

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПЕРЕНОС ЗАРЯДА В ТРИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ СМЕШАННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ: ДИНАМИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ

Сергей БОЛДЫРЕВ

НИЛ физики и инженерии наноматериалов и синергетики им. Е.П. Полатилова

A fost soluționată problema vibronică dinamică pentru valorile și funcțiile proprii ale sistemului trimeric cu valență mixtă. A fost cercetată detaliat banda de transfer a sarcinii în cazul legăturii vibronice slabe, intermediare și puternice. Se arată că analiza Hush utilizată pentru banda de transfer a sarcinii furnizează rezultate reale pentru parametrii interacțiunilor vibronice și electronice.

The dynamical vibronic problem for eigenvalues and eigenfunctions of the trimeric mixed-valence system was solved. The inter-valence charge-transfer (IVCT) band was examined in detail in the cases of weak, intermediate and strong vibronic coupling. It was shown that the Hush-type analysis of the IVCT band gives reliable values for parameters of vibronic and electronic coupling.

Введение

Перенос электрона играет фундаментальную роль в биологических, физических и химических системах [1]. Системы смешанной валентности (СВ), состоящие из двух и более ионов в различных валентных состояниях, являются простейшими моделями для изучения процессов внутримолекулярного переноса заряда. Системы СВ являются объектом интенсивного исследования вследствие их необычных нелинейных оптических и магнитных свойств и их потенциального применения в молекулярной электронике и фотонике.

В [2] в квазиклассическом приближении была исследована полоса переноса заряда в тримерной системе СВ и получены аналитические выражения

$$\begin{aligned}\Omega_m &= 2\lambda^2 \\ \Delta_{\frac{1}{2}} &= \sqrt{16kT\Omega_m \ell n 2} \\ \varepsilon &= \frac{2.05 \times 10^{-2} [M_0 \Omega_m]^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{2}R},\end{aligned}\tag{1}$$

позволяющие по положению максимума Ω_m и интегральной интенсивности M_0 оптической полосы оценить ключевые параметры системы – константу вибронного взаимодействия λ и величину электронного межцентрового взаимодействия ε , а также определить верхний предел полуширины $\Delta_{1/2}$. Однако применение этих аналитических выражений к реальным физическим системам ограничено критериями применимости квазиклассического приближения: сильным вибронным взаимодействием и высокими температурами. Для определения конкретной области значений константы вибронной связи, при которых выражения (1) дают достоверные значения параметров системы, необходимо провести численные расчеты полос переноса заряда при различных значениях λ , ε и сравнить их со значениями, полученными с помощью (1).

Целью данной работы является решение динамической вибронной проблемы (вычисление энергий и соответствующих волновых функций) для тримерной системы СВ.

Вибронный гамильтониан

Рассмотрим симметричную (C_{3v}) трехцентровую одноэлектронную систему. Предположим, что электрон, локализованный на одном из центров, занимает невырожденную орбиталь ϕ_i ($i=1,2,3$) и взаимодействует только с полносимметричными колебаниями Q_i ($i=1,2,3$) ближайшего окружения (вибронная модель Piepho-Krausz-Schatz [3]). Гамильтониан такой системы в базе функций ϕ_i имеет вид:

$$H = t \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} + \ell \begin{pmatrix} Q_1 & 0 & 0 \\ 0 & Q_2 & 0 \\ 0 & 0 & Q_3 \end{pmatrix} + H_{vib}, \quad (2)$$

где первое слагаемое описывает взаимодействие между локализованными состояниями и отвечает за перенос электрона, второе слагаемое описывает взаимодействие электрона с колебаниями и H_{vib} есть гамильтониан гармонических колебаний. Перейдем к симметризованным волновым функциям, преобразуясь по представлениям A_1 и E группы симметрии системы (делокализованный базис)

$$\begin{aligned} \psi_{A_1} &= \frac{1}{\sqrt{3}}(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3) \\ \psi_x &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_2) \\ \psi_y &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_1 + \varphi_2 + 2\varphi_3) \end{aligned} \quad (3)$$

