

Особенности электронной структуры и фотоэмиссионных спектров органических молекулярных полупроводников: молекулы металл-фталоцианинов и РТСДА

Е. В. Тихонов¹⁾, Ю. А. Успенский*, Д. Р. Хохлов

Физический факультет МГУ им. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

*Физический институт им. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 24 мая 2013 г.

Рассмотрена роль многоэлектронных эффектов в формировании спектра электронных квазичастиц в органических молекулярных полупроводниках (ОМП). При анализе использованы многочастичная теория возмущений, первопринципные расчеты молекул металл-фталоцианинов и РТСДА и экспериментальные фотоэмиссионные спектры. Показано, что теория функционала плотности (ТФП) неверно воспроизводит электронный спектр ОМП. Использование гибридного функционала (ГФ) позволяет точно описать спектр валентной зоны и зоны проводимости. Однако ширина щели НОМО–LUMO оказывается заниженной. Правильная ширина щели получается в рамках как ТФП, так и ГФ из расчетов энергий электронного сродства и ионизации. Показано, что при таком подходе корреляционная поправка к ширине щели дается формулой, близкой к выражению метода GW.

DOI: 10.7868/S0370274X13130043

Органические молекулярные полупроводники (ОМП) обладают набором свойств, делающих их перспективными для электроники. Они дешевы и удобны в производстве, многочисленны и разнообразны, позволяют легко подстраивать электронную структуру под конкретную задачу. На их основе уже создан ряд оптоэлектронных устройств, в том числе светодиоды, дисплеи, транзисторы и т.д. Основным структурным элементом ОМП являются органические молекулы, имеющие размер в один или несколько нанометров. Эти молекулы связаны между собой сравнительно слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием. Поэтому электронные свойства кристалла близки к свойствам индивидуальной молекулы. Оптические, фотоэлектронные и транспортные свойства ОМП интенсивно изучаются более 20 лет. В настоящее время успехи в технологии изготовления ОМП позволяют направленно синтезировать очень сложные молекулярные структуры с заранее заданными химическими составными элементами под конкретную задачу. В то же время такие технологии являются весьма трудоемкими и дорогими. Поэтому имеется насущная необходимость проведения надежного расчета электронных и структурных параметров молекулы перед проведением синтеза.

В настоящее время большинство расчетов электронной структуры выполняется на основе теории функционала плотности (ТФП) [1]. Эти расчеты позволяют весьма точно воспроизвести характеристики, прямо связанные с полной энергией: параметры решетки кристаллов, геометрию молекул, фононные спектры и т.д. Спектр электронных квазичастиц в большинстве металлов в рамках ТФП также вычисляется довольно точно. В полупроводниках и диэлектриках имеет место “проблема щели”: расчеты, использующие собственные значения (СЗ) уравнения Кона–Шэма ТФП, сильно занижают ширину диэлектрической щели [2]. Этой проблемы не возникает в методе GW, определяющим спектр квазичастиц из решения уравнения Дайсона с простейшим приближением для собственно-энергетического (СЭ) оператора:

$$\Sigma^{\text{GW}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = \frac{i}{2\pi} \int dE' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E + E') W(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E'). \quad (1)$$

Здесь $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E + E')$ – одноэлектронная функция Грина, а $W(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E')$ – динамически экранированное кулоновское взаимодействие. Метод GW дает возможность рассчитывать ширину диэлектрической щели и весь спектр квазичастиц в полупроводниках и изоляторах в хорошем согласии с экспериментом [2]. Основной его недостаток – очень высокая трудоемкость (в 1000 раз большая, чем у ТФП), вызван-

¹⁾e-mail: tikhonov@mig.phys.msu.ru

ная необходимостью точного вычисления $W(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E')$ в исследуемом материале. Промежуточным по точности и трудоемкости между ТФП и методом GW является метод гибридного функционала (ГФ), получивший в последние годы широкое распространение. В этом методе СЭ-оператор имеет вид линейной комбинации обменно-корреляционного потенциала ТФП $v_{xc}(\mathbf{r})$ и СЭ-оператора метода Хартри-Фока $\Sigma^{\text{HF}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ [3]:

$$\Sigma^{\text{hybrid}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = (1 - \alpha)\delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}')v_{xc}(\mathbf{r}) + \alpha\Sigma^{\text{HF}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (2)$$

