энергии основного состояния, определенной впервые Либом и Ву⁷⁶:

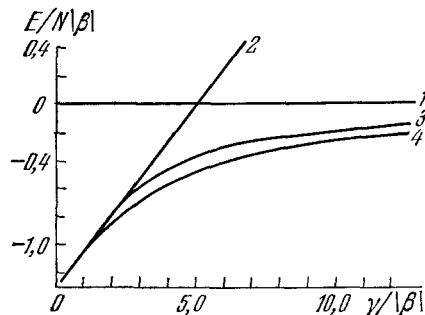


Рис. 6. Энергия длинного полиена в приближении Хаббарда⁶².

стия, вычисленной Либом и

$$E_0 = 4N\beta \int_0^{\infty} J_1(\omega) J_0(\omega) [\omega(1 + e^{\omega c})]^{-1} d\omega,$$

где $J_0(\omega)$ и $J_1(\omega)$ — бесселевы функции.

Интересно сравнить результаты точного расчета энергии основного состояния с результатами НМХФ⁶² (рис. 6), где приведена энергия разведенных атомов (1); вычисления методом Хартри — Фока (2) и НМХФ (3) и точное решение (4).

Приведем еще один результат, относящийся к энергии основного состояния, вычисленной Либом и Ву. Рассмотрим разложение энергии в ряд по малым $\gamma/2|\beta| = c$ ⁷⁸. При $c \rightarrow 0$ имеем

$$E_0/N|\beta| = -(4/\pi) + (c/2) - (c^2/4\pi^3) \sum_{n=0}^{\infty} (c/2\pi)^{2n} \times \\ \times [(2n-1)!!]^3 (2n+1) (2^{3n} n!)^{-1} f(n) + O(c^{3/2} e^{-2\pi/c}); \\ f(n) = (2^{2n+3} - 1) \zeta(2n+3),$$

где $\zeta(x)$ — дзета-функция Римана.

Интересно отметить, что ряд по малым c является асимптотическим. Утверждение о том, что разложение энергии основного состояния по константе взаимодействия будет иметь асимптотический характер, высказывалось давно. Однако приведенное разложение — первое строгое доказательство этого утверждения для нетривиальной модели теории многих тел.

5. СПЕКТР ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ ОДНОМЕРНОЙ ЦЕПОЧКИ С СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЯМИ^{79, 80}

Точно решаемая модель Хаббарда позволяет произвести полное исследование спектра возбуждений цепочки с сопряженными связями. Дадим качественное описание спектра в пределе, когда расстояние между СН-фрагментами велико. Все собственные состояния в этом пределе разбиваются на группы почти вырожденных состояний: гомеополярные, ионные, двукратноионные и т. д. Первая группа состоит из 2^N (N — количество идентичных атомов в системе) гомеополярных состояний с почти нулевой энергией. Расщепление энергетических уровней, принадлежащих этой группе, описывается гейзенберговским спиновым гамильтонианом. Следует сказать, что НМХФ не дает спектра гомеополярных состояний. Для их определения необходимо воспользоваться методом хаотических фаз в основном состоянии НМХФ. Впервые на это обстоятельство было указано в работе⁸¹.

Другой метод для описания гомеополярных состояний сопряженных молекул предложен Булаевским⁸², которым были получены спиновые гамильтонианы, наилучшим образом аппроксимирующие гамильтониан вида (1) для гомеополярных состояний. Кон⁸³ и Булаевский⁸² показали, что оптический переход из основного состояния, которое является гомео-

полярным, в другие гомеополярные состояния запрещен или малоинтенсивен.

Вторая группа состоит из $N \cdot 2^N$ ионных состояний с энергией, равной $\sim \gamma$. Этой группе принадлежит нижайшее возбужденное состояние системы, в которое возможен оптический переход.

Третья группа состоит из $N(N - 1) \cdot 2^{N-1}$ состояний с энергией $\sim 2\gamma$ и т. д. При реальных равновесных расстояниях между атомами все энергетические уровни также можно характеризовать принадлежностью их к одной из этих групп. При этом к названию группы прибавляется приставка «квази».

С точки зрения точных решений разделение на квазионные и гомеополярные возбуждения производится следующим образом. Возбуждения ионного типа связаны с дырками в распределении чисел I_j , а квазигомеополярные возбуждения — с дырками в распределении чисел J_α . Чтобы образовать квазионное состояние системы N частиц, к системе N частиц, находящейся в основном состоянии, добавим $(N + 1)$ -ю частицу с квазимпульсом k_+ , а затем уберем одну из первоначальных частиц с квазимпульсом k_- . Энергия возбуждения в квазионное состояние дается выражением

$$\Delta E(k_+, k_-) = \gamma - \mu(k_+) - \mu(k_-),$$

где $\mu(k_-)$ — величина, на которую уменьшилась бы энергия основного состояния N частиц $E(M, M)$ при удалении частицы с квазимпульсом k_- и спином вверх (станет $M - 1$ частиц со спином \uparrow и M частиц со спином \downarrow):

$$\mu(k_-) = E(M, M) - E(M - 1, M)_{k_-}. \quad (36)$$

Величины $\mu(k_\pm)$ находятся путем прямого вычисления энергий $E(M - 1, M)_{k_\pm}$ с использованием уравнений (32) и (33).

