

ВЫЧИСЛЕНИЕ СПЕКТРА КВАЗИЧАСТИЧНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

E. V. Тихонов^a, Ю. А. Успенский^b, Д. Р. Хохлов^a

^a*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119991, Москва, Россия*

^b*Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук
119991, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 22 декабря 2014 г.

Квазичастичный электронный спектр относится к числу наиболее важных для приложений характеристик нанообъектов. В статье анализируются различные способы вычисления электронного спектра: уравнения Коны – Шэма теории функционала плотности (ТФП), метод гибридного функционала (ГФ), приближение GW и подход Лемана, используемый в спектральном представлении одноэлектронной функции Грина. Численное сравнение результатов различных подходов с данными фотоэмиссионных измерений дано для молекул бензола, РТСДА и фталоцианинов CuPc, H₂Pc, FePc и PtPc, являющихся типичными представителями органических молекулярных полупроводников (ОМП). Оно показывает, что уравнения Коны – Шэма ТФП неверно воспроизводят электронный спектр ОМП. Использование метода ГФ позволяет точно описать спектр валентной зоны и зоны проводимости, однако ширина щели HOMO–LUMO оказывается заниженной. Правильная ширина щели получается как в приближении GW, так и в подходе Лемана, причем в последнем значения полной энергии могут вычисляться в приближении локальной плотности ТФП.

DOI: 10.7868/S0044451015060208

1. ВВЕДЕНИЕ

Спектральные свойства полупроводниковых нанообъектов сильно отличаются от свойств соответствующих объемных полупроводников. Одной из основных причин такого различия является усиление многоэлектронных эффектов, вызванное слабым экранированием кулоновского взаимодействия. Эта причина имеет универсальный характер и распространяется на широкий класс нанообъектов: полупроводниковые нанокластеры и квантовые точки, молекулы органических молекулярных полупроводников (ОМП) и т. д. Фактически, речь идет о том, что электроны в нанообъектах существенно ограничены в своем пространственном перераспределении. Это обстоятельство сильно уменьшает электронный отклик и эффективную диэлектрическую проницаемость системы. Например, в кластерах кремния диа-

метром около 1 нм величина $\varepsilon_{eff} \approx 1.3\text{--}1.4$ [1–5], тогда как в объемном кремнии $\varepsilon_0 = 11.6$. К сожалению, точно промерить зависимость спектра полупроводниковых нанокластеров, квантовых точек и других объектов, подготовленных искусственно, от их размера оказывается достаточно трудно. Дело в том, что нанокластеры (или квантовые точки), даже те, что были синтезированы совместно, в одном наборе, имеют значительный разброс по размеру, форме, а иногда и химическому составу. Поэтому их измеренные спектральные характеристики соответствуют не одному типу кластеров, а смеси различных кластеров, что сильно затрудняет интерпретацию результатов.

Более удобным объектом для изучения электронного спектра нанообъектов являются молекулы ОМП. Эти молекулы могут быть получены в газовой фазе с высокой степенью чистоты и однородности. В кристаллической фазе молекулы ОМП связаны между собой сравнительно слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием, поэтому электронные свой-

*E-mail: tikhonov@mig.phys.msu.ru

ства кристаллов ОМП близки к свойствам изолированных молекул. В настоящее время имеется большое число экспериментальных данных по спектрам ОМП, в том числе, измерения прямой и обратной фотозеиссии, спектры которых могут быть сопоставлены с электронным квазичастичным спектром. Исследование электронного спектра ОМП важно не только для фундаментальной науки, но и для практики. Органические молекулярные полупроводники являются перспективными материалами для многих оптоэлектронных устройств — светодиодов, дисплеев, транзисторов, элементов солнечных батарей и т. д. Подбор ОМП для конкретного приложения может быть, в принципе, осуществлен чисто эмпирически, методом проб и ошибок. Однако многократный синтез сложных молекулярных структур весьма дорог и трудоемок, поэтому надежный предварительный расчет электронного спектра ОМП является актуальной задачей.

В настоящее время расчеты *ab initio* квазичастичного электронного спектра ОМП проводятся, в основном, с помощью двух подходов: приближения GW [6] и метода гибридного функционала ($\Gamma\Phi$) [7]. Первый из них, основанный на решении уравнения Дайсона с приближенным собственно-энергетическим оператором (СЭО), более точен, но примерно в 100 раз более трудоемок, чем второй. Метод $\Gamma\Phi$ можно рассматривать как модифицированную версию теории функционала плотности (ТФП). Более правильное описание электронного спектра достигается в нем за счет точного учета обменного взаимодействия между электронами. В этом методе используется один или несколько свободных параметров, определяющих долю точного обмена в обменно-корреляционном взаимодействии. Что касается стандартного метода ТФП, то известно, что он вносит заметные погрешности в описание электронного спектра неметаллических материалов. Наиболее ярко это проявляется в проблеме фундаментальной щели, которая в расчетах ТФП получается слишком узкой. Тем не менее расчеты в рамках ТФП имеют, в целом, реалистический характер и малую трудоемкость. По этой причине они широко используются в качестве начального приближения в методах GW и $\Gamma\Phi$. Отметим также, что в системах с относительно небольшим числом электронов N вычисление ширины фундаментальной щели может быть выполнено в рамках ТФП с привлечением полной энергии систем с $N - 1$, N и $N + 1$ электронами [8]. Такие вычисления, как правило, хорошо согласуются как с экспериментом, так и с расчетами в приближении GW.