Параметр α выбирается эмпирически, причем выбор $\alpha = 0.15-0.25$ часто дает хорошие результаты. Метод ГФ значительно повышает точность расчета спектра квазичастиц. В частности, он хорошо воспроизводит ширину щели в полупроводниках и диэлектриках [4]. Трудоемкость вычислений методом ГФ в 5–10 раз выше, чем в рамках ТФП, но почти на два порядка меньше, чем у метода GW. Этот факт позволяет использовать ГФ для первопринципных расчетов весьма сложных веществ. Следует отметить, что метод ГФ можно трактовать как упрощенный вариант метода GW: взаимодействие $W(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E')$ заменено в нем на $e^2/(\epsilon|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$, т.е. на кулоновское взаимодействие, статически экранированное диэлектрической константой $\epsilon = 1/\alpha$.

В молекулах ОМП, как и в других полупроводниковых нанобъектах, вычисление электронного спектра имеет существенные особенности, связанные с ограниченным объемом системы: дискретный характер электронного спектра и сильное ослабление экранировки кулоновского взаимодействия, являющееся следствием сохранения заряда в нанобъеме [5]. Было отмечено [5–7], что в ОМП спектр СЗ уравнения Кона-Шэма плохо воспроизводит фотоэмиссионные данные и ширину щели НОМО–LUMO. При использовании метода ГФ со стандартным выбором параметра α расхождение с экспериментом и результатами GW-расчетов уменьшается, но остается еще очень заметным, особенно для щели НОМО–LUMO [5–7].

В настоящей работе исследуются возможности метода ГФ для воспроизведения спектра электронных квазичастиц в ОМП. Численные расчеты и анализ результатов проводятся на примере двух широко используемых ОМП: металл-фталоцианинов (MPc) и 3, 4, 9, 10-тетраброксил-диангидрид перилена (PTCDA) (рис. 1). Молекулы MPc (где M – атом металла) могут быть синтезированы для большинства элементов периодической системы. Их кристаллическая фаза отличается рекордно высокой для ОМП чистотой и исключительной термической стабильностью (вплоть до 400–500 °C на воздухе и до 900 °C

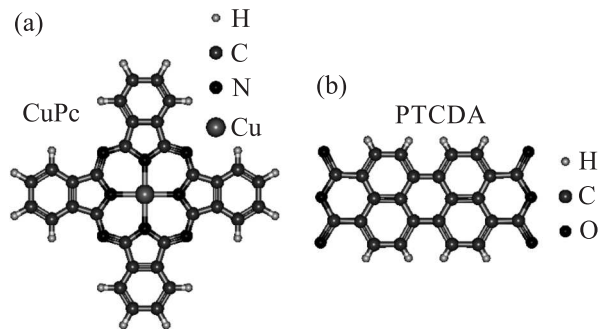


Рис. 1. Геометрия молекул CuPc (a) и PTCDA (b)

в вакууме). Молекулы PTCDA обладают умеренной химической реактивностью. Они образуют на самых разных подложках хорошо упорядоченные пленки, имеющие структуру “кирпичной кладки”. Оба типа молекул часто рассматривают как модельные при изучении электронных свойств ОМП.

Первопринципные расчеты молекул MPc (где M = Cu, H₂ и Pt) и PTCDA были проведены нами с помощью квантовомеханического пакета программ ORCA [8] с базисом орбиталей ANLRICHS–TZVPP. При расчете равновесных положений атомов (силы, действующие на атомы, $< 5 \cdot 10^{-3}$ эВ/Å) использовалось обобщенное градиентное приближение (ОГП) ТФП [9]. Вычисленные параметры, характеризующие геометрию молекул, отличались от экспериментальных значений на 0.2–0.5%. Расчет электронного спектра выполнялся как в рамках ОГП ТФП, так и методом ГФ с варьируемым параметром α .

