量子化学中的复广义本征值问题

严继民　　张启元

（中国科学院化学研究所，北京）

在晶体和高聚物的电子能带计算中总是出现复广义本征值问题[1—3]．针对某一具体的晶体或高聚物，复广义本征矩阵方程的建立和求解都是比较复杂的[2,3]，本文对此作出了改进．

一、复广义本征矩阵方程的建立

针对某一晶体或高聚物，由原子轨道线性组合为晶体轨道或高聚物轨道而建立复广义本征矩阵方程，通常都是用 Ladik 等人[4,5]提出的方法．这样得到的矩阵是无穷阶的块循环矩阵．由此出发，再进行么正变换而得到一个等对角块矩阵，从而将原来的问题化为块矩阵的本征值问题[4,5]．这种线性组合过程的物理意义可示于图 1 的上方途径(1)及(2)，即先由原子轨道在晶体或高聚物的重复结构单元中线性组合为单元轨道(途径(1))，再由单元轨道沿空间点阵的三维方向线性组合为晶体轨道或高聚物轨道(途径(2))．

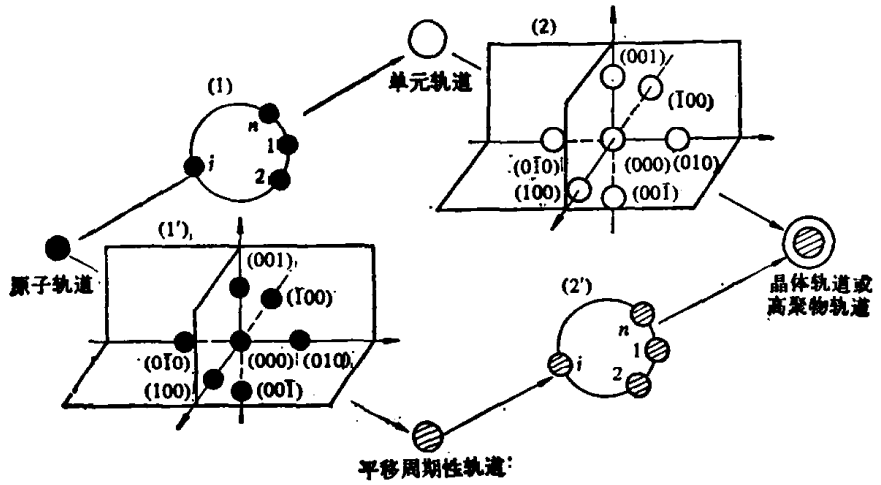

图 1　由原子轨道线性组合成晶体轨道的两种途径

(1) 第 (l_1, l_2, l_3) 个单元中 n 个原子轨道线性组合成第 (l_1, l_2, l_3) 单元的单元轨道；
(2) 各 (l_1, l_2, l_3) 单元中相当的单元轨道线性组合成晶体轨道；
(1') 各 (l_1, l_2, l_3) 单元中第 j 个原子轨道线性组合成第 j 个平移周期性轨道；
(2') n 个平移周期性轨道线性组合成晶体轨道

我们也可采用图 1 的下方途径(1')及(2')来线性组合，即先由各重复结构单元中相当的原子轨道沿空间点阵的三维方向线性组合为平移周期性轨道，再由平移周期性轨道按重复结构单元中的轨道顺序线性组合成晶体轨道或高聚物轨道．这样便能一下子得到所要的复广义本征矩阵方程．(1') 及 (2') 组合可用具体符号说明于下．

每一结构单元中有 n 个原子轨道 $\phi_j(l_1, l_2, l_3)$ $(j = 1, 2, \cdots n)$，(l_1, l_2, l_3) 指空间中结构单元的位置，先按途径(1')将原子轨道线性组合成平移周期性轨道

$$\tau_j(k_1, k_2, k_3) = A\sum_{l_1=0}^{\pm\infty}\sum_{l_2=0}^{\pm\infty}\sum_{l_3=0}^{\pm\infty}\phi_j(l_1, l_2, l_3)\exp i(l_1k_1d_1 + l_2k_2d_2 + l_3k_3d_3),\ (j = 1, 2, \cdots n), \tag{1}$$