Целью настоящей работы является поиск наибо-

лее эффективных методов вычисления квазичастичного электронного спектра молекул ОМП. Ввиду чрезвычайно большой трудоемкости приближения GW, основное внимание уделяется анализу точности метода $\Gamma\Phi$, требующего относительно небольших компьютерных ресурсов. В разд. 2 анализируются подходы, которые могут быть использованы для вычисления электронного спектра молекул ОМП: метод ТФП, являющийся полезной отправной точкой анализа, приближение GW, метод $\Gamma\Phi$ и подход, выражающий спектр квазичастич через полную энергию системы с $N - 1$, N и $N + 1$ электронами. В ходе аналитического рассмотрения значительное внимание уделяется взаимной связи методов, а также вычислению ширины щели HOMO–LUMO. В качестве конкретных объектов исследования нами были выбраны молекулы бензола, РТСДА и фталоцианинов CuPc, H₂Pc, FePc и PtPc, являющиеся типичными представителями ОМП и хорошо изученные экспериментально. Раздел 3 посвящен описанию техники численных расчетов спектров этих молекул, а разд. 4 — сравнению вычисленных спектров с экспериментальными спектрами прямой и обратной фотозеиссии. Подробно обсуждаются результаты вычисления ширины щели HOMO–LUMO и вклады в нее основных составляющих полной энергии. В разд. 5 кратко формулируются результаты работы и содержатся заключительные замечания.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ

Здесь рассмотрены подходы, представляющие интерес для изучения спектра квазичастич в молекулах ОМП: теория функционала плотности, приближение GW, метод гибридного функционала, подход, основанный на представлении Лемана для электронной функции Грина. Значительное внимание уделяется взаимной связи этих подходов, их точности и трудоемкости.

Теория функционала электронной плотности. Этот подход позволяет с высокой точностью расчитывать полную энергию электронной подсистемы E_{tot} , распределение электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ и тесно связанные с ними величины — силы, действующие на ядра, равновесные положения ядер, фононные спектры и т. д. Центральным моментом ТФП является решение уравнения Кона–Шэма:

$$(\hat{\mathbf{p}}^2/2m + V_{eff}(\mathbf{r}))\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}). \quad (1)$$

Эффективный потенциал $V_{eff}(\mathbf{r})$ — сумма потенциалов Хартри, обменно-корреляционного потенциала

и внешнего поля (поля ядер): $V_{eff}(\mathbf{r}) = V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r})$. Решения уравнения (1) определяют электронную плотность $\rho(\mathbf{r}) = \sum f_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2$ (f_i — числа заполнения) и полную энергию

$$\begin{aligned} E_{tot} = & \sum_i f_i \varepsilon_i - \int d\mathbf{r} V_{eff}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) + \\ & + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) V^C(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') + \\ & + E_{xc}[\rho] + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (2)$$

где $E_{xc}[\rho]$ — функционал обменно-корреляционной энергии, определяющий потенциал $V_{xc}(\mathbf{r}) = \delta E_{xc}[\rho]/\delta\rho(\mathbf{r})$. Спектр собственных значений уравнения Конна–Шэма играет вспомогательную роль и прямо не связан со спектром электронных квазичастиц. Однако в металлах он, как правило, неплохо воспроизводит реально наблюдаемый спектр квазичастиц. В полупроводниках и диэлектриках спектр Конна–Шэма дает сильно заниженную (на 50 % и более) ширину щели, что связано с дальнодействующим характером экранированного кулоновского взаимодействия в этих материалах. В еще более острой форме эта проблема возникает при расчете ширины щели НОМО–ЛУМО и всего электронного спектра полупроводниковых нанообъектов — нанокластеров и больших органических молекул.

Приближение GW. Теоретически обоснованным способом вычисления спектра квазичастиц является решение уравнения Дайсона

$$[\hat{\mathbf{p}}^2 + V_1(\mathbf{r})] \psi_i(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \Sigma_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon_i) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (3)$$

где в отличие от (1) потенциал $V_1(\mathbf{r}) = V_H(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r})$, а вместо обменно-корреляционного потенциала $V_{xc}(\mathbf{r})$ появляется интегральный собственный-энергетический оператор (СЭО) $\Sigma_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon_i)$, зависящий от собственных значений ε_i . В простейшем приближении GW этот оператор имеет вид

$$\begin{aligned} \Sigma_{xc}^{GW}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon) = & \\ = & \frac{i}{2\pi} \int dE' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon + E') W(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E'). \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon + E')$ — одноэлектронная функция Грина, а $W(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E')$ — динамически экранированное кулоновское взаимодействие, которое может быть записано с помощью спектрального представления как

$$W(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = V^C(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \int_0^\infty d\Omega \frac{2\Omega B(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \Omega)}{E^2 - \Omega^2 + i\delta}, \quad (5)$$