и к аналогичным линейным комбинациям для Q_A , Q_x , Q_y . Введём безразмерные координаты $q = 2\pi(v/h)^{\frac{1}{2}} Q$, константу вибронного взаимодействия $\lambda = (8\pi^2 h v^3)^{\frac{1}{2}} \ell$ и параметр переноса $\varepsilon = t/hv$, и тогда гамильтониан (2) в базисе функций (3) примет вид

$$H = hv \left[\sum_{\Gamma=A,E} \left(-\frac{\partial^2}{\partial q_{\Gamma}^2} + \frac{1}{2} q_{\Gamma}^2 \right) \times \hat{\mathbf{f}} + \varepsilon \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} + \frac{\lambda}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} \sqrt{2}q_A & \sqrt{2}q_x & \sqrt{2}q_y \\ \sqrt{2}q_x & \sqrt{2}q_A + q_y & q_x \\ \sqrt{2}q_y & q_x & \sqrt{2}q_A - q_y \end{pmatrix} \right], \quad (4)$$

где hv есть колебательный квант, $\hat{\mathbf{f}}$ – единичная матрица. Взаимодействие с полносимметричным колебанием q_A пропорционально единичной матрице и может быть исключено надлежащим выбором начала отсчета. Электронная часть гамильтониана (4) описывает двухуровневую систему – синглет A и дублет E с энергетической щелью $\Delta=3\varepsilon$, возникающей вследствие миграции электрона по центрам. В целом, гамильтониан (4) описывает суперпозицию эффекта и псевдоэффекта Яна-Теллера [4] – $(A+E) \otimes e$ -задачу. Для димерных систем имеет место только псевдоэффект Яна-Теллера типа $(A_U + A_G) \otimes a_{1u}$.

Отметим, что принятая одноэлектронная модель применима только к тримерным системам типа $d^0 - d^0 - d^1$ и $d^0 - d^1 - d^1$. Вибронная проблема в многоэлектронных тримерных системах $d^n - d^n - d^{n\pm 1}$ имеет различный характер, в зависимости от числа n -электронов, и приводит к более сложным псевдоянтеллеровским задачам [5].

Динамическая вибронная проблема

В общем случае произвольной вибронной связи необходимо применять квантово-механические методы для вычисления вибронных состояний, описываемых гамильтонианом (4). Решение соответствующего уравнения Шредингера можно осуществить только численно. Одним из наиболее подходящих способов приведения задачи к матричной форме является использование базиса слабой связи. Точные собственные функции гамильтониана (4) могут быть представлены в виде разложения в ряд

$$\Psi_i(r, q) = \sum_{i,n} c_{i,n} \psi_i(r) \chi_n(q), \quad (5)$$

где $\psi_i(r)$ – электронные функции (3), $\chi_n(q)$ – собственные функции двумерного гармонического осциллятора $|n_x n_y\rangle$. Подставляя (5) в уравнение Шредингера с гамильтонианом (4), переходим к

алгебраической задаче на собственные значения бесконечной матрицы. Тем не менее, если ограничиться расчетом состояний, которые находятся в ограниченной области спектра, то разложение (5) может быть ограничено конечным, но достаточно большим числом слагаемых для получения необходимой точности. С учётом состояний с числами заполнения $n=n_x+n_y$, размер диагонализированной матрицы гамильтониана равен $N=3(n+1)(n+2)/2$. Для произвольных значений константы вибронного взаимодействия вычисление энергий и волновых функций высоковозбужденных состояний, формирующих полосу переноса заряда, сталкивается с определенными трудностями, связанными с большим размером диагонализированной матрицы ($N \sim 10^4$). В этом случае стандартные программы диагонализации матриц становятся неэффективными из-за очень большого времени расчета (десятки часов).

Для построения оптической полосы переноса заряда необходимо вычислить достаточно большое число высоковозбужденных состояний. В этом случае в (4) удобно перейти к новому базису электронных состояний Ψ_μ ($\mu=0, \pm 1$):

$$\Psi_0 = \Psi_{A1}, \Psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_x \pm i\Psi_y). \quad (6)$$

В этом случае матрица вибронного взаимодействия в (4) принимает вид:

$$H_{\text{vib}} = h\nu \frac{2\lambda}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} 0 & q_+ & q_- \\ q_- & 0 & q_+ \\ q_+ & q_- & 0 \end{pmatrix}, \quad (7)$$

где

$$q_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (q_x \pm iq_y). \quad (8)$$