Удаление одной частицы из системы N частиц, находящейся в основном состоянии, может быть отражено соответствующим изменением чисел I_j и J_α в уравнениях (32) и (33). Числа $I_j^{(N-1)}$, $J_\alpha^{(N-1)}$, соответствующие возбужденному состоянию системы $N - 1$ частиц, получаемому удалением частицы с квазимпульсом k_\pm из системы N частиц, связаны с числами $I_j^{(N_0)}$, $J_\alpha^{(N_0)}$ (основное состояние системы частиц) соотношениями

$$I_j^{(N-1)} = I_j^{(N_0)} + (1/2)\Theta(k_j - k_{\min}) + (1/2)\Theta(k_j - k_\pm),$$

$$J_\alpha^{(N-1)} = J_\alpha^{(N_0)} + \Theta(\Lambda - \Lambda_0),$$

где $\Theta(x)$ есть Θ -функция и при $N \rightarrow \infty$ $k_{\min} \rightarrow -\pi$, $k_{\max} \rightarrow \pi$. Если знать распределение чисел $I_j^{(N-1)}$ и $J_\alpha^{(N-1)}$, можно найти плотность $\rho(k)$ состояний на интервале $[-\pi, \pi]$, а если перейти в формуле (31) от суммирования к интегрированию, то можно определить необходимые значения энергии. Для энергии системы $N - 1$ частиц получаем

$$E(M - 1, M)_{k_\pm, \Lambda_0} = E(M, M) + E_1(-\pi) + E_1(k_\pm) + E_2(\Lambda_0),$$

где

$$E_1(k) = \beta \cos k + 2\beta \int_0^\infty J_1(\omega) \omega^{-1} \cos(\omega \sin k) [1 + \exp(u\omega/2)]^{-1} d\omega, \quad (37)$$

$$E_2(\Lambda_0) = 2\beta \int_0^\infty J_1(\omega) \omega^{-1} \cos(\omega \Lambda_0) [\operatorname{ch}(u\omega/4)]^{-1} d\omega \quad (u \equiv \gamma/|\beta|).$$

Для синглетного возбуждения надо положить $\Lambda_0 = \infty$. В этом случае

$E_1 (\Lambda_0 = \infty) = 0$, и из (36) найдем выражение для энергии синглетного квазионного возбуждения

$$\Delta E (k_+, k_-) = \gamma + \varepsilon (k_+) + \varepsilon (k_-),$$

где $\varepsilon (k_-) = E_1 (-\pi) + E_1 (k)$ представляет собой энергию возбуждения «дырки» с квазимпульсом k в полностью заполненной зоне основного состояния системы.

При $N \rightarrow \infty$ величина щели в спектре оптически наблюдаемых интенсивных квазионных возбуждений имеет вид

$$\Delta E = \Delta E (k_+ = \pi, k_- = \pi) = \gamma - 4\beta + 8\beta \int_0^\infty J_1 (\omega) \omega^{-1} [1 + \exp(\omega/2)]^{-1} d\omega.$$

Как было показано в работе ⁷⁹, при $\gamma/|\beta| \rightarrow 0$

$$\Delta E \approx 8 (\gamma\beta)^{1/2} \pi^{-1} \exp(-2 |\beta| \pi/\gamma).$$

Заметим, что экспоненциальная часть этого выражения совпадает с выражением для щели в НМХФ. Однако предэкспоненциальный множитель при малых $\gamma/2|\beta|$ может сильно отличаться. В частности, это отличие приводит к необходимости изменить параметр $\gamma/2|\beta|$ для совпадения рассчитанного значения щели с экспериментальным.

Величина $E_2 (\Lambda_0)$ в (37) с учетом связи параметра Λ_0 с полным импульсом системы

$$Q = (\pi/2) + \int_0^\infty J_0 (\omega) \omega^{-1} \sin \omega \Lambda_0 [\operatorname{ch}(\omega u/2)]^{-1} d\omega$$

дает выражение для спектра триплетных квазигомеополярных возбуждений.

Имеются возбуждения квазигомеополярного типа более сложной структуры. Так, например, синглетные возбужденные состояния получаются как связанные состояния двух триплетных возбуждений. Они

также начинаются с нуля (при $N \rightarrow \infty$), но, в отличие от последних, имеют точку окончания при некотором квазимпульсе q_0 . Эта точка окончания спектра, по-видимому, аналогична точке окончания в спектре возбуждений в жидким гелием, найденной Питаевским ⁸⁴. Как известно, существование точки окончания спектра связано с неустойчивостью возбуждений по отношению к распаду на два возбуждения. Общий вид спектра дан на рис. 7, где приведены синглетные (1) и триплетные (2) квазигомеополярные возбуждения и квазионные возбуждения (3).

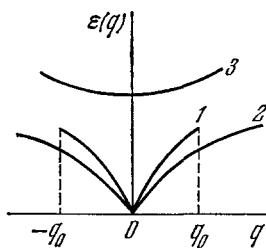


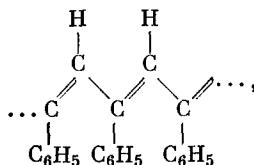
Рис. 7. Энергетический спектр длинной полинейной цепочки.

Развитые точные методы не позволяют, однако, однозначно решить вопрос о корреляционных спиновых свойствах таких систем, так как волновая функция типа (30) слишком сложна для вычисления средних. Правда, существует несколько нестрогих аргументов в пользу того, что основное состояние (при $T = 0$) антиферромагнитно (или, во всяком случае, корреляция двух спинов спадает очень медленно, например как $1/n$). К таким аргументам относится, например, двойная периодичность спектра триплетных возбуждений, что характерно для антиферромагнетиков.

6. ПАРАМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ С СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЬМИ

Квазигомеополярные состояния имеют большое значение в определении физических и химических свойств полимеров с сопряженными связями. Тот факт, что спектр триплетных возбуждений начинается с нуля для бесконечно длинных цепочек, приводит к заметному парамагнетизму этих молекул^{85,86}. В связи с этим интересно обсудить имеющиеся данные о спектрах ЭПР длинных карбоцепных полимеров.