где $B(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \Omega) = -\text{Im}\{W(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \Omega)\}$, а $V^C(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = e^2/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$. Используя квазичастичное представление функции Грина

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = \sum_i \frac{\psi_i(\mathbf{r}) \psi_i^*(\mathbf{r}')}{E - \varepsilon_i + i\delta \text{sign}(\varepsilon_i - \mu)} \quad (6)$$

и проводя интегрирование по E' в (4), с помощью формул (5), (6) можно получить для диагональных матричных элементов $\Sigma_i = \langle i | \Sigma_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon_i) | i \rangle$:

$$\begin{aligned} \Sigma_i^{GW} \equiv & \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}') \Sigma_{xc}^{GW}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon_i) = \\ = & \Sigma_i^{(HF)} + \Sigma_i^{(corr)}, \end{aligned} \quad (7)$$

$$\Sigma_i^{(HF)} = - \sum_j f_j \cdot V_{ij}^C, V_{ij}^C \equiv \langle j, i | V^C(\mathbf{r} - \mathbf{r}') | i, j \rangle, \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \Sigma_i^{(corr)} = & - \sum_j \int_0^\infty d\Omega B_{ij}(\Omega) \times \\ & \times \left[\frac{f_j}{\varepsilon_{ji} - \Omega + i\delta} + \frac{1 - f_j}{\varepsilon_{ji} + \Omega - i\delta} \right]. \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь введены обозначения: $B_{ij}(\Omega) = \langle j, i | B(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \Omega) | i, j \rangle$ и $\varepsilon_{ji} = \varepsilon_j - \varepsilon_i$. Эти формулы существенно упрощаются, если учесть, что в нанообъектах имеет место сильное неравенство

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' |\psi_i(\mathbf{r})|^2 V^C(\mathbf{r} - \mathbf{r}') |\psi_i(\mathbf{r}')|^2 \gg \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \times \\ \times \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) V^C(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}') \quad (i \neq j). \end{aligned} \quad (10)$$

Как правило, правая часть неравенства в 10–30 раз меньше, чем левая. Этот факт можно трактовать как существование в теории малого параметра λ , равного отношению правой части (10) к левой. Аналогичное, и даже более сильное неравенство существует и для статического экранированного кулоновского взаимодействия $W(\mathbf{r}, \mathbf{r}', 0)$. Неравенство (10) имеет простой физический смысл: энергия кулоновского взаимодействия единичного «заряда» $|\psi(\mathbf{r})|^2$ с самим собой намного больше, чем энергия взаимодействия «диполя» $\psi_j^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r})$ с самим собой. Мы называем эти величины зарядом и диполем в силу соотношения ортогональности $\int d\mathbf{r} \psi_j^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) = \delta_{ij}$, определяющего их интегральный заряд.

В нулевом порядке по введенному выше малому параметру λ выражение для диагональных матричных элементов СЭО сильно упрощается:

$$\Sigma_i^{GW} \approx -\frac{1}{2} V_{ii}^C + \frac{1}{2} [(1 - f_i) W_{ii}(0) - f_i W_{ii}(0)]. \quad (11)$$

С помощью уравнения (11) нетрудно найти, что обменно-корреляционная поправка к ширине щели HOMO–LUMO имеет вид:

$$\begin{aligned}\Delta E_g^{GW} &= (V_{HOMO}^C - V_{LUMO}^C)/2 + \\ &+ [W_{HOMO}(0) + W_{LUMO}(0)]/2 \approx \\ &\approx [W_{HOMO}(0) + W_{LUMO}(0)]/2.\end{aligned}\quad (12)$$

Здесь $W_{HOMO}(0)$ и $W_{LUMO}(0)$ — диагональные матричные элементы $W_{ii}(0)$, относящиеся, соответственно, к состояниям HOMO и LUMO, а V_{HOMO}^C и V_{LUMO}^C — аналогичные обозначения для матричных элементов V_{ii}^C .

Гибридные функционалы. В гибридном функционале простейшего вида СЭО является линейной комбинацией обменно-корреляционного потенциала ТФП и СЭО приближения Хартри–Фока, точно описывающего обменное взаимодействие электронов:

$$\begin{aligned}\Sigma^{hybrid}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= (1 - \alpha)\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')V_{xc}(\mathbf{r}) + \\ &+ \alpha\Sigma^{HF}(\mathbf{r}, \mathbf{r}').\end{aligned}\quad (13)$$

Напомним, что в приближении Хартри–Фока $\Sigma^{HF}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -V^C(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \sum f_i \psi_i(\mathbf{r}) \psi_i^*(\mathbf{r}')$. Коэффициент α выбирается эмпирически, причем выбор $\alpha = 0.15\text{--}0.25$ в большинстве случаев дает хорошие результаты. Метод ГФ, в целом, значительно повышает точность расчета спектра квазичастиц [9]. Его трудоемкость в 5–10 раз выше по сравнению с ТФП, но почти на два порядка меньше, чем для приближения GW. Отметим, что метод ГФ можно интерпретировать как упрощенный вариант метода GW — динамически экранированное кулоновское взаимодействие $W(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E')$ заменено в нем на $e^2/(\varepsilon_0|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$, т.е. на кулоновское взаимодействие, статически экранированное диэлектрической константой $\varepsilon_0 = 1/\alpha$.