其中指数便是线性组合系数. (k_1, k_2, k_3) 为波向量，(d_1, d_2, d_3) 为三个维向的重复单元间的距离，A为归一系数. 然后，再按途径(2′)线性组合成晶体轨道或高聚物轨道

$$\psi_b(k_1, k_2, k_3) = \sum_{j=1}^{n}\tau_j(k_1, k_2, k_3)C_j^b(k_1, k_2, k_3), \qquad (b = 1, 2, \cdots n) \tag{2}$$

其中 b 为带指数，标记能带的次序.

将式(2)代入单电子晶体轨道或高聚物轨道的 Schrödinger 方程(3)

$$\hat{H}\psi_b(k_1, k_2, k_3) = \varepsilon^b(k_1, k_2, k_3)\psi_b(k_1, k_2, k_3), \qquad (b = 1, 2, \cdots n) \tag{3}$$

便可得到复广义本征矩阵方程 $\boldsymbol{HC} = \boldsymbol{SCE}$，其中 (4)

$$S_{jj'} = \sum_{l_1=0}^{\pm\infty}\sum_{l_2=0}^{\pm\infty}\sum_{l_3=0}^{\pm\infty}\langle\phi_j(0, 0, 0)|\phi_{j'}(l_1, l_2, l_3)\rangle\exp i(l_1k_1d_1 + l_2k_2d_2 + l_3k_3d_3),$$

$$H_{jj'} = \sum_{l_1=0}^{\pm\infty}\sum_{l_2=0}^{\pm\infty}\sum_{l_3=0}^{\pm\infty}\langle\phi_j(0, 0, 0)|\hat{H}|\phi_{j'}(l_1, l_2, l_3)\rangle\exp i(l_1k_1d_1 + l_2k_2d_2 + l_3k_3d_3), \tag{5}$$

$$E_{bb'} = \delta_{bb'}\varepsilon^b(k_1, k_2, k_3), \tag{6}$$

$$\begin{aligned}&\boldsymbol{C} = (\boldsymbol{C}^1(k_1, k_2, k_3), \cdots, \boldsymbol{C}^b(k_1, k_2, k_3), \cdots, \boldsymbol{C}^n(k_1, k_2, k_3)),\\ &\tilde{\boldsymbol{C}}^b(k_1, k_2, k_3) = (C_1^b(k_1, k_2, k_3), \cdots, C_j^b(k_1, k_2, k_3), \cdots, C_n^b(k_1, k_2, k_3)).\end{aligned} \tag{7}$$

二、复广义本征矩阵方程的解

解晶体或高聚物的复广义本征矩阵方程(4)是比较复杂的. Ladik 等人[4,5]采取分两个步骤走的办法来解. 第一步先化复广义本征矩阵方程为复一般本征矩阵方程，第二步再化复一般本征矩阵方程为实一般本征矩阵方程. 这样便可上电子计算机计算了. 在此两个步骤中，尤其是第一个步骤是相当复杂的. 我们的改进为用与上述方法的第二个步骤相当的功夫，以一个步骤将复广义本征矩阵方程化成实广义本征矩阵方程，便可上电子计算机. 过程如下

若将式(4)中实部和虚部分开写，并代入式(7)，则

$$\begin{aligned}&(\mathrm{Re}\,\boldsymbol{H} + i\mathrm{Im}\,\boldsymbol{H})(\mathrm{Re}\,\boldsymbol{C}^1 + i\mathrm{Im}\,\boldsymbol{C}^1, \cdots, \mathrm{Re}\,\boldsymbol{C}^b + i\mathrm{Im}\,\boldsymbol{C}^b, \cdots, \mathrm{Re}\,\boldsymbol{C}^n + i\mathrm{Im}\,\boldsymbol{C}^n)\\ &\quad = (\mathrm{Re}\,\boldsymbol{S} + i\mathrm{Im}\,\boldsymbol{S})(\mathrm{Re}\,\boldsymbol{C}^1 + i\mathrm{Im}\,\boldsymbol{C}^1, \cdots, \mathrm{Re}\,\boldsymbol{C}^b + i\mathrm{Im}\,\boldsymbol{C}^b, \cdots, \mathrm{Re}\,\boldsymbol{C}^n + i\mathrm{Im}\,\boldsymbol{C}^n)\boldsymbol{E},\end{aligned} \tag{8}$$

