

# ЭЛЕКТРОН-КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ МОДЕЛЬ ОРГАНИЧЕСКОГО ДИМЕРА НА ОСНОВЕ КАТИОН-РАДИКАЛОВ TTF<sup>+</sup> И АНИОН-РАДИКАЛОВ TCNQ<sup>-</sup>

О.В. Ялтыченко, Е.Ю. Канаровский

*Институт прикладной физики АН Молдовы,  
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, [oialt@mail.ru](mailto:oialt@mail.ru)*

## Введение

Бурное развитие атомной инженерии требует умения управлять атомно-молекулярными взаимодействиями на локальном уровне с точностью до одного атома. Инструментарий атомной инженерии даёт возможность строить наноструктуры и молекулярные кластерные структуры с принципиально новыми свойствами [1–3]. Макроскопические материалы, сформированные из таких нанокластеров, имеют уникальные физические характеристики и уже стали активно использоваться в оптике и электронике [4, 5]. В частности, перспективными для приложений в нано- и оптоэлектронике являются органические материалы на основе семейства органических соединений TTF (tetrathiafulvalene) и TCNQ (tetracyanoquinodimethane), поскольку обладают как нелинейными оптическими свойствами [6], так и высокой проводимостью [5, 7]. Отдавая и принимая электрон, молекулы TCNQ и TTF (см. рис. 1 и 2) становятся соответственно стабильными катион- и анион-радикалами. Данные радикалы в комбинации как между собой, так и с другими молекулярными радикалами или ионами металлов, образуют разнообразные комплексы с переносом заряда. Молекулы TTF и TCNQ имеют планарную структуру и образуют кристалл со слоистой упаковкой. Кристаллы этих соединений обладают сильной анизотропией благодаря формированию квазиодномерных структур в виде стопок и имеют ярко выраженные поляризационные свойства. При этом существенно, что благодаря эффекту Пайерлса квазиодномерные структуры переходят в димеризованное состояние [5]. То есть для рассматриваемых соединений характерно формирование комплексов с переносом заряда в виде димеров на основе радикалов TTF<sup>+</sup> или TCNQ<sup>-</sup> [5, 7]. Таким образом, димерные комплексы являются структурными и функциональными элементами таких квазиодномерных органических соединений.

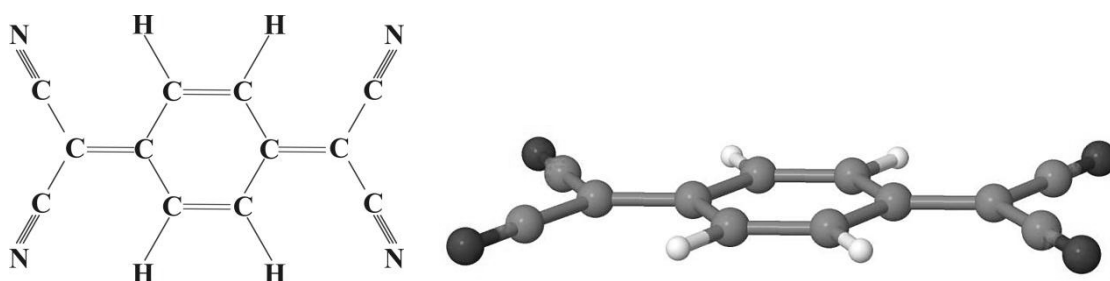


Рис. 1. Структурная схема и компьютерная модель молекулы  $(NC)_2CC_6H_4C(CN)_2$  – TCNQ

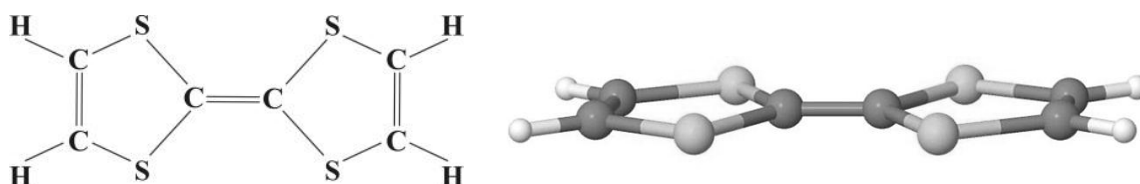


Рис. 2. Структурная схема и компьютерная модель молекулы  $(H_2C_2S_2C)_2$  – TTF

Для теоретического исследования такого рода димерных комплексов в качестве инструмента сформулируем минимальную модель. Минимальная модель – это модель с минимальным количеством возможных параметров, которая позволяет успешно описать динамику системы и предсказывать режимы поведения системы в зависимости от её внутренних и внешних параметров.

Для исследуемой в данной работе задачи необходимо учесть, что рассматриваемые димерные комплексы являются системами с сильной электронной корреляцией. В связи с этим в теоретичес-

кой модели как основа используется димеризованная модель Хаббарда, которая является вполне подходящей для описания особенностей кинетики такого рода систем [8].

Однако димеризованная модель Хаббарда не позволяет учесть особенности внутренней структуры каждого из мономеров, а также описывать свойства исследуемой системы, связанные с её сильной поляризуемостью. С этой целью в данной работе димеризованный гамильтониан Хаббарда дополняется слагаемым, отвечающим за электрон-фононное взаимодействие, при этом учитывается диагональная часть линейного электрон-фононного взаимодействия, то есть слагаемое поляронного типа в гамильтониане Холстейна [6]. Это позволяет учесть поляронный эффект, приводящий к тому, что электрон, локализуясь на одном из центров димера, поляризует его окружение и создаёт поляризационную яму на данном центре. Тем самым перенос электрона на другой центр димера затрудняется. В свою очередь одноцентровое кулоновское отталкивание, как и резонансный одноэлектронный перенос, способствует переносу электрона на другой центр димера.

Отметим также, что в общем случае для моделирования димерной молекулярной системы важен учёт взаимодействия с колебательными модами двух типов: «жёсткой» высокочастотной модой, соответствующей колебательной структуре каждого центра димера, и «мягкой» низкочастотной модой, позволяющей учесть взаимодействие с ближайшим окружением органического димера [6].

### Электрон-колебательная модель радикального димера

Сформулированная далее теоретическая модель позволяет выявить, при каких соотношениях между значениями модельных параметров системы реализуется один из возможных вариантов переноса двух электронов, первоначально локализованных на одном из центров органического димера:

$$C_1^{2e} + C_2^0 \Leftrightarrow C_1^{1e} + C_2^{1e}; C_1^{2e} + C_2^0 \Leftrightarrow C_1^0 + C_2^{2e}; C_1^{2e} + C_2^0 \Leftrightarrow C_1^{1e} + C_2^{1e} \Leftrightarrow C_1^0 + C_2^{2e}.$$

Указанные варианты переноса двух электронов по существу соответствуют трём типам переноса:

- 1) переход в Гайтлер-Лондоновское