Если привлечь для анализа электронного спектра метода ГФ неравенство (10), то обменно-корреляционная поправка к спектру собственных значений будет иметь вид

$$\begin{aligned}\Sigma_{ii}^{hybrid} &= \langle i | \Sigma^{hybrid}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') | i \rangle \approx (1 - \alpha) \langle i | V_{xc}(\mathbf{r}) | i \rangle - \\ &- \alpha f_i \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' |\psi_i(\mathbf{r})|^2 V^C(\mathbf{r} - \mathbf{r}') |\psi_i(\mathbf{r}')|^2.\end{aligned}\quad (14)$$

Уравнение (14) показывает, что поправка, связанная с хартри–фоковским обменом, будет действовать преимущественно на заполненные состояния, тогда как незаполненные состояния (состояния зоны проводимости) будут к ней мало чувствительны. Следующая из (14), обменно-корреляционная поправка к ширине щели HOMO–LUMO в методе ГФ равна:

$$\begin{aligned}\Delta E_g^{hybrid} &\approx (1 - \alpha) \cdot [\langle \text{LUMO} | V_{xc}(\mathbf{r}) | \text{LUMO} \rangle - \\ &- \langle \text{HOMO} | V_{xc}(\mathbf{r}) | \text{HOMO} \rangle] + \\ &+ \alpha \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' |\psi_{HOMO}(\mathbf{r})|^2 \times \\ &\times V^C(\mathbf{r} - \mathbf{r}') |\psi_{HOMO}(\mathbf{r}')|^2 \approx \\ &\approx \alpha \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' |\psi_{HOMO}(\mathbf{r})|^2 \times \\ &\times V^C(\mathbf{r} - \mathbf{r}') |\psi_{HOMO}(\mathbf{r}')|^2.\end{aligned}\quad (15)$$

Нетрудно заметить, что в простейшем приближении $W(\mathbf{r}, \mathbf{r}', 0) \approx V^C(\mathbf{r} - \mathbf{r}')/\varepsilon_0$ с $\varepsilon_0 = 1/\alpha$ выражение (15) оказывается близким к формуле (12), полученной с помощью приближения GW. При этом предполагается, что $W_{LUMO}(0) \approx W_{HOMO}(0)$.

Подход, основанный на представлении Лемана для электронной функции Грина. Одночастичная функция Грина взаимодействующих электронов может быть записана в форме спектрального представления Лемана:

$$\begin{aligned}G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) &= \\ &= \sum_s \frac{\langle N | \psi(\mathbf{r}) | N \pm 1, s \rangle \langle N \pm 1, s | \psi^+(\mathbf{r}') | N \rangle}{[E - E_s - i\delta \cdot \theta(\mu - E_s)]}.\end{aligned}\quad (16)$$

В этом представлении энергия квазичастиц выражается через разность полных энергий системы, связанную с добавлением одного электрона или дырки, а индекс s нумерует возбужденные состояния системы с $N + 1$ или $N - 1$ электронами:

$$E_s = \begin{cases} E_{tot}(N + 1, s) - E_{tot}(N), & E_s \geq \mu, \\ E_{tot}(N) - E_{tot}(N - 1, s), & E_s < \mu. \end{cases}\quad (17)$$

В случае состояний HOMO и LUMO индекс s соответствует основному состоянию системы соответственно с $N - 1$ и $N + 1$ электронами. Если для вычисления энергий $E_{tot}(N \pm 1, s = 0)$ использовать ТФП, то формула для ширины щели HOMO–LUMO примет вид

$$E_g = E_{tot}(N + 1) + E_{tot}(N - 1) - 2E_{tot}(N),\quad (18)$$

где E_{tot} дается уравнением (2). Это выражение может быть также записано как разность энергий ионизации $E_i = E_{tot}(N - 1) - E_{tot}(N)$ и электронного сродства $E_a = E_{tot}(N) - E_{tot}(N + 1)$. Авторами статьи было показано [10], что если считать добавление одного электрона (дырки) малым возмущением, то в рамках ТФП формула (18) во втором порядке теории возмущений может быть представлена в виде:

$$E_g \approx \varepsilon_{N+1}(N) - \varepsilon_N(N) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' W(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \times \\ \times \left\{ |\psi_{N+1}(\mathbf{r})|^2 |\psi_{N+1}(\mathbf{r}')|^2 + \right. \\ \left. + |\psi_{N+1}(\mathbf{r})|^2 |\psi_{N+1}(\mathbf{r}')|^2 \right\}. \quad (19)$$

Так как N -е и $N+1$ -е собственные значения уравнения Кона–Шэма являются, соответственно, состояниями HOMO и LUMO, то обменно-корреляционная поправка к спектру Кона–Шэма в (19) оказывается очень похожей на формулу (12). Некоторое различие между этими формулами состоит лишь в том, что взаимодействие $W(\mathbf{r}, \mathbf{r}', 0)$ в (12) статически экранируется в приближении хаотических фаз, а $W(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ в (19) — в рамках ТФП.