На рис. 2а и 3а представлены плотности электронных состояний $N(E)$, вычисленные в рамках ОГП ТФП для молекул CuPc и PTCDA. Чтобы облегчить сравнение с экспериментом, линии спектра были размыты по Гауссу с полушириной 0.37 эВ. На этих же рисунках показаны спектры прямой и обратной фотоэмиссии [10–12], которые близко соотносятся со спектрами $N(E)$ в валентной зоне и зоне проводимости соответственно. Представленные данные демонстрируют, что электронный спектр валентной зоны, рассчитанный с помощью ОГП ТФП, сжат по сравнению с экспериментом на 20–25%. В то же время спектр $N(E)$, вычисленный в рамках ГФ с $\alpha = 0.3$ (MPc) и 0.2 (PTCDA), согласуется с фотоэмиссионными измерениями достаточно хорошо (рис. 2b и 3b). Примерно такое же согласие с экспериментом имеет место и для значений параметров $\alpha = 0.25$ (MPc) и 0.15 (PTCDA). Спектр зоны проводимости, рассчитанный в рамках ГФ, зависит от параметра α сравнительно слабо: его растяжение при переходе от ОГП ТФП к ГФ составляет всего 5–10%. Более за-

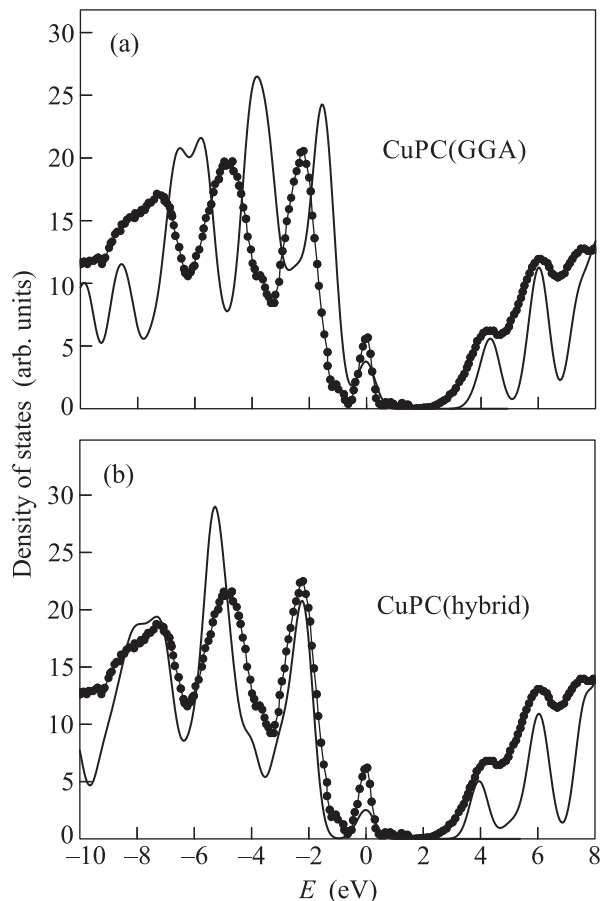


Рис. 2. Сравнение вычисленного спектра $N(E)$ молекулы CuPc (сплошные линии) со спектрами прямой [10] и обратной [12] фотоэмиссии (линии с кружками). (a) – Расчет в рамках ОГП ТФП. (b) – Расчет методом ГФ с параметром $\alpha = 0.3$. Ширины щелей НОМО–LUMO ($E_g(\text{GGA})$ и $E_g(\text{hybrid})$) взяты из табл. 1