В 1959 г. было установлено⁸⁶⁻⁸⁸, что линейные полимеры, строение основной цепи которых похоже на полиеновую цепь, например



дают интенсивный сигнал ЭПР. Причем спектр ЭПР состоит из довольно узкой одиночной линии с g -фактором, близким к g -фактору свободного электрона. Характер изменения спектров в разных условиях (твердое состояние, раствор в бензоле)⁸⁶⁻⁸⁸ говорит о том, что этот спектр ЭПР обусловлен внутримолекулярной структурой полимеров, а не межмолекулярными взаимодействиями. При понижении температуры интенсивность сигнала ЭПР растет. На основе этого факта авторы⁸⁵⁻⁸⁸ заключили, что наблюдаемый спектр ЭПР обусловлен основным состоянием полимера, а не переходом в возбужденные. Интенсивность сигнала растет также с увеличением длины полимерной цепи, при этом эквивалентная концентрация неспаренных электронов равна $10^{17}-10^{19}$ на 1 г вещества, т. е. в зависимости от длины цепи происходит изменение на два порядка.

В настоящее время существует ряд интерпретаций экспериментов по ЭПР в карбоцепных полимерах. Мы рассмотрим их, не придерживаясь исторической последовательности. Одно из объяснений этих экспериментов, основанное на результатах работ^{76, 79, 89}, было предложено Берлинским, Виноградовым и Овчинниковым⁹⁰. Как следует из работы⁷⁹, спектр нижайших триплетных возбуждений полиеновой цепочки имеет вид

$$E_n^0 = \delta |n|/N, \text{ где } \delta = 4\pi\beta I_1(2\pi|\beta|/\gamma) [I_0(2\pi|\beta|/\gamma)]^{-1},$$

где I_0 и I_1 — функции Бесселя мнимого аргумента, $n = \pm 1, \pm 2, \dots, p \ll N$. Эти возбуждения обладают свойством аддитивности $E^0(n_1, n_2) = E^0(n_1) + E^0(n_2)$, причем $n_1 \neq n_2$. Возбуждению $n = |n|$ соответствует проекция спина на ось z , равная единице, а $n = -|n|$ соответствует -1 . Если к системе приложено магнитное поле вдоль оси z , то энергию такого возбуждения можно представить в виде

$$E(n) = (\delta |n|/N) + (|n|/n) \mu g H,$$

где μ — магнетон Бора, а g есть g -фактор.

Рассматривая совокупность подобных возбуждений как ферми-газ с нулевым химическим потенциалом (однако «вырожденным» нулевым уровнем $n = 0$), авторы⁹⁰ получили для статистической суммы выражение

$$Z = \prod_{n=-\infty}^{\infty} (1 + e^{-E_n/kT}). \quad (38)$$

Из (38) для статистической магнитной восприимчивости χ_0 имеем

$$\chi_0 = -\frac{\partial^2 F}{\partial H^2} \Big|_{H=0} = \frac{\mu^2 g^2}{2kT} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\operatorname{ch}(n\delta/2NkT)}, \quad (39)$$

где F — свободная энергия.

Для условий эксперимента ^{86–88} справедливы неравенства ⁸⁸ $\delta/kT \gg 1$, $\mu gH/kT \ll 1$.

Если $\delta/NkT \ll 1$, то из (39) получим

$$\chi_0 = \mu^2 g^2 N / \delta. \quad (40)$$

Отсюда для бесконечной цепочки в расчете на единицу объема получается $\chi_0 = 10^{-29} n$, где n — число π-электронов в единице объема.

Выражение (40) дает совершенно точное значение парамагнитной восприимчивости бесконечной полиеновой цепочки в модели Хаббарда при нулевой температуре, как это следует из строгих расчетов Такахashi ⁹¹. Тот факт, что парамагнитная восприимчивость при нулевой температуре отлична от нуля для этой системы, роднит полимеры с сопряженными связями с металлами; в то же время в отношении электропроводности они являются полупроводниками. В этом и состоит своеобразие моттовских полупроводников вообще.

Для конечных значений N (даже сравнительно больших, $N \approx 10^2 \gg 1$) справедливо обратное неравенство $\delta/NkT \gg 1$ (при $T \leq 300^\circ$). В этом случае из (39) получим *)

$$\chi_0 = (2\mu^2 g^2/kT) e^{-\delta/NkT}. \quad (41)$$

Как следует из теории дисперсионных соотношений, интегральная интенсивность сигнала ЭПР $\int_0^{\infty} I(\omega) d\omega$ пропорциональна парамагнитной восприимчивости χ_0 .

Поскольку эталоном интенсивности в эксперименте служит обычно дифенилпикрилгидразил, являющийся парамагнетиком, эквивалентная плотность спинов равна

$$n_{\text{экв}} = (4kT/\mu^2 g^2) \chi_0, \quad (42)$$

так как спиновая восприимчивость

$$\chi_{\text{сп}} = (\mu^2 g^2/4kT) n_{\text{сп}}.$$

Из (40) и (42) получим эквивалентную концентрацию спинов для бесконечной цепочки

$$n_{\text{экв}}^{\infty} = 4kTn/\delta = 4 \cdot 10^{-3}.$$

Поскольку в эксперименте мы имеем дело с конечными цепочками, $n_{\text{экв}} < n_{\text{экв}}^{\infty}$. Этот результат находится в согласии с результатами экспериментов ^{86–88} для сопряженных полимеров.