3. ЧИСЛЕННЫЕ РАСЧЕТЫ

Электронная структура молекул ОМП вычислялась с использованием базиса гауссовых орбиталей AHLRICH-TZVPP с помощью программного пакета ORCA [11]. При оптимизации геометрии молекул использовалось обобщенное градиентное приближение ТФП с функционалом PW91. Состояние равновесия считалось достигнутым, если силы, действующие на атомы, были меньше, чем $0.001 \text{ эВ}/\text{\AA}$. Сравнение с данными эксперимента показало, что точность вычисления геометрии молекул составляла 0.1–0.5 %. Спектр электронных квазичастиц рассчитывался методом ГФ с помощью гибридного варианта функционала PW91. При вычислении плотности электронных состояний (ПЭС) уровни, соответствующие собственным значениям гибридного варианта уравнения Кона–Шэма, размывались согласно распределению Гаусса с шириной $\sigma = 0.175 \text{ эВ}$. Это размытие приближенно моделировало разброс энергий уровней, вызванный неточностями процедуры измерения.

4. КВАЗИЧАСТИЧНЫЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ СПЕКТР МОЛЕКУЛ ОМП: СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЧИСЛЕННЫХ РАСЧЕТОВ И ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Наличие значительного числа экспериментальных данных, относящихся к молекулам ОМП, позволяет провести подробную проверку различных методов вычисления электронного спектра нанообъектов. Неоднократно отмечалось, что спектр ТФП значительно отличается от измеренных спектров молекул ОМП [9]. Спектр приближения GW, согласно ряду публикаций, описывает экспериментальные

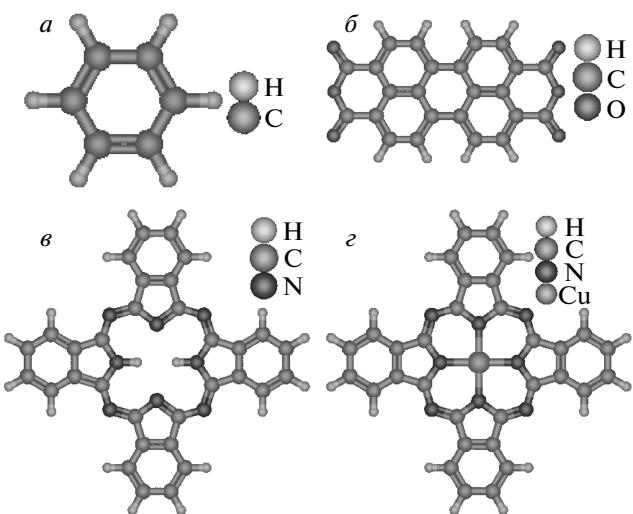


Рис. 1. Структура молекул бензола (a), PTCDA (b), H₂Pc (c), CuPc (d)

фотоэмиссионные спектры молекул ОМП достаточно хорошо [9]. В настоящем исследовании основное внимание будет уделено проверке адекватности квантово-квантового электронного спектра, вычисленного с помощью метода ГФ. Ниже для ряда молекул ОМП будет проведено сравнение рассчитанной плотности электронных состояний (ПЭС) с экспериментальными фотоэмиссионными спектрами этих молекул. В этом сравнении наиболее важным является правильное энергетическое положение пиков. Что касается высоты пиков в фотоэмиссионных спектрах, то на нее, кроме ПЭС, оказывают влияние дополнительные факторы — величина матричного элемента электрон-фотонного взаимодействия, зависимость вероятности вылета электрона из молекулы от его энергии и т. д. Эти факторы приводят к некоторому отличию формы фотоэмиссионного спектра от спектра ПЭС, усиливая роль одних максимумов электронного спектра и ослабляя роль других.

Расчеты спектра электронных квазичастиц были выполнены для молекул 5 органических молекулярных полупроводников: бензола, PTCDA, H₂Pc, CuPc, PtPc и FePc. Геометрия молекул бензола, PTCDA, H₂Pc и CuPc показана на рис. 1. Эти плоские молекулы являются характерными представителями молекул ОМП и, в то же время, значительно отличаются друг от друга по своему размеру, форме и составу. Что касается молекул PtPc и FePc, то они имеют такое же расположение атомов, как молекула CuPc, и отличаются от нее только заменой атома Cu на атом Pt или Fe. Проверку точности электрон-

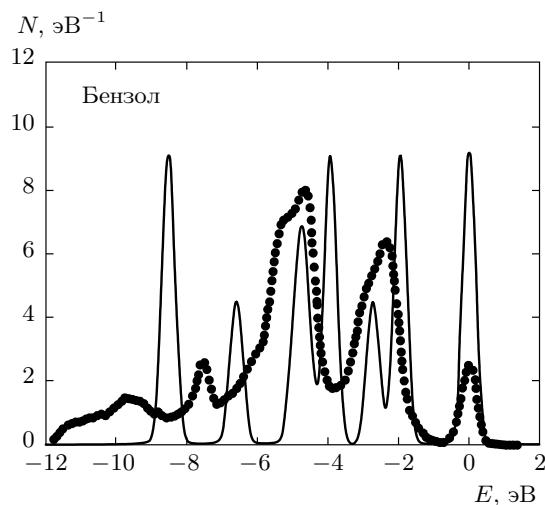


Рис. 2. Сравнение вычисленного в рамках обобщенного градиентного приближения (ОГП) ТФП электронного спектра валентной зоны молекулы бензола (сплошная линия) с данными эксперимента (точки)