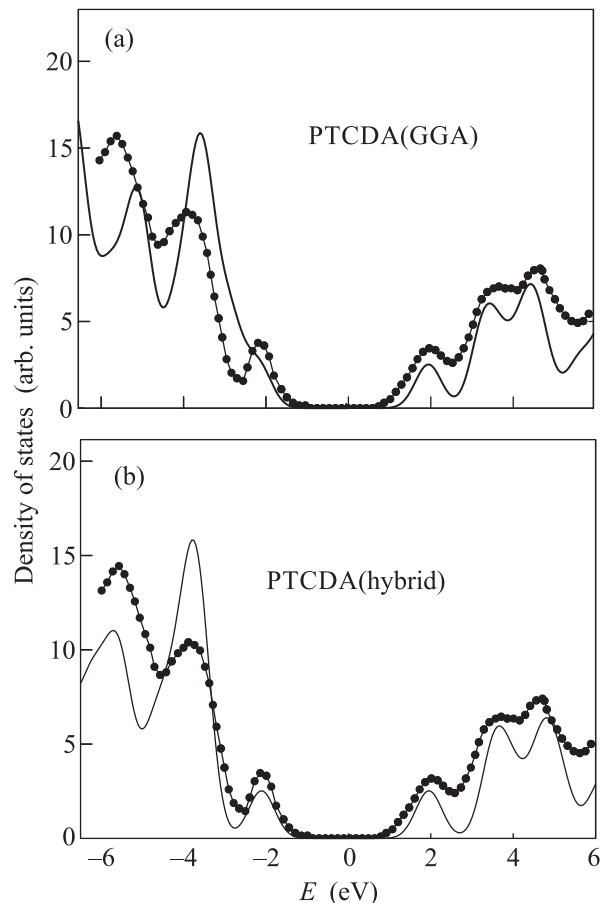


Рис. 3. Сравнение вычисленного спектра $N(E)$ молекулы PTCDA (сплошные линии) со спектрами прямой и обратной фотоэмиссии [11] (линии с кружками). (a) – Расчет в рамках ОГП ТФП. (b) – Расчет методом ГФ с параметром $\alpha = 0.2$. Ширины щелей НОМО–LUMO ($E_g(\text{GGA})$ и $E_g(\text{hybrid})$) взяты из табл. 1

метные изменения наблюдаются в молекуле CuPc, имеющей ненулевой магнитный момент. Они связаны с тем, что спиновое расщепление частично заполненных электронных уровней при переходе от ОГП ТФП к ГФ с $\alpha = 0.3$ увеличивается почти в 4 раза [5].

В табл.1 представлены ширины щелей в MPC и PTCDA, полученные с помощью разных методов расчета. Видно, что ОГП ТФП (спектр СЗ уравнения Кона–Шэма) занижает ширину щели очень сильно, почти в 3 раза. В методе ГФ ширина щели увеличивается по сравнению с ТФП почти вдвое, но все еще остается существенно меньшей, чем в методе GW [6, 7, 13]. В то же время разность энергий $E(\text{LUMO}) - E(\text{НОМО})$, рассчитанная как разность энергий электронного сродства (E_a) и ионизации (E_i), согласуется с методом GW очень хорошо. Так как, по определению, $E_a = E_{\text{tot}}(N + 1) - E_{\text{tot}}(N)$ и $E_i = E_{\text{tot}}(N) -$

Таблица 1

Ширина щели НОМО–LUMO в молекулах CuPc, H₂Pc и PTCDA (в эВ), вычисленная по спектру квазичастиц (Δ_{GGA} , Δ_{hybrid} , Δ_{GW} [6, 7] для ОГП ТФП, ГФ и GW соответственно) и по разности энергий $E_a - E_i$ $E_g(\text{GGA})$ и $E_g(\text{hybrid})$ для ОГП ТФП и ГФ соответственно

Молекула	Δ_{GGA}	Δ_{hybrid}	Δ_{GW}	$E_g(\text{GGA})$	$E_g(\text{hybrid})$
CuPc	1.43	2.51	3.94	4.28	4.19
H ₂ Pc	1.39	2.47	4.03	4.26	4.15
PTCDA	1.49	2.97	4.70	4.87	5.04

$- E_{\text{tot}}(N - 1)$, такой расчет сводится к вычислению полной энергии молекулы, имеющей $N - 1$, N и $N + 1$ электронов. Интересно отметить, что при таком подходе ширина щели слабо зависит от того как вычис-

Таблица 2

Энергия ионизации в молекулах CuPc, H₂Pc и PTСDA (в эВ), измеренная ($E_i(\text{exp})$) [10, 11, 14] и вычисленная разными методами ($E_i(\text{GGA})$, $E_i(\text{hybrid})$, $E_i(\text{GW})$) [6, 7, 13]

Молекула	$E_i(\text{exp})$	$E_i(\text{GGA})$	$E_i(\text{hybrid})$	$E_i(\text{GW})$
CuPc	6.38	6.40	6.27	6.26–6.31
H ₂ Pc	6.40	6.45	6.30	6.10
PTСDA	8.2	8.00	8.14	7.67–7.68

лялась полная энергия, с помощью ТФП или методом ГФ. Поскольку в настоящее время экспериментальные данные о величинах E_a и $E_g = E_a - E_i$ для рассматриваемых нами молекул отсутствуют, в табл. 2 мы сравниваем вычисленные нами энергии ионизации E_i с результатами измерений и GW-расчета. Отличное согласие всех результатов является косвенным подтверждением правильности наших расчетных ширин щелей $E_g = E_a - E_i$ (см. в табл. 1).