Собственные функции гамильтониана (4) будем искать в виде:

$$\Psi_n = \sum_{\mu, \nu, \ell} C_{\mu, \nu, \ell}^{(n)} \Psi_\mu \chi_{\nu, \ell}, \quad (9)$$

где $\chi_{\nu, \ell}$ – собственные функции двумерного гармонического осциллятора, а квантовые числа ν, ℓ принимают значения:

$$\nu = 0, 1, 2, \dots, \ell = -\nu, -\nu + 2, \dots, \nu. \quad (10)$$

В базисе функций (9) матрица гамильтониана (4) распадается на три блока $A(A_1, A_2)$, E_x , E_y , которые соответствуют неприводимым представлениям группы симметрии C_{3v} исследуемой системы. Такой подход сильно упрощает задачу, поскольку размеры диагонализированных блоков в три раза меньше размера исходной матрицы. На рис. 1,2 представлены зависимости энергий нижайших вибронных состояний от константы вибронного взаимодействия λ . Полный энергетический спектр системы представляет собой суперпозицию спектров, представленных на рис.1,2. Из рис. 1,2 видно, что при слабой и промежуточной вибронной связи ($\lambda \leq 2$) спектр носит сложный характер. В предельном случае сильной вибронной связи уровни энергии группируются и образуют эквидистантный спектр, который соответствует колебательным состояниям, локализованным в трех минимумах нижнего листа адиабатического потенциала системы [2]. Вырожденные возбужденные колебательные состояния расщепляются вследствие туннелирования системы между минимумами нижнего листа адиабатического потенциала, которые в пределе сильной вибронной связи разделены достаточно высокими барьерами. Причем высоковозбужденные состояния расщепляются сильнее, так как высота барьеров для них существенно меньше.

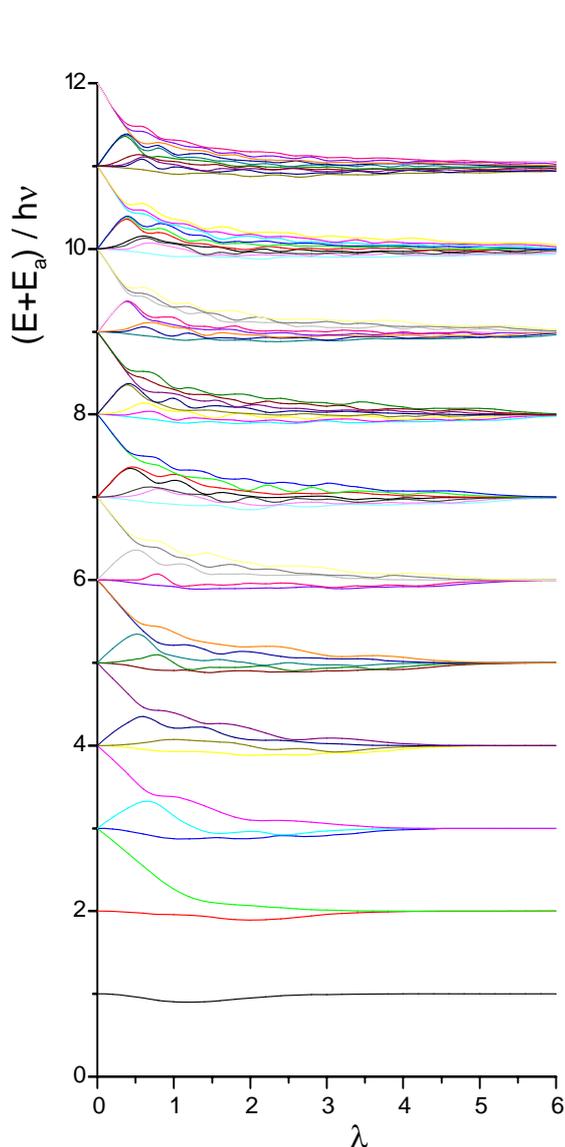


Рис.1. Зависимость энергий вибронных состояний симметрии А от константы связи.