ного спектра, рассчитанного методом ГФ, полезно начать со случая $\alpha = 0$ (ТФП). На рис. 2 представлены плотность электронных состояний в валентной зоне бензола, вычисленная в рамках ТФП, и экспериментальный фотоэмиссионный спектр этой молекулы [12]. Видно, что расчетный спектр ПЭС, в целом, похож на экспериментальный, но сжат по энергии примерно на 15 %. Переход к методу ГФ (с ненулевым параметром α) приводит к растяжению спектра собственных значений уравнения Кона–Шэма по энергии. Это позволяет при правильном выборе α достичь хорошего согласия с экспериментальным спектром фотоэлектронной эмиссии. Такое согласие наблюдается, в частности, для спектра молекулы бензола, вычисленного с $\alpha = 0.25$ (рис. 3a). Видно, что расчет методом ГФ точно воспроизводит не только положение 5 основных пиков ПЭС, но и наличие в спектре двух дополнительных максимумов при энергиях -5.6 эВ и -3.4 эВ, отвечающих отчетливо видным «плечам» фотоэмиссионного спектра при тех же энергиях.

Близкое согласие расчета, выполненного в рамках метода ГФ, с экспериментом [9, 13] получено также для молекул PTCDA, H₂Pc, CuPc, PtPc и FePc (рис. 3b–e). При этом оптимальная величина α слабо варьируется от 0.25 (молекулы бензола, CuPc, H₂Pc и PtPc) до 0.27 для молекул PTCDA и FePc. Вместе с тем надо отметить и некоторые различия между вычисленными и экспериментальными спектрами

Таблица. Ширина щели НМО–ЛМО молекул ОМП (в эВ), вычисленная различными методами и найденная экспериментально

Мол.	DFT	hyb.	GW	Leh.	Ex.
Бензол	5.13	7.03	10.51	10.80	10.51
PTCDA	1.49	2.72	5.00	4.90	5.2
CuPc	1.01	2.33	3.99	4.32	—
H ₂ Pc	1.40	2.30	4.03	4.29	—
PtPc	1.56	2.51	—	4.47	—
FePc	0.59	2.12	—	4.67	—

ми — весьма заметные для PTCDA (области между -7.3 эВ и -6.5 эВ и между -3.5 эВ и -2.5 эВ) и существенно меньшие для PtPc (между -7.5 эВ и -6.0 эВ). Следует заметить, что для молекулы PTCDA согласие между расчетом в приближении GW [9] и экспериментом [9] лишь незначительно лучше, чем на рис. 3б.

На рис. 4 и 5 показано сравнение рассчитанных спектров плотности состояний в зоне проводимости молекул PTCDA и CuPc с данными обратной фотоэмиссионной спектроскопии этих молекул [9, 13]. Для каждой из молекул расчеты были выполнены методом ГФ для трех значений параметра подмешивания: $\alpha = 0$ (ТФП), $\alpha = 0.1$ и $\alpha = \alpha_{val}$ (соответствует рис. 3б и 3д, т. е. 0.27 для PTCDA и 0.25 для CuPc). Видно, что все три расчетные кривые не очень сильно отличаются друг от друга, что согласуется с предсказанием уравнения (14). Тем не менее лучшее согласие с экспериментом, достигаемое при $\alpha_{cond} = 0.1$, вполне заметно. Отметим, что для правильного воспроизведения ширины щели НМО–ЛМО в молекулах ОМП доля точного обмена в гибридном функционале должна быть очень большой $\alpha \approx 0.6$ –0.7. Однако при таком значении α рассчитанный спектр валентной зоны оказывается слишком растянутым по энергии и плохо согласуется с экспериментом. Отмеченные факты указывают на определенную противоречивость описания электронного спектра молекул ОМП в рамках метода ГФ.

Ввиду важности ширины щели НМО–ЛМО для электронных и оптических свойств ОМП, имеет смысл рассмотреть этот вопрос более подробно, сравнив результаты, вычисленные разными методами, с данными эксперимента. Представленные