等号两边实部及虚部分别相等，所以

$$\begin{cases}\mathrm{Re}\,\boldsymbol{H}\cdot\mathrm{Re}\,\boldsymbol{C}^b - \mathrm{Im}\,\boldsymbol{H}\cdot\mathrm{Im}\,\boldsymbol{C}^b = (\mathrm{Re}\,\boldsymbol{S}\cdot\mathrm{Re}\,\boldsymbol{C}^b - \mathrm{Im}\,\boldsymbol{S}\cdot\mathrm{Im}\,\boldsymbol{C}^b)\varepsilon^b,\\ \mathrm{Im}\,\boldsymbol{H}\cdot\mathrm{Re}\,\boldsymbol{C}^b + \mathrm{Re}\,\boldsymbol{H}\cdot\mathrm{Im}\,\boldsymbol{C}^b = (\mathrm{Im}\,\boldsymbol{S}\cdot\mathrm{Re}\,\boldsymbol{C}^b + \mathrm{Re}\,\boldsymbol{S}\cdot\mathrm{Im}\,\boldsymbol{C}^b)\varepsilon^b,\end{cases} \qquad (b = 1, 2, \cdots n) \tag{9}$$

式(9)和下面矩阵形式的式(10)完全等价

$$\boldsymbol{H}_D\boldsymbol{C}_D = \boldsymbol{S}_D\boldsymbol{C}_D\boldsymbol{E}_D, \tag{10}$$

其中

$$\boldsymbol{S}_D = \begin{pmatrix}\mathrm{Re}\,\boldsymbol{S} & -\mathrm{Im}\,\boldsymbol{S}\\ \mathrm{Im}\,\boldsymbol{S} & \mathrm{Re}\,\boldsymbol{S}\end{pmatrix},\ \boldsymbol{H}_D = \begin{pmatrix}\mathrm{Re}\,\boldsymbol{H} & -\mathrm{Im}\,\boldsymbol{H}\\ \mathrm{Im}\,\boldsymbol{H} & \mathrm{Re}\,\boldsymbol{H}\end{pmatrix},\ \boldsymbol{E}_D = \begin{pmatrix}\boldsymbol{E} & \boldsymbol{O}\\ \boldsymbol{O} & \boldsymbol{E}\end{pmatrix}, \tag{11}$$

$$\boldsymbol{C}_D = (\boldsymbol{C}_D^1, \cdots, \boldsymbol{C}_D^b, \cdots, \boldsymbol{C}_D^n; \bar{\boldsymbol{C}}_D^1, \cdots, \bar{\boldsymbol{C}}_D^b, \cdots, \bar{\boldsymbol{C}}_D^n), \tag{12}$$

$$\text{若 } \boldsymbol{C}_D^b = \begin{pmatrix}\mathrm{Re}\,\boldsymbol{C}^b\\ \mathrm{Im}\,\boldsymbol{C}^b\end{pmatrix} \text{ 则 } \bar{\boldsymbol{C}}_D^b = \begin{pmatrix}-\mathrm{Im}\,\boldsymbol{C}^b\\ \mathrm{Re}\,\boldsymbol{C}^b\end{pmatrix};\ \text{若 } \boldsymbol{C}_D^b = \begin{pmatrix}-\mathrm{Im}\,\boldsymbol{C}^b\\ \mathrm{Re}\,\boldsymbol{C}^b\end{pmatrix},\ \text{则 } \bar{\boldsymbol{C}}_D^b = \begin{pmatrix}\mathrm{Re}\,\boldsymbol{C}^b\\ \mathrm{Im}\,\boldsymbol{C}^b\end{pmatrix}. \tag{13}$$

式(10)可以方便地用电子计算机计算. 这样，复广义本征值问题式(4)就转化成了等价的实广

义本征值问题式(10). 用式(10)求晶体轨道或高聚物轨道的本征值及本征向量时，每一本征值重复出现一次，而其对应的两个本征向量则如式(12)及式(13)所示，互为共轭.