Чтобы понять, почему разность энергий электронного сродства и ионизации, даже рассчитанная в рамках ТФП, так точно воспроизводит ширину НОМО–LUMO щели, оценим величину $E_g = E_a - E_i$ аналитически, считая добавление одного электрона (дырки) малым возмущением. Пусть электронейтральная молекула ОМП содержит N электронов. В рамках ТФП ее полная энергия выражается формулой [1]

$$E_{\text{tot}}(N) = \sum_i^N \varepsilon_i(N) - \int d\mathbf{r} V_{\text{eff}}(\mathbf{r}, N) \rho(\mathbf{r}, N) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}, N) V_c(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}', N) + E_{\text{xc}}[\rho(N)] + \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}, N). \quad (3)$$

Здесь $\varepsilon_i(N)$ – i -е СЗ уравнения Кона–Шэма с эффективным потенциалом $V_{\text{eff}}(\mathbf{r}, N)$, $\rho(\mathbf{r}, N)$ – электронная плотность в молекуле, имеющей N электронов, $V_c(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = e^2/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ – прямое кулоновское взаимодействие электронов, $E_{\text{xc}}[\rho]$ – функционал обменно-корреляционной энергии электронов, а $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ – внешний потенциал (кулоновский потенциал ядер). Условие экстремума (минимума) E_{tot} по ρ сводится к равенству, неявно определяющему самосогласованную электронную плотность: $V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) + V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, где $V_{\text{H}}(\mathbf{r})$ – потенциал Хартри, а $V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \delta E_{\text{xc}}[\rho]/\delta \rho(\mathbf{r})$ – обменно-корреляционный потенциал [1].

Изменение числа электронов в системе изменяет электронную плотность и эффективный потен-

циал: $\rho(\mathbf{r}, N \pm 1) = \rho(\mathbf{r}, N) \pm \Delta \rho^\pm(\mathbf{r})$ и $V_{\text{eff}}(\mathbf{r}, N \pm 1) = V_{\text{eff}}(\mathbf{r}, N) \pm \Delta V_{\text{eff}}^\pm(\mathbf{r})$. Это, в свою очередь, приводит к изменению собственных значений ε_i и к изменению кулоновской (хартриевской) и обменно-корреляционной энергий. В частности, с точностью до членов 2-го порядка по ΔV_{eff} и $\Delta \rho$ имеем:

$$\sum_i^{N+1} \varepsilon_i(N+1) = \sum_i^N \varepsilon_i(N) + \varepsilon_{N+1}(N) + \int d\mathbf{r} \Delta V_{\text{eff}}^+(\mathbf{r}, N) \cdot [\rho(\mathbf{r}, N) + \rho_{N+1}(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \Delta V_{\text{eff}}^+(\mathbf{r}) \frac{\delta \rho(\mathbf{r}, N)}{\delta V_{\text{eff}}^+(\mathbf{r}', N)} \Delta V_{\text{eff}}^+(\mathbf{r}') + \dots, \quad (4)$$

$$E_{\text{xc}}[\rho(N+1)] = E_{\text{xc}}[\rho(N)] + \int d\mathbf{r} \Delta \rho^+(\mathbf{r}) \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho(N)]}{\delta \rho(\mathbf{r}, N)} + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \Delta \rho^+(\mathbf{r}) \frac{\delta^2 E_{\text{xc}}[\rho(N)]}{\delta \rho(\mathbf{r}, N) \delta \rho(\mathbf{r}', N)} \Delta \rho^+(\mathbf{r}') + \dots, \quad (5)$$

где $\rho_{N+1}(\mathbf{r}) = |\psi_{N+1}(\mathbf{r})|^2$ – плотность электронов, заселяющих $N+1$ -й уровень. Отметим, что $\Delta \rho^+(\mathbf{r}) = \rho_{N+1}(\mathbf{r}) + \delta \rho^+(\mathbf{r})$, т.е. определяется как заселенностью $N+1$ -ого уровня, так и изменением электронной плотности на других занятых уровнях из-за электронных корреляций. Аналогичные формулы имеют место для системы с $N-1$ электроном. Разложение по ΔV_{eff} и $\Delta \rho$ других членов в (3) получается с помощью простой алгебры. Подставляя (4) и (5) в (3), после простых преобразований получим формулу для НОМО–LUMO щели $E_g = E_a - E_i = E_{\text{tot}}(N+1) + E_{\text{tot}}(N-1) - 2E_{\text{tot}}(N)$:

$$E_g = \varepsilon_{N+1}(N) - \varepsilon_N(N) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \{ \rho_{N+1}(\mathbf{r}) W(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho_{N+1}(\mathbf{r}') + \rho_N(\mathbf{r}) W(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho_N(\mathbf{r}') \} + \dots \quad (6)$$