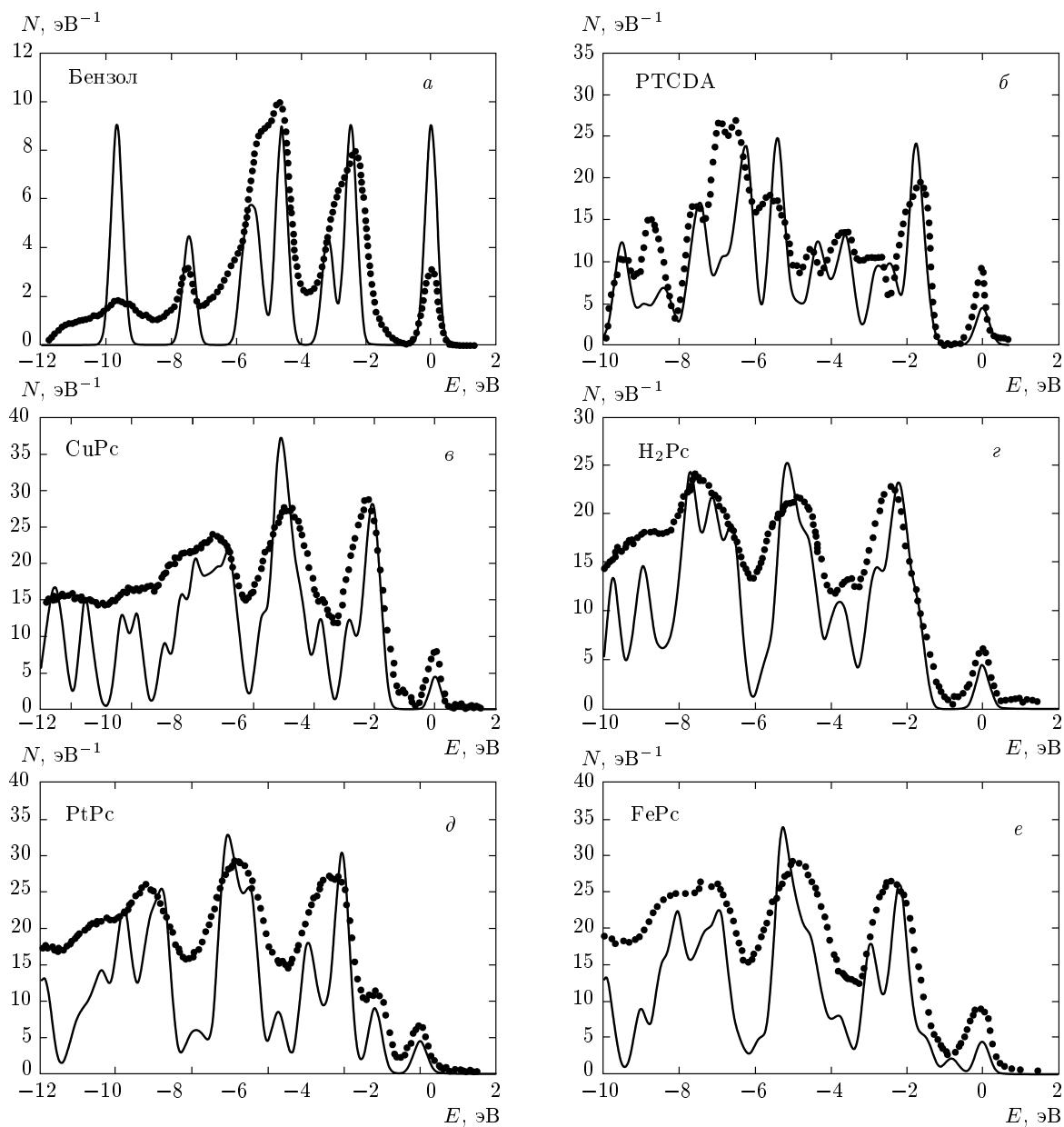


Рис. 3. Сравнение вычисленного в рамках метода ГФ ТФП (сплошная линия) с использованием оптимальной величины α электронного спектра валентной зоны молекулы бензола (a), PTCDA (б), CuPc (в), H₂Pc (г), PtPc (д), FePc (е) с экспериментом (точки)

в таблице ширины щели молекул ОМП, рассчитанные по спектру собственных значений уравнения Кона–Шэма (ТФП) и с помощью метода ГФ, оказываются в несколько раз меньше по сравнению с более точными расчетами в приближении GW и данными эксперимента. В то же время различие ширины щели, вычисленной с помощью подхода Лемана, от экспериментальных результатов и от результатов, полученных в приближении GW, составляет не более

3–7 %. Представленные результаты показывают, что подход Лемана, использующий полные энергии системы для случаев $N - 1$, N и $N + 1$ электронов, позволяет весьма точно рассчитать ширину щели.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное сравнение результатов расчетов *ab initio* с данными фотоэмиссионных измерений показало, что квазичастичный электронный

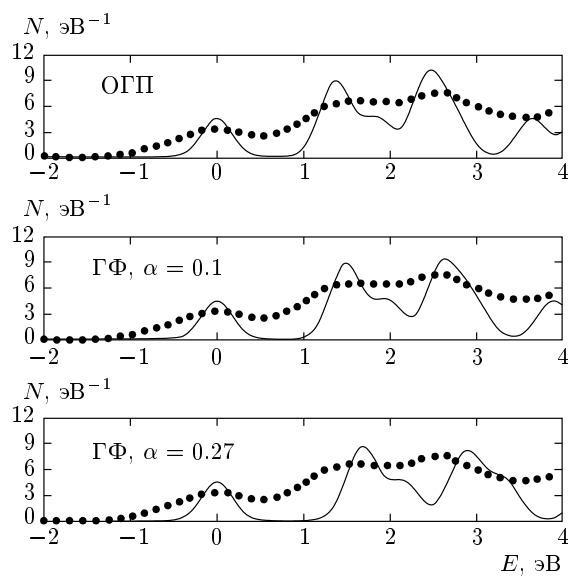


Рис.4. Сравнение вычисленного в рамках метода ГФ ТФП с использованием различной величины α электронного спектра зоны проводимости молекулы РТСДА (сплошная линия) с данными эксперимента (точки). Сверху вниз: ОГП, $\alpha = 0.1$, $\alpha = 0.27$