Сравнение экспериментальной и теоретической температурной зависимости сигнала ЭПР в таких молекулах крайне затруднено. Недавно обнаружено, что при понижении температуры (ниже 20°C) для полифенилацетилена сильно растет время релаксации парамагнитной восприимчивости к своему равновесному значению при данной T . Выше

*) Для полиеновых цепочек $\delta \approx 20 \text{ эв}$, и, в соответствии с (40) и (41), заметный парамагнетизм должен наблюдаться лишь для достаточно длинных цепочек, так как $e^{-\delta/NkT} \approx e^{-20/N} \cdot 0,03 \approx e^{-30} (N = 20)$. Как показывают последние исследования, для других систем (например, полифенилацетиленов) значение δ может быть в 2–3 раза меньше, так что парамагнитными могут оказаться уже цепочки, содержащие 10–15 звеньев.

20° С, однако, это время сравнительно мало (минуты), и в этой области температур наблюдается рост парамагнитной восприимчивости с температурой в соответствии с (41). Ниже 20° С при разумных временах наблюдения с понижением температуры восприимчивость растет.

Авторы работы ⁹⁰ объясняют экспериментальную зависимость интенсивности от T в этой области температур тем, что триплетные возбуждения обладают очень большим временем жизни и не успевают релаксировать до равновесной концентрации при охлаждении образца.

В самом деле, время триплет-синглетной релаксации для молекулы бензола уже составляет несколько секунд. Для подкрепления этого довода требуются, однако, теоретические оценки и дальнейшие исследования процессов релаксации в таких системах.

Другое объяснение экспериментов по ЭПР в полимерных цепочках связано с представлением об образовании комплексов с переносом заряда ⁹². Однако, как говорилось выше, состояния, в которых возможен перенос заряда (квазионные), отделены существенной щелью от основного. Поэтому трудно объяснить их происхождение. Имеется также еще одна точка зрения ⁹³, по которой парамагнетизм полимерных цепочек связывается со стабилизацией триплетных возбуждений за счет изменения конформации молекулы. Однако вызывает сомнение то обстоятельство, что большая молекула ($N \gg 1$) может изменить конфигурацию ядер при переходе в нижайшее ($\Delta E \sim 1/N$) возбужденное состояние. Вопрос о происхождении сигнала ЭПР в карбоценовых полимерах требует еще дополнительного теоретического и экспериментального исследования.

7. ЛОКАЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ В ПОЛИМЕРАХ С СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЯМИ

Одним из возможных методов исследования электронной структуры периодических систем является изучение влияния на их энергетический спектр специальным образом вводимых дефектов. Известно, что всякие нарушения периодичности идеальной цепочки могут приводить к отщеплению от зон разрешенных состояний локальных уровней, попадающих либо в запрещенную зону, либо в области выше и ниже обеих разрешенных зон. Естественно, что наибольший интерес представляют уровни, расположенные в запрещенной зоне. В работах ⁹⁴ методами теории локальных возмущений ⁹⁵ получены точные условия появления локальных состояний при простейших возмущениях идеальной полиеновой цепочки в предположении, что причиной образования щели служит альтернирование длин связей; в работах ^{95, 96} аналогичные условия получены для случая, когда щель имеет чисто корреляционную или «комбинированную» природу и проведено сопоставление результатов для обеих моделей. Оказалось, что в модели с альтернированием связей возмущение (изменение $\Delta\alpha$ кулоновского интеграла) n -го атома приводит к отщеплению локального уровня в запрещенной зоне только в том случае, если $|\Delta\alpha| \geq 4\beta_1\beta_2/n\Delta E$, а изменение резонансного интеграла генерирует также пару локальных состояний только при упрочнении более слабой или ослаблении более прочной связи. В модели с корреляционной щелью возмущение четных атомов дает приблизительно тот же результат, что и в случае альтернирования, в то время как воздействие на нечетный атом отщепляет локальный уровень уже при бесконечно малом возмущении; изменение прочности связи в этой модели вообще не вызывает появления локальных состояний в запрещенной зоне. Таким образом, в принципе изучение локальных состояний, возникающих при замещениях и изменениях конформации цепи, может быть использовано для экспериментального выбора между двумя теориями электронной структуры полиенов.

Исследование локальных состояний открывает также интересную возможность обнаружения альтернирования связей в цепочках, содержащих два атома (A и B) в элементарной ячейке (например, гетерокумуленах). В таких системах щель в энергетическом спектре существует уже за счет чередования атомов, поэтому ни альтернирование длин связей, ни наличие корреляционной добавки к щели, вообще говоря, не обязательны⁵². Если альтернирование связей действительно отсутствует (или очень мало), то, как показано в работе⁹⁶, все возможные заместители можно разбить на две группы (*a* и *b*) таким образом, что, например, представитель группы *a* дает локальный уровень только при присоединении к атому сорта A, но не B, и наоборот. Если же альтернирование существенно, то заместители любой группы способны генерировать локальное состояние, будучи присоединены к любому атому цепочки.

Наконец, отметим, что наличие локальных состояний может объяснить отмеченное во введении различие в поведении частоты первого электронного перехода в симметричных красителях и полиенах. Действительно, весьма вероятно, что в симметричных красителях введение в цепь атомов азота (см. рис. 1) приводит к появлению локальных состояний вблизи границ зон, так что первый электронный переход происходит с локального уровня в свободную зону. Так как энергия такого перехода для длинных цепочек мала, экстраполяция экспериментальных данных должна приводить к нулевому (или почти нулевому) значению щели.

8. ОДНОМЕРНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ С НЕЦЕЛЫМ КОЛИЧЕСТВОМ ЭЛЕКТРОНОВ НА ЯЧЕЙКУ

Появление органических одномерных полупроводников на основе TCNQ поставило ряд проблем перед теорией. Указанные системы разнообразны как в смысле физических свойств, так и по структуре. Имеется ряд комплексов с переносом заряда на основе TCNQ, у которых электронная структура и свойства схожи с электронной структурой соединений, рассмотренных выше. Они содержат один электрон на центр и являются моттовскими полупроводниками. При этом целый комплекс их физических свойств можно описать на основе соображений, развитых в предыдущих параграфах⁹⁸. Конечно, конкретные электронные параметры значительно отличаются от параметров для соединений с сопряженными связями. Например, для системы $\text{TCNQ}^- - \text{NMP}^+$ (*N*-метилфеназин), изученной Эштейном и др.⁹⁸, $\gamma = 0,17 \text{ эв}$, $\beta = 0,021 \text{ эв}$, при этом щель в спектре квазионных возбуждений равна $0,02 \text{ эв}$. Тот факт, что величина щели сравнима с kT при комнатной температуре, сильно осложняет анализ экспериментальной ситуации. В этом случае требуется точный анализ статистической суммы с гамильтонианом (11). За последнее время в результате работ Янгов⁹⁹ и Такахashi¹⁰⁰ получены точные уравнения для статистической суммы гейзенберговского антиферромагнитного гамильтониана. Такахashi получены (но не опубликованы) точные уравнения для статистической суммы с гамильтонианом (11). Однако полученные уравнения нелинейны и слишком сложны, вследствие чего они не были решены ни в одной из работ. Отметим недавнюю работу Шиба и Пинкуса¹⁰¹, где производится численный анализ термодинамических величин системы с гамильтонианом (11), содержащей в цикле шесть центров *). По-видимому, трудности с температурным обобщением одномерной модели Хаббарда будут в ближайшее время преодолены.

^{*)} Пользуемся случаем поблагодарить авторов работ^{98,100,101} за присылку препринтов.

Существуют, однако, комплексы с переносом заряда на основе TCNQ, для которых количество электронов на один центр (или на одну ячейку) не равно единице. Например, для соли TCNQ_3Cs_2 на одну молекулу TCNQ приходится $2/3$ электрона, для соли TCNQ_2^- (хинолиний) $^+$ — $1/2$ электрона. Возможны и другие ситуации. Оказывается, что во всех этих случаях анализ системы на основе гамильтониана Хаббарда недостаточен и требуется учитывать взаимодействие электронов более детально.

Рассмотрим опять гамильтониан (11); однако будем предполагать, что полное число электронов не равно числу центров и, следовательно, плотность электронов $\rho = M/N$ не равна единице. Будем изучать энергию основного состояния системы в пределе при $\gamma \rightarrow \infty$. Нулевой член разложения энергии можно получить, оставляя в гамильтониане (11) только часть, связанную с взаимодействием электронов. В этом пределе электроны располагаются каждый на своем центре, полная энергия равна нулю и основное состояние сильно вырождено. При $\rho < 1$ к спиновому вырождению системы прибавляется вырождение, связанное с возможностью размещать электроны по различным центрам. Это последнее вырождение снимается с помощью оператора кинетической энергии в (11). Существенно, что рассматриваются собственные состояния этого оператора, не содержащие ионных конфигураций.

Такому условию удовлетворяет, например, однодетерминантная волновая функция (в n -представлении), составленная из одноэлектронных волновых собственных функций гамильтониана кинетической энергии со всеми различными квазипульсами. Спиновая часть этой функции должна быть выбрана так, чтобы удовлетворить условию антисимметрии функции при одновременной перестановке координаты и спина двух частиц (полный спин системы должен быть равен нулю). Очевидно, что в построенной таким образом функции отсутствуют ионные члены. Другими словами, собственные состояния системы в пределе $\gamma \rightarrow \infty$ совпадают с состояниями гамильтониана

$$\hat{\mathcal{H}}_1 = \beta \sum_{v=1}^N (C_v^+ C_{v+1} + C_{v+1}^+ C_v), \quad (43)$$

где C_v^+ и C_v — ферми-операторы рождения и уничтожения электрона (но без спина). Изменяя статистику частиц, мы учтем их сильное отталкивание на одном центре. Аналогичные соображения использовал Жирардо¹⁰² в теории одномерного бозе-газа непроницаемых частиц. Полное число электронов равно $N\rho$. Процесс антисимметризации полученной волновой функции с учетом спина важен для получения энергии в следующем порядке по β/γ . Легко видеть, что вклад в энергию основного состояния при этом равен

$$E_1/N |\beta| = - (2/\pi) \sin \pi\rho.$$

Получение следующего члена разложения таким методом затруднительно, однако его можно получить, исходя из точных уравнений (32) — (33). Производя соответствующие вычисления, имеем

$$E/N |\beta| = - (2/\pi) \sin \pi\rho - (4 \ln 2 |\beta|/\gamma) [\rho^2 - (\rho/2\pi) \sin 2\pi\rho] + \dots \quad (44)$$

Последний член в (44) связан со снятием спинового вырождения. При $\rho = 1$ (44) переходит в выражение энергии основного состояния для гейзенберговского антиферромагнитного гамильтониана.

Изучение спектра возбужденных состояний можно проводить таким же образом. В частности, при больших γ/β спектр возбуждений совпадает

со спектром возбуждения гамильтониана (43), т. е. со спектром идеального решеточного ферми-газа без спина. Этот спектр начинается с нуля:

$$\varepsilon(k) = 2|\beta| \cdot |\cos k - \cos \pi\rho|, \quad \pi > k > \pi\rho,$$

и соответствующая система является металлом. Ситуация может измениться, если мы учтем взаимодействие электронов не только на одном центре. Рассмотрим, например, гамильтониан следующего вида:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_{(11)} + (\gamma_{12}/2) \sum_{v, \sigma_1, \sigma_2} C_v^+ \sigma_1 C_{v+1} \sigma_1 C_{v+1}^+ \sigma_2 C_{v+1} \sigma_2. \quad (45)$$

Здесь $\hat{\mathcal{H}}_{(11)}$ — гамильтониан, даваемый (11), а второй член — это гамильтониан, описывающий отталкивание электронов, находящихся на соседних центрах. Для определенности рассмотрим случай $\rho = 1/2$, характерный для системы $\text{TCNQ}_2^- - \text{M}^+$ (M^+ — какой-либо донор).