三、举例——聚多烯的 π 电子能带

作为例子，用式(10)以 EHMO 计算等键和长短键长式的聚多烯的 π 电子能带. 结构式及结构参数[6]表示于图 2.

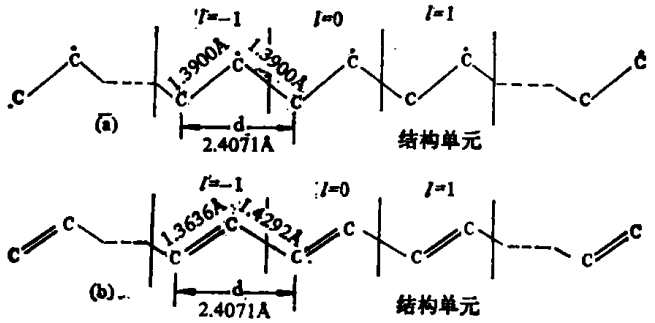

图 2　等键长式(a)及长短键式(b)聚多烯的分子结构式

用 STO[7]，碳 $2p$ 电子的轨道指数取 1.6250，其轨道电离能取 −11.4000 e. v.. 矩阵元 $\langle\phi_i|\hat{H}|\phi_{i'}\rangle$ 用 Wolfsberg 和 Helmholz 公式[7]计算， Hückel 相关系数[7] 取 1.750.

按式(4)得到此问题的复广义本征矩阵方程，由式(5)知 S 矩阵的矩阵元为

$$\begin{aligned} S_{11} &= \langle\phi_1(0)|\phi_1(0)\rangle = \langle\phi_2(0)|\phi_2(0)\rangle = S_{22}, \\ S_{12} &= \langle\phi_1(0)|\phi_2(0)\rangle + \langle\phi_1(0)|\phi_2(-1)\rangle\exp(-ikd), \\ S_{21} &= \langle\phi_2(0)|\phi_1(0)\rangle + \langle\phi_2(0)|\phi_1(1)\rangle\exp(ikd), \end{aligned} \tag{14}$$

而 H 矩阵的矩阵元为

$$\begin{aligned} H_{11} &= \langle\phi_1(0)|\hat{H}|\phi_1(0)\rangle = \langle\phi_2(0)|\hat{H}|\phi_2(0)\rangle = H_{22}, \\ H_{12} &= \langle\phi_1(0)|\hat{H}|\phi_2(0)\rangle + \langle\phi_1(0)|\hat{H}|\phi_2(-1)\rangle\exp(-ikd), \\ H_{21} &= \langle\phi_2(0)|\hat{H}|\phi_1(0)\rangle + \langle\phi_2(0)|\hat{H}|\phi_1(1)\rangle\exp(ikd). \end{aligned} \tag{15}$$

计算的结果确实按式(11)—(13)的格式输出. 表 1 给出了计算机部分原始输出结果.

两种结构聚多烯的能带在第一 Brillouin 区的值表示于表 2 及图 3. 为了校核用式(10)计算的结果，我们另用图论方法[8]或直接由式(3)求久期行列式的方法进行了计算，解析解为

$$\varepsilon_k^{\pm} = \frac{-B(k)\pm\sqrt{B^2(k)-4A(k)C(k)}}{2A(k)}, \tag{16}$$