Здесь $W(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ – статически экранированное межэлектронное взаимодействие, определяемое равенствами

$$W(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \hat{\varepsilon}^{-1}(\hat{V}_c - \hat{I}_{\text{xc}}) = \int d\mathbf{r}_1 \{ \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \int d\mathbf{r}_2 \pi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2) [V_c(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) - I_{\text{xc}}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)] \}^{-1} \times [V_c(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}') - I_{\text{xc}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}')]. \quad (7)$$

Поясним физический смысл величин, фигурирующих в (7). Оператор обратной диэлектрической проницаемости системы ε^{-1} связан со статическим откликом системы N электронов в

рамках ТФП. Обменно-корреляционное взаимодействие $-I_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta^2 E_{xc}[\rho(N)]/\delta\rho(\mathbf{r}, N)\delta\rho(\mathbf{r}', N)$ описывает взаимодействие электрона с обменно-корреляционной дыркой, т.е. является притягивающим. Одноэлектронный поляризационный оператор $\pi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\delta\rho(\mathbf{r}, N)/\delta V_{\text{eff}}(\mathbf{r}', N)$ определяет статический отклик невзаимодействующих электронов на эффективное поле.

Корреляционная поправка к ширине щели НОМО-LUMO ΔE_g , описываемая интегралом в правой части (6), в методе GW имеет вид:

$$\Delta E_g^{\text{GW}} = \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \{ \psi_{N+1}^*(\mathbf{r}) \Sigma^{\text{GW}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon_{N+1}) \psi_{N+1}(\mathbf{r}') - \psi_N^*(\mathbf{r}) \Sigma^{\text{GW}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon_N) \psi_N(\mathbf{r}') \}, \quad (8)$$

где $\Sigma^{\text{GW}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, E)$ дается формулой (1). При анализе этого выражения надо учесть, что матричные элементы W , отвечающие самодействию, значительно больше по величине, чем остальные матричные элементы в (8). Например,

$$\begin{aligned} & \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' |\psi_N(\mathbf{r})|^2 W(\mathbf{r}, \mathbf{r}', 0) |\psi_N(\mathbf{r}')|^2 \gg \\ & \gg \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \psi_N^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) W(\mathbf{r}, \mathbf{r}', 0) \psi_i^*(\mathbf{r}') \psi_N(\mathbf{r}'), \quad i \neq N. \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь интеграл слева есть энергия взаимодействия единичного заряда, имеющего плотность $|\psi_N(\mathbf{r})|^2$, с самим собой (самодействие), а интеграл справа – энергия обменного взаимодействия мультиполя с плотностью $\psi_N^*(r)\psi_i(\mathbf{r})$ с самим собой. Корреляционное самодействие “зарядов” типа (9) компенсирует самодействие электронов в энергии Хартри, так что нефизическое взаимодействие электронов с самими собой оказывается исключенным из окончательного результата. Очевидно, что взаимодействие “зарядов” должно быть во много раз сильнее, чем взаимодействие “мультиполей”, являющихся электрически нейтральными из-за ортогональности волновых функций, принадлежащих разным электронным уровням, например $\psi_N(\mathbf{r})$ и $\psi_i(\mathbf{r})$. Наши расчеты показывают, что их численное различие очень велико – в десятки раз. Подставим в (8) выражение (1) для Σ^{GW} и оставим только главные члены, отвечающие самодействию “зарядов”. После простых преобразований находим, что в этом приближении E_g^{GW} также выражается формулой (6), но с несколько другими значениями входящих в нее величин. Теперь, в разности $\varepsilon_{N+1}(N) - \varepsilon_N(N)$ не следует учитывать вклад от V_{xc} , а в статическом экранированном взаимодействии W надо положить $I_{xc} = 0$ и в качестве $\psi_N(r)$ взять собственные функции уравнения Дайсона.