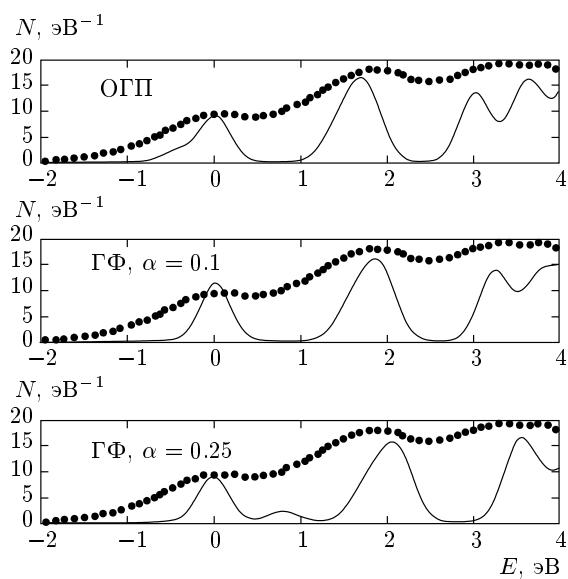


Рис.5. Сравнение вычисленного в рамках метода ГФ ТФП с использованием различной величины α электронного спектра зоны проводимости молекулы CuPc (сплошная линия) с данными эксперимента (точки). Сверху вниз: ОГП, $\alpha = 0.1$, $\alpha = 0.25$

спектр молекул ОМП весьма чувствителен к правильности описания многоэлектронных эффектов. В частности, расчеты в рамках ТФП, не учитывающие дальнодействующего характера обменно-корреляционного взаимодействия в молекулах, примерно на 15 % занижают ширину валентной зоны и уменьшают в 2–3 раза ширину щели НОМО–ЛУМО E_g . Только ширина зоны проводимости воспроизводится с помощью ТФП довольно точно — ее сужение не превышает 4–5 %. Метод гибридного функционала, который использует модельное описание дальнодействующего обменного взаимодействия, при оптимальном выборе параметров может достаточно точно воспроизводить отдельные области спектра, например, валентную зону. При этом точность его описания приближается к точности метода GW. Однако различные участки спектра (валентная зона, щель НОМО–ЛУМО, зона проводимости) требуют, вообще говоря, неодинакового выбора параметров метода. Например, при параметрах оптимальных для валентной зоны величина E_g оказывается заниженной в полтора–два раза. Достаточно точные значения E_g получаются в подходе Лемана, устанавливающем строгое соответствие между шириной щели НОМО–ЛУМО и полной энергией системы в случае $N = 1$, N и $N + 1$ электронов. Поскольку в ТФП полная энергия системы электронов подчиняется вариационному принципу, то ее удается рассчитать с высокой точностью даже в приближении локальной плотности. Это позволяет производить весьма точные расчеты E_g , комбинируя уравнения ТФП и подхода Лемана. Скорее всего, эти результаты могут быть обобщены и на полупроводниковые нанокластеры, имеющие диаметр 1.0–1.5 нм. Как отмечалось выше, для полупроводниковых нанокластеров надежные данные об их квазичастичном спектре в настоящее время практически отсутствуют. В этой ситуации проверка применимости к ним выводов, сделанных для молекул ОМП, может быть проведена с помощью расчетов, выполненных в приближении GW.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 13-02-00655а, 14-02-00583а, 13-02-00580) и в рамках Программ РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Delerue, M. Lannoo, and G. Allan, Phys. Rev. B **68**, 115411 (2003).

2. A. Franceschetti and M. C. Troparevsky, Phys. Rev. B **72**, 165311 (2005).
3. S. Öğüt, R. Burdick, Y. Saad, and J. R. Chelikowsky, Phys. Rev. Lett. **90**, 127401 (2003).
4. D. Ninno, F. Trani, G. Cantele, K. J. Hameeuw, G. Iadonisi, E. Degoli, and S. Ossicini, Europhys. Lett. **74**, 519 (2006).
5. X. Cartoixà and L. W. Wang, Phys. Rev. Lett. **94**, 236804 (2005).
6. Lars Hedin and Stig Lundqvist, Sol. St. Phys. **23**, Academic Press (1970), p. 1.
7. Axel D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 1372 (1993).
8. R. O. Jones and O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys. **61**, 689 (1989).
9. N. Dori, M. Menon, L. Kilian, M. Sokolowski, L. Kronik, and E. Umbach, Phys. Rev. B **73**, 195208 (2006).
10. Е. В. Тихонов, Ю. А. Успенский, Д. Р. Хохлов, Письма в ЖЭТФ **98**, 17 (2013).
11. F. Neese, Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science **2**, 73 (2012).
12. Suet-Yi Liu, Koutayba Alnama, Jun Matsumoto, Kiyoshi Nishizawa, Hiroshi Kohguchi, Yuan-Pern Lee, and Toshinori Suzuki, J. Phys. Chem. A **115**, 2953 (2011).
13. J. Berkowitz, J. Chem. Phys. **70**, № 6 (1979).