Для исследования свойств основного состояния и спектра возбуждений сделаем γ очень большим ($\gamma/|\beta|$, $\gamma/\gamma_{12} \rightarrow \infty$). По соображениям, развитым выше, гамильтониан первого приближения будет иметь вид

$$\hat{\mathcal{H}}_1 = \beta \sum_{v=1}^N (C_v^+ C_{v+1} + C_{v+1}^+ C_v) + \gamma_{12} \sum_{v=1}^N C_v^+ C_v C_{v+1}^+ C_{v+1} \quad (46)$$

(операторы C_v^+ , C_v имеют тот же смысл, что и в (43)). Гамильтониан (46) исследован подробно точными методами в ряде работ ¹⁰³⁻¹⁰⁷ (это гамильтониан анизотропной гейзенберговской цепочки спинов). Самым существенным для нас здесь является то, что при $\gamma_{12} = 2|\beta|$ система, характеризуемая (46), переходит из металла в диэлектрик ($\gamma_{12} < 2|\beta|$ — металл, $\gamma_{12} > 2|\beta|$ — диэлектрик). Величина щели в диэлектрической фазе равна ¹⁰⁶

$$\Delta E = \frac{\pi \sinh \theta}{\theta} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left(\operatorname{ch} \frac{(2n+1)\pi^2}{2\theta} \right)^{-1}, \quad \operatorname{ch} \theta = \gamma_{12}/2|\beta|.$$

При γ_{12} , близком к $2|\beta|$, ΔE сильно неаналитично.

Таким образом, мы видим, что система, описываемая гамильтонианом (45) (или более сложным), может претерпевать моттовский переход металл — диэлектрик, зависящий от ρ , γ/β и γ_{12}/β . Детальная теория перехода при конечных γ не построена и является делом будущего.

Исследованию подлежит также и возможность пайерлсовского искажения решетки в таких системах.

9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как следует из приведенного в обзоре материала, основные черты электронной структуры простых гомоатомных цепочек с сопряженными связями можно считать выясненными. Требует дальнейшего исследования лишь вопрос о спиновой структуре основного состояния таких систем и связанный с ним вопрос об их магнитных свойствах — антиферромагнетизме и парамагнетизме. Встречающиеся здесь трудности носят общий характер, и, по-видимому, их разрешение даст возможность продвинуться значительно дальше в построении общей теории кооперативных магнитных явлений.

В последнее десятилетие синтезировано большое количество полимеров с сопряженными связями, обладающих более сложной структурой основной цепи, чем полиены ^{2, 5, 6}. Многие из них практически использовались как термостойкие полупроводники, катализаторы и т. д. (см. ⁶, гл. V — VI). Важно поэтому изучить электронное строение и энергети-

ческий спектр таких цепочек, используя методы, развитые в теории полимеров. Здесь, очевидно, возникнет и ряд новых задач, связанных с учетом возможных искажений их линейной структуры, расчетом наиболее вероятных конфигураций, оценкой влияния межмолекулярного взаимодействия и т. д., поскольку эти эффекты всегда важны в реальных полимерных материалах. Особого внимания заслуживает теоретическое объяснение необычных катализитических свойств сопряженных полимеров.

Авторы выражают благодарность Я. Б. Зельдовичу, Л. Н. Булаевскому, Д. И. Хомскому, И. А. Мисуркину и Ю. А. Кругляку за обсуждение различных аспектов работы и полезные замечания.