Сравним формулу (6) для E_g , полученную в рамках ТФП, с аналогичным выражением для щели в методе GW, где нет членов, связанных с $E_{xc}[\rho]$ ($V_{xc} = I_{xc} = 0$). В ТФП обменно-корреляционный потенциал $V_{xc}(r)$, определяемый распределением электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$, действует на заполненные состояния валентной зоны сильнее, чем на состояния зоны проводимости. Это увеличивает квазичастичную щель $\varepsilon_{N+1}(N) - \varepsilon_N(N)$. Указанное увеличение в значительной степени компенсируется наличием притягивающего обменно-корреляционного взаимодействия $-I_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ в $W(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ (7), уменьшающего корреляционную поправку к щели. Данная компенсация объясняет близость значений E_g , вычисленных в рамках ТФП (через $E_a - E_i$) и GW (см. в табл. 1). Похожим образом при расчете $E_a - E_i$ с помощью ГФ увеличение щели в спектре квазичастиц на 1.0–1.5 эВ из-за добавки $\alpha \Sigma^{\text{HF}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ компенсируется уменьшением кулоновского отталкивания на величину $-I_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \approx -\alpha V_c(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, так что в итоге разность $E_a - E_i$ оказывается нечувствительной к переходу от ТФП к методу ГФ (см. табл. 1).

Проведенное исследование показывает, что при оптимальном выборе параметра $\alpha = \alpha_{\text{opt}}$ спектр СЗ метода ГФ достаточно точно воспроизводит спектр заполненных и незаполненных электронных состояний ОМП, измеренный с помощью прямой и обратной фотоэмиссии. Величина α_{opt} , однако, заметно изменяется от одного ОМП к другому, причем рецепт оптимального выбора этого параметра недостаточно ясен. Спектр СЗ метода ГФ воспроизводит ширину запрещенной зоны лучше, чем спектр СЗ уравнения Кона–Шэма ТФП, но щель ОМП все еще остается заниженной на 60–70%. Наилучшие результаты для E_g получаются из разности $E_a - E_i$, вычисленной через полные энергии молекулы с $N - 1$, N и $N + 1$ электронами. Аналитически и численно показано, что такой подход нечувствителен к выбору электронного функционала и дает результаты, близкие к методу GW. В данном подходе статические электронные корреляции учитываются за счет самосогласования электронной плотности в рамках ТФП. Как показывают расчеты, вклад динамических корреляций в формирование щели НОМО-LUMO в ОМП невелик и им, как правило, можно пренебречь. Отметим, что большинство полученных результатов не связано с особыми свойствами ОМП и может быть почти без изменений перенесено на другие полупроводниковые нанобъекты (кластеры, квантовые точки и т.д.).

Работа выполнена в рамках ГК # 07.514.12.4033 Министерства образования и науки РФ.

1. W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
2. M. S. Hybertsen and S. G. Louie, Phys. Rev. B **34**, 5390 (1986).
3. A. D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 1372 (1993).
4. J. Heyd, J. E. Peralta, G. E. Scuseria et al., J. Chem. Phys. **123**, 174101 (2005).
5. Yu. A. Uspenskii, E. T. Kulatov, A. A. Titov et al., J. Magn. Magn. Mater. **324**, 3597 (2012).
6. N. Marom, X. Ren, J. J. Moussa et al., Phys. Rev. B **84**, 195143 (2011).
7. S. Sharifzadeh, A. Biller, L. Kronik et al., Phys. Rev. B **85**, 125307 (2012).
8. F. Neese, WIREs Comput. Mol. Sci. **2**, 73 (2012).
9. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
10. F. Evangelista, V. Carravetta, G. Stefani et al., J. Chem. Phys. **126**, 124709 (2007).
11. N. Dori, M. Menon, L. Kilian et al., Phys. Rev. B **73**, 195208 (2006).
12. R. Murdey, N. Sato, and M. Bouvet, Mol. Cryst. Liquid Cryst. **455**, 211 (2006).
13. X. Blasé, C. Attaccalite, and V. Olevano, Phys. Rev. B **83**, 115103 (2011).
14. J. Berkowitz, J. Chem. Phys. **70**, 2819 (1979).