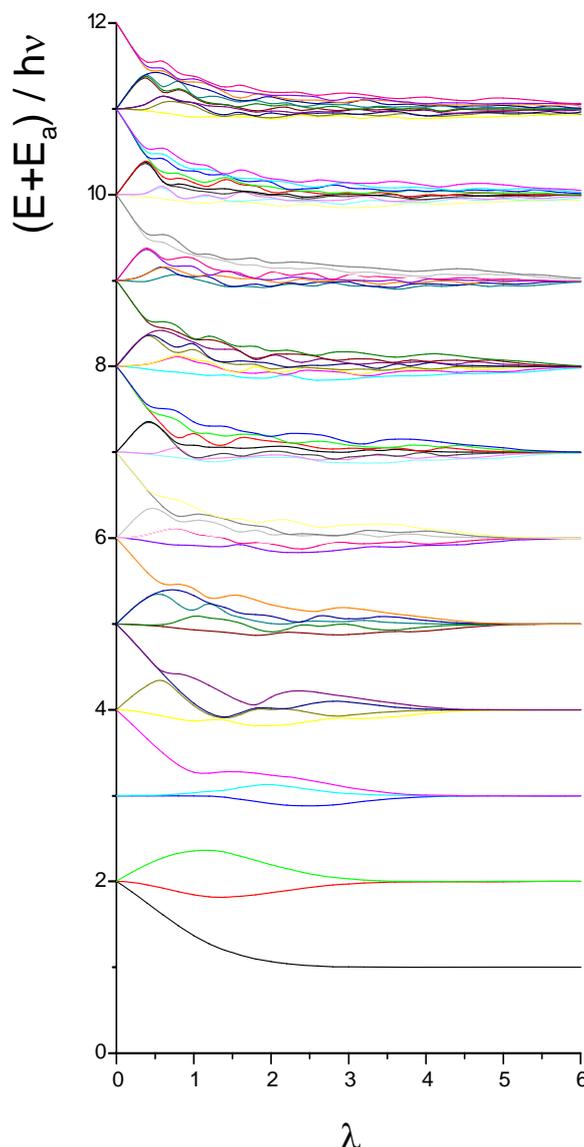


Рис.2. Зависимость энергий вибронных состояний симметрии Е от константы связи.

Полоса переноса заряда

Формфункция полосы переноса заряда может быть записана в следующем виде:

$$F(\Omega) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} (N_i - N_j) \left| \langle \Psi_i | d_x + id_y | \Psi_j \rangle \right|^2 f(\Omega, E_i, E_j), \quad (11)$$

где E_i и Ψ_i есть энергии и волновые функции, полученные в результате решения динамической вибронной проблемы; $N_i = \exp(-E_i/kT)$ – температурная заселенность i -го вибронного состояния.

$$N = \sum_i N_i, \quad f(\Omega, E_i, E_j) = \sqrt{\frac{1}{\pi\Delta^2}} \exp\left[-\frac{(\Omega - E_j + E_i)^2}{\Delta^2}\right] \quad (12)$$

есть формфункция индивидуального вибронного перехода, который аппроксимируется гауссианом с уширением Δ . Величина Δ выбиралась таким образом, чтобы функция $F(\Omega)$ была гладкой.

Для построения полосы поглощения необходимо вычислить высоковозбужденные состояния. Для достижения сходимости результатов и в зависимости от величины константы вибронной связи, размеры диагоналируемых матриц находились в пределах $4 \cdot 10^3 \times 4 \cdot 10^3 - 7 \cdot 10^3 \times 7 \cdot 10^3$.

На рисунках 3–7 приведены полосы переноса заряда для различных значений параметра переноса ϵ и константы вибронной связи λ при $T=300\text{K}$ и $h\nu=450\text{cm}^{-1}$.

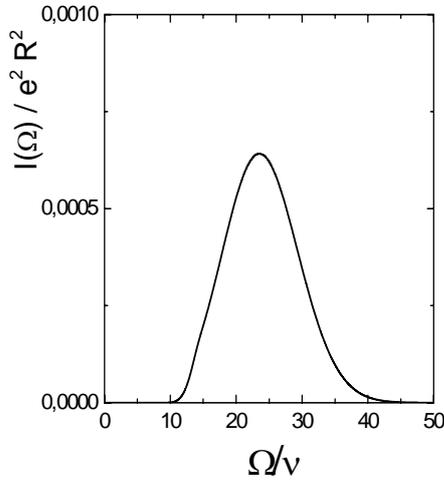


Рис.3. $3\epsilon=1, \sqrt{2} \lambda=5$.