其中

$$\begin{aligned} A(k) &= \langle\phi_1(0)|\phi_1(0)\rangle^2 - \langle\phi_1(0)|\phi_2(0)\rangle^2 - \langle\phi_2(0)|\phi_1(1)|\rangle^2 \\ &\quad - 2\langle\phi_1(0)|\phi_2(0)\rangle\langle\phi_2(0)|\phi_1(1)\rangle\cos kd, \\ B(k) &= -2\langle\phi_1(0)|\phi_1(0)\rangle\langle\phi_1(0)|\hat{H}|\phi_1(0)\rangle \\ &\quad + 2\langle\phi_1(0)|\phi_2(0)\rangle\langle\phi_1(0)|\hat{H}|\phi_2(0)\rangle + 2\langle\phi_2(0)|\phi_1(1)\rangle\langle\phi_2(0)|\hat{H}|\phi_1(1)\rangle \\ &\quad + 2(\langle\phi_2(0)|\phi_1(1)\rangle\langle\phi_1(0)|\hat{H}|\phi_2(0)\rangle \\ &\quad + \langle\phi_1(0)|\phi_2(0)\rangle\langle\phi_2(0)|\hat{H}|\phi_1(1)\rangle)\cos kd, \\ C(k) &= \langle\phi_1(0)|\hat{H}|\phi_1(0)\rangle^2 - \langle\phi_1(0)|\hat{H}|\phi_2(0)\rangle^2 - \langle\phi_2(0)|\hat{H}|\phi_1(1)\rangle^2 \end{aligned}$$

表 1　本征值及本征向量的电子计算机输出方式 X1 = $(d/2\pi)k$

X1 = .3	EIGENVALUE		
−13.3229	−13.3229	−7.90526	−7.90525
	EIGENVECTOR		
0.37392	0.497735	−0.590645	−0.596234
0.621415	3.74276E—2	0.836799	—6.42112E—2
−0.497736	0.373919	0.596233	−0.590645
−3.74279E—2	0.621416	6.42113E—2	0.836799
X1 = 0.4	EIGENVALUE		
−12.5429	−12.5429	−9.84022	−9.84022
	EIGENVECTOR		
0.176435	−0.634075	−0.251573	−0.726569
0.643494	−0.138189	−0.526881	0.559988
−0.634075	−0.176434	−0.726569	0.251573
−0.13819	−0.643495	0.559988	0.526881
X1 = 0.5	EIGENVALUE		
−11.6266	−11.6266	−11.1608	−11.1608
	EIGENVECTOR		
−0.490657	0.496097	−0.509789	0.503973
−0.490665	0.496086	0.509779	−0.503985
0.496098	0.490657	−0.503973	−0.509788
0.496085	0.490665	0.503985	0.50978

表 2　聚多烯在第一 Brillouin 区的能带 $h = (d/2\pi)k$

	波数 h	矩阵方法		解析方法	
		ε^1	ε^2	ε^1	ε^2
等键长式	−0.4	−9.8491	−12.5379	−9.8491	−12.5380
	−0.3	−7.8726	−13.3324	−7.8726	−13.3324
	−0.2	−5.6522	−13.8511	−5.6522	−13.8511
	−0.1	−3.7385	−14.1433	−3.7385	−14.1434
	0	−2.9547	−14.2377	−2.9547	−14.2377
	0.1	−3.7385	−14.1433	−3.7385	−14.1434
	0.2	−5.6522	−13.8511	−5.6522	−13.8511
	0.3	−7.8726	−13.3324	−7.8726	−13.3324
	0.4	−9.8491	−12.5379	−9.8491	−12.5379
	0.5	−11.4000	−11.4000	−11.3945	−11.4055
长短键式	−0.4	−9.8402	−12.5429	−9.8402	−12.5429
	−0.3	−7.9053	−13.3229	−7.9053	−13.3229
	−0.2	−5.7350	−13.8365	−5.7350	−13.8365
	−0.1	−3.8728	−14.1265	−3.8728	−14.1266
	0	−3.1125	−14.2203	−3.1125	−14.2203
	0.1	−3.8728	−14.1265	−3.8728	−14.1266
	0.2	−5.7350	−13.8365	−5.7350	−13.8365
	0.3	−7.9053	−13.3229	−7.9053	−13.3229
	0.4	−9.8402	−12.5429	−9.8402	−12.5429
	0.5	−11.1608	−11.6266	−11.1608	−11.6266