Физико-химический институт

им. Л. Я. Карпова

Институт теоретической физики

АН УССР

Институт физической химии

им. Л. В. Писаржевского АН УССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. E. Lennard-Jones, Proc. Roy. Soc. A158, 280 (1937); C. A. Coulson, *ibid.* A164, 383 (1938).
2. В. В. Коршак и др., ДАН СССР 136, 1342 (1961); ВС 5, 793 (1963).
3. Органические полупроводники, под ред. В. А. Каргина, М., «Наука», 1968, гл. 18.
4. Е. М. Шусторович, Электронное строение полимерных молекул с кратными связями в основной цепи, М., «Наука», 1967, гл. I.
5. А. Н. Теренин, Фотоника молекул красителей, Л., «Наука», 1967, гл. II.
6. Я. М. Паушкин и др., Органические полимерные полупроводники, М., «Химия», 1971, гл. I, V—VI.
7. W. A. Little, частное сообщение.
8. W. A. Little, Phys. Rev. A134, 1416 (1964).
9. W. J. Siemons et al., J. Chem. Phys. 39, 3521 (1963); R. G. Kepler, *ibid.*, p. 3528.; И. Ф. Щеголов и др., Письма ЖЭТФ 8, 353 (1968); Л. И. Буравлов и др., ЖЭТФ 59, 1125 (1970).
10. L. Van Hove, Physica 15, 951 (1949); 16, 137 (1950).
11. M. Kac, Phys. Fluids, 2, 8 (1959); M. Kac et al., J. Math. Phys. 4, 216, 229 (1963); 5, 60 (1964).
12. E. J. Dyson, Phys. Rev. 92, 1331 (1953).
13. H. Bethe, Zs. Phys. 71, 205 (1931).
14. L. Hulten, Ark. Mat., Astron., Fys. A26, Nr. 11 (1938).
15. K. Orbach, Phys. Rev. 112, 309 (1958); J. des Cloizeaux, J. J. Pearson, *ibid.* 128, 2131 (1962); R. B. Griffith, *ibid.* 133, 1768 (1964).
16. Mathematical Physics in One Dimension: Exactly Soluble Models of Interacting Particles, ed. by E. H. Lieb, D. C. Mattis, N.Y.—L., Acad. Press., 1966.
17. N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. 62, 416 (1949); Progr. Metal. Phys. 3, 76 (1956); Canad. J. Phys. 34, 1356 (1956); Nuovo Cimento Suppl. 7, 318 (1958); Phil. Mag. 6, 289 (1961); Comm. Sol. State Phys. 2, 183 (1970) (см. перевод: УФН 105, 321 (1971)).
18. L. G. S. Brooker et al., J. Amer. Chem. Soc. 62, 1116 (1940); 63, 3198 (1941); L. G. S. Brooker, R. H. Sprague, *ibid.*, p. 3203, 3214; L. G. S. Brooker et al., *ibid.*, 64, 199 (1942); L. G. S. Brooker, R. H. Sprague, *ibid.*, 67, 1869 (1945); L. G. S. Brooker et al., *ibid.*, p. 1889; 73, 1087, 5332, 5350 (1951).
19. L. G. S. Brooker et al., *ibid.* 67, 1875 (1945).
20. J. R. Platt, J. Chem. Phys. 25, 80 (1956).
21. H. D. Försterling et al., Report of 2th Intern. Farbensymposium der optischen Angerung organischer Systeme, Elmau, 1964.
22. I. N. Murrell, The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules. N.Y.—L., 1963, p. 72.
23. H. Kunh, Helv. Chim. Acta 31, 1441 (1948).
24. N. S. Bayliss, J. Chem. Phys. 16, 287 (1948).
25. R. S. Mulliken, *ibid.* 7, 121, 364 (1938).
26. Р. Пайерлс, Квантовая теория твердых тел, М., ИЛ, 1956, стр. 129.

27. Е. М. Шусторович, Н. А. Попов, сборник «Радиоспектрометрические и квантовохимические методы в структурных исследованиях», М., «Наука», 1967.
28. O. Bastiansen, H. Traettberg, *Tetrahedron* **17**, 147 (1962).
29. H. Labhart, *J. Chem. Phys.* **27**, 957 (1957).
30. H. Kunh, *Chimia* **2**, 1 (1948).
31. H. Kunh, *J. Chem. Phys.* **17**, 1198 (1949).
32. J. Ooshika, *J. Phys. Soc. Japan* **12**, 1246 (1957).
33. H. C. Longuet-Higgins, L. Salem, *Proc. Roy. Soc. A* **251**, 172 (1959).
34. M. Tsuji et al., *Rev. Mod. Phys.* **32**, 425 (1960).
35. И. А. Мисуркин, А. А. Овчинников, *Ж. структ. хим.* **5**, 888 (1964); *Опт. и спектр.* **16**, 228 (1964).
36. C. A. Coulson, *Proc. Roy. Soc. A* **207**, 81 (1951); C. A. Coulson, A. Golebiewski, *Proc. Phys. Soc.* **78**, 1310 (1961).
37. L. Salem, H. C. Longuet-Higgins, *Proc. Roy. Soc. A* **255**, 435 (1960).
38. G. Araki, T. Muraishi, *Progr. Theor. Phys.* **8**, 639 (1952).
39. Y. Mizuno, T. Izumita, *ibid.* **21**, 593 (1959).
40. Н. А. Попов, *Ж. структ. хим.* **5**, 800 (1964).
41. T. Izumita, *Progr. Theor. Phys.* **22**, 681 (1959).
42. А. В. Тулуб, *Вест. ЛГУ*, сер. физ. **22**, 7 (1963).
43. А. В. Тулуб, *ЖЭТФ* **45**, 1450 (1963); Е. Е. Никитин, сборник «Вопросы квантовой химии», Л., Изд-во ЛГУ, 1963.
44. N. F. Mott, W. D. Twose, *Adv. Phys.* **10**(38), 107 (1961) (см. перевод: УФН **79**, 691 (1963)).
45. P. O. Löwdin, *Phys. Rev.* **97**, 1509 (1955); *J. Appl. Phys.* **33**, 251 (1962).
46. E. A. Huylergaas, *Zs. Phys.* **54**, 347 (1929).
47. S. Weinbaum, *J. Chem. Phys.* **1**, 593 (1933).
48. И. А. Мисуркин, А. А. Овчинников, *Письма ЖЭТФ* **4**, 248 (1966); *ТЭХ* **3**, 451 (1967).
49. J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc. A* **276**, 238 (1963).
50. Н. А. Попов, *Ж. структ. хим.* **10**, 533 (1969).
51. Ю. А. Бычков и др., *ЖЭТФ* **34**, 739 (1965).
52. Н. А. Попов, *Ж. структ. хим.* **9**, 875 (1968).
53. R. A. Naggis, L. M. Falicov, *J. Chem. Phys.* **51**, 5034 (1969); J. M. Andre, J. Leroy, *Intern. J. Quantit. Chem.* **5**, 557 (1971).
54. C. Tric, L. Salem, *Reports of International Symposium on Possibility of Organic Superconductivity*, ed. by W. A. Little, Honolulu, 1969.
55. И. А. Мисуркин, А. А. Овчинников, *ТЭХ* **4**, 3 (1968); *Theor. Chim. Acta* **13**, 115 (1969).
56. В. И. Касаточкин и др., *Изв. АН СССР, ОХН*, 1767 (1963).
57. W. Little, частное сообщение.
58. K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.* **34**, 1861 (1961); I. N. Murrell, L. Salem, *J. Chem. Phys.* **34**, 1914 (1961).
59. H. Fukutome, *Progr. Theor. Phys.* **40**, 998, 1227 (1968).
60. И. И. Украинский, Ю. А. Кругляк, *УФЖ* **15**, 1068 (1970); *Intern. J. Quantit. Chem.* **4**, 57 (1970).
61. K. F. Berggren, B. Johansson, *ibid.* **2**, 483 (1968).
62. B. Johansson, K. F. Berggren, *Phys. Rev.* **181**, 855 (1969).
63. A. Overhauser, *ibid.* **128**, 1347 (1963).
64. А. А. Овчинников, Докт. диссертация (ИХФ АН СССР, 1969).
65. E. Lieb, D. Mattis, *Phys. Rev.* **125**, 164 (1962).
66. В. А. Фок, *ЖЭТФ* **10**, 961 (1940).
67. С. В. Вонсовский, М. С. Свирский, *ЖЭТФ* **57**, 251 (1969).
68. И. А. Мисуркин, А. А. Овчинников, *ТЭХ* **8**, 291 (1972).
69. И. И. Украинский, *Intern. J. Quantit. Chem.* **6**, 473 (1972).
70. J. C. Bonner, M. E. Fisher, *Phys. Rev. A* **135**, 640 (1964).
71. Y. Kigata, *Progr. Theor. Phys.* **45**, 50 (1971).
72. М. Е. Дзялошинский, А. И. Ларкин, *ЖЭТФ* **61**, 791 (1971).
73. E. Ising, *Zs. Phys.* **31**, 253 (1925); C. Dombo, *Adv. Phys.* **9**(34), 35 (1960); N. Megrem, G. Wagner, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 1133 (1966); М. Кац, Вероятность и смежные вопросы в физике, М., «Мир», 1965, Приложение 3; Д. Маттис, Теория магнетизма, М., «Мир», 1967, стр. 149.
74. M. Gaudin, *Phys. Lett.* **A24**, 55 (1967).
75. C. N. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 1312 (1967).
76. E. H. Lieb, E. Y. Wu, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 1445 (1968).
77. J. des Cloizeaux, J. J. Pearson, *Phys. Rev.* **128**, 2131 (1962).
78. И. А. Мисуркин, А. А. Овчинников, *ТМФ* **1**, 125 (1972).
79. А. А. Овчинников, *ЖЭТФ* **57**, 2137 (1969).
80. И. А. Мисуркин, А. А. Овчинников, *ФТТ* **12**, 2524 (1970).