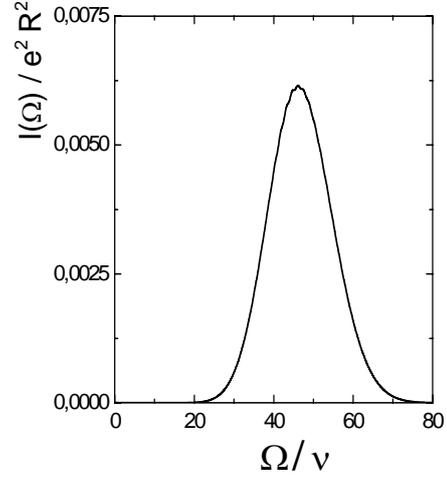


Рис.4. $3\epsilon=-5, \sqrt{2} \lambda=7$.

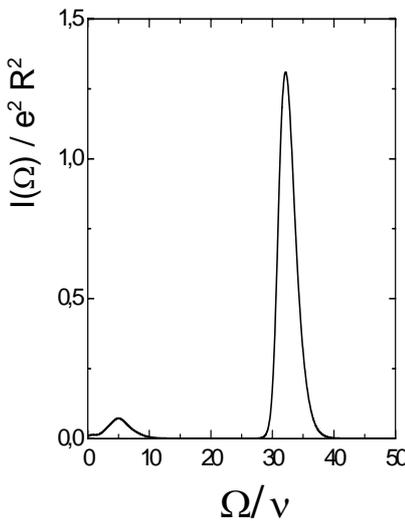


Рис.5. $3\epsilon=30, \sqrt{2} \lambda=3$.

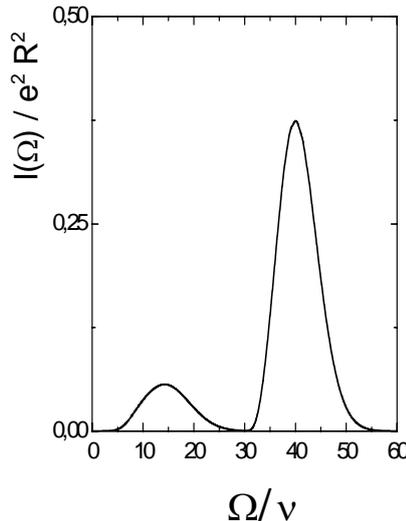


Рис.6. $3\epsilon=30, \sqrt{2} \lambda=5$.

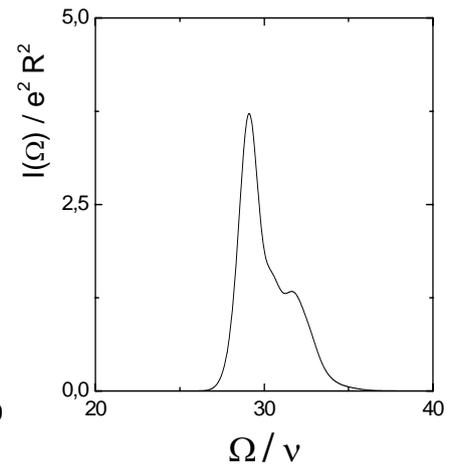


Рис.7. $3\epsilon=-30, \sqrt{2} \lambda=3$.

При не слишком больших значениях параметра переноса $|\epsilon| \leq 5$ полосы переноса имеют колоколообразную форму (рис. 3-4). При фиксированном значении ϵ с ростом константы вибронной связи λ положение максимума полосы смещается в высокочастотную область, не сильно отличаясь от величины $2\lambda^2$ в случае промежуточной вибронной связи ($\lambda=3$) и практически совпадая при сильной связи ($\lambda=5;7$). Это означает, что квазиклассическое приближение, в рамках которого максимум полосы поглощения совпадает с энергией вертикального перехода из минимума нижнего листа адиабатического потенциала, хорошо согласуется с результатами квантово-механических расчетов. Во всех рассмотренных случаях (рис.3-7) полуширины полос превышают соответствующие квазиклассические значения $\Delta_{1/2}^{(H)}$ (см. таблицу).