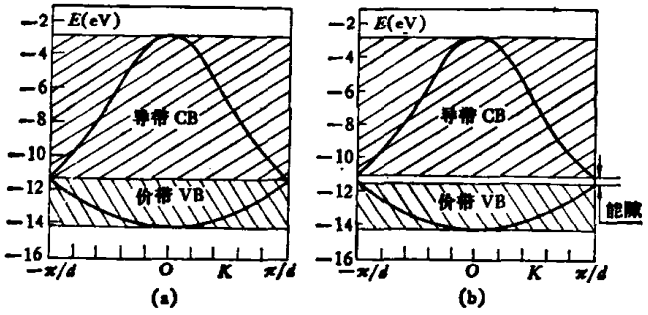

图 3　聚多烯在第一 Brillouin 区的能带

(a) 等键长式；(b) 长短键式

$$-2\langle\phi_1(0)|\hat{H}|\phi_2(0)\rangle\langle\phi_2(0)|\hat{H}|\phi_1(1)\rangle\cos kd,$$

式(16)计算的结果也表示于表 2，两种计算方法所得结果完全一致．图 4 给出态密度分布．

这里所得的两种结构聚多烯的能带及态密度分布基本上和 André[9]用 HMO 所得的相同，即长短键式的聚多烯的价带与导带之间有一能隙，所以是非导体．用 HMO 得到的价带与导带是上下对称等宽度的，而这里用 EHMO 得到的则不等宽用 EHMO 所得的能隙也比用 HMO 得到的窄一些．

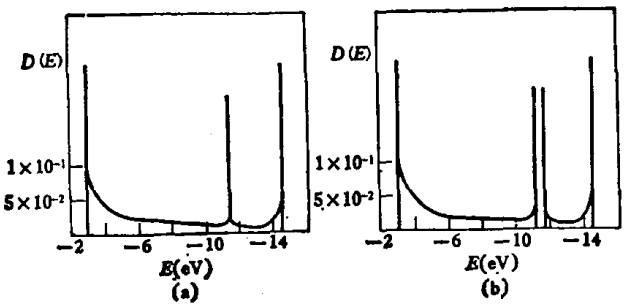

图 4　聚多烯在第一 Brillouin 区的态密度分布

(a) 等键长式；(b) 长短键式

参　考　文　献

[1] Levin, A. A., *Solid State Quantum Chemistry*, McGraw-Hill International Book Company, New York, 1977.

[2] Andre, J. M., Ladik, J. & Delhalle, J., *Electronic Structure of Polymers and Molecular Crystals*, Plenum Press, New York, 1975.

[3] Andre, J. M., Delhalle, J. & Ladik, J., *Quantum Theory of Polymers*, D. Reidel Publishing Company, Boston, 1978.

[4] Ladik, J., in *Proceedings of the NATO ASI on the Electronic Structure of Polymers and Molecular Crystals* (Eds. J. M. Andre & J. Ladik), Plenum Press, New York, B9(1975), 23.

[5] Del Re, G., Ladik, J. & Biczo, G., *Phys. Rew.*, 155(1967), 997.

[6] Andre, J. M. & Leroy, G., *Internat. J. Quant.* Chem., 5(1971), 557.

[7] McGlynn, S. P., Vanquickenborre, L. G., Kinoshita, M. & Carroll, D. G., *Introduction to Applied Quantum Chemistry*, Holt. Rinehart and Winston, Inc., New York, 1972.

[8] 严继民、王作新，科学通报，23(1978)，10：605；化学学报，39(1981)，1：17．

[9] Andre, J. M. in *Proceedings of the NATO ASI on the Electronic Structure of Polymers and Molecular Crystals* (Eds. J. M. Andre & J. Ladik), Plenum Press, New York, B9(1975), 1.