81. B. Johansson, K.-F. Berggren, Phys. Rev. **181**, 855 (1969).
82. Л. Н. Булаевский, ЖЭТФ 51, 230 (1966); ТЭХ 4, 12 (1968); Препринт ФИАН СССР № 70, М., 1970.
83. W. Kopf, Phys. Rev. **133**, A171 (1964).
84. Л. П. Питаевский, ЖЭТФ 36, 1168 (1959).
85. Л. А. Блюменфельд, В. В. Воеводский, Н. Н. Семенов, Применение электронного парамагнитного резонанса в химии, Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1962, гл. XII.
86. Л. А. Блюменфельд и др., Ж. структ. хим. **1**, 1031 (1960).
87. Л. А. Берлин и др., ВС **1**, 1361 (1959).
88. Л. А. Блюменфельд и др., ibid., стр. 1647.
89. А. А. Овчинников, ЖЭТФ 56, 1354 (1969).
90. А. А. Берлин, Г. А. Виноградов, А. А. Овчинников, Изв. АН СССР, сер. хим., № 7, 1398 (1971).
91. M. Takahashi, Progr. Theor. Phys. **43**, 1619 (1970).
92. В. А. Бендерский, Л. А. Блюменфельд, ДАН СССР **144**, 813 (1962).
93. A. A. Berglin, Macromol. Chem. **4**, 265 (1968).
94. Г. Ф. Квенцель, ТЭХ 4, 291 (1968); 5, 26 (1969); G. F. Kventsel, Yu. A. Kuglyak, Theor. Chim. Acta **12**, 1 (1968).
95. И. М. Лифшиц, ЖЭТФ **17**, 1017, 1076 (1947); Nuovo Cimento **3**, Suppl. 4, 716 (1956), G. F. Koster, J. C. Slater, Phys. Rev. **95**, 1167 (1954).
96. Г. Ф. Квенцель, ТЭХ **5**, 435 (1969).
97. Г. Ф. Квенцель, И. И. Украинский, УФЖ **16**, 615 (1971); И. И. Украинский, Г. Ф. Квенцель, ТЭХ **8**, 3 (1972); I. I. Ukrainsky, G. F. Kventsel, Theor. Chim. Acta **25**, 360 (1972).
98. A. J. Epstein et al., Solid State Commun. **9**, 1803 (1971).
99. C. N. Yang, C. P. Yang, J. Math. Phys. **10**, 1115 (1969).
100. M. Takahashi, Progr. Theor. Phys. **44**, 574 (1971).
101. H. Shiba, P. A. Pincus (1972) (в печати).
102. M. Girardeau, J. Math. Phys. **1**, 516 (1960).
103. R. Orbach, Phys. Rev. **112**, 309 (1958).
104. L. R. Walker, ibid. **115**, 1089 (1959).
105. C. N. Yang, C. P. Yang, ibid. **150**, 321, 327 (1966).
106. J. des Cloizeaux, M. Gaudin, J. Math. Phys. **7**, 1384 (1966).
107. А. А. Овчинников, Письма ЖЭТФ **5**, 48 (1967).