Таблица

Параметры полосы переноса заряда в единицах $h\nu$ при $T=300\text{K}$

3ϵ	$\sqrt{2} \lambda$	Ω_m	$\Delta_{1/2}$	$\Delta_{1/2}^{(H)}$	$M_0/e^2 R^2$	$\epsilon^{(H)}$
1	3	7,47	8,32	6,19	0,028	0,97
	5	23,48	13,48	10,98	0,009	0,98
	7	47,72	18,65	15,65	0,005	0,99

-1	3	6,84	9,12	5,92	0,033	1,01
	5	23,02	13,41	10,87	0,009	1,00
	7	46,74	18,60	15,49	0,005	0,99
5	3	9,45	9,16	6,96	0,510	4,66
	5	24,52	14,04	11,22	0,207	4,78
	7	48,23	19,14	15,74	0,110	4,89
-5	3	5,80	5,51	5,46	1,01	5,13
	5	21,68	13,66	10,55	0,263	5,06
	7	46,11	18,79	15,38	0,123	5,05
30	3	32,16	3,18	12,85	4,907	26,65
	5	40,10	9,21	14,35	4,269	27,76
	7	60,84	15,23	17,67	3,01	28,71
-30	3	29,07			9,927	36,04
	5	28,0			9,615	34,81
	7	38,4			6,373	33,18

Важной характеристикой полосы переноса является ее интегральная интенсивность. Как явствует из таблицы, при фиксированном значении ε интегральная интенсивность M_0 резко убывает с ростом константы вибронной связи λ по закону $M_0 \sim 1/\lambda^2$. Этот закон хорошо выполняется для случаев при условии локализации $|\varepsilon/\lambda^2| \ll 1$, при котором интенсивность полосы возрастает с увеличением параметра переноса ε по квадратичному закону, что согласуется с квазиклассическим соотношением (1). На рис. 5-6 приведены полосы переноса заряда при большом значении параметра $|\varepsilon|=10$. При положительном значении ε и $\lambda=3;5$ полоса переноса расщепляется на две области: малоинтенсивную низкочастотную и интенсивную высокочастотную. Эти две области поглощения можно связать с переходами из состояний нижнего листа потенциальной поверхности на два верхних листа, энергетическая щель между которыми 2ε является большой. Соотношение интенсивностей двух областей поглощения качественно соответствует выводам квазиклассической теории (см. формулы (36), (37) из [2]). При отрицательном значении параметра $\varepsilon=-10$ и $\lambda=3;5$ нижний лист потенциальной поверхности имеет только один минимум в точке $q_x^{(0)}=q_y^{(0)}=0$. Основное электронное состояние A_1^- типа отделено от возбужденного E^- состояния большой энергетической щелью 3ε . Поэтому в данном случае полоса переноса, приведенная на рис.7, качественно совпадает с известной Ян-Теллеровской $A \rightarrow E$ [4].

В заключение отметим тот факт, что оценка параметра переноса $\varepsilon^{(H)}$ по квазиклассическому соотношению (1) с использованием интегральной интенсивности полосы поглощения, полученной из квантовомеханических расчетов, дает очень хорошее совпадение с исходным значением ε . Из таблицы видно, что для значений $|\varepsilon| \leq 5$ различие не превышает 3% даже в случае слабой вибронной связи. В случае сильного переноса $|\varepsilon|=10$ различие составляет 4-20% в зависимости от величины константы вибронной связи. Это означает, что соотношение (1) для оценки параметра электронного взаимодействия ε по известной экспериментальной интенсивности полосы переноса заряда дает достоверные значения и имеет широкую область применения.

Литература:

1. Jortner J., Vixon M. // Adv. Chem. Phys., 1999, vol.106-107.
2. Болдырев С. Внутримолекулярный перенос заряда в тримерных системах смешанной валентности: квазиклассическое рассмотрение // Studia Universitatis: Seria Științe exacte și economice, 2010, nr.7(37), p.57-64.
3. Piepho S.B., Krausz E.R., Schats P.N. Vibronic coupling model for calculation of mixed-valence absorption profiles // J. Am. Chem. Soc., 1978, vol.100, p.2996-3005.
4. Берсукер И.Б., Полингер В.З. Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах. - Москва: Наука, 1983. - 336 с.
5. Boldyrev S.I., Gamurar V.Ya., Tsukerblat B.S., Pali A.V. Vibronic interaction in multielectronic mixed-valence trimeric clusters // Mol. Phys., 1994, vol.81, p.621-654.

Prezentat la 09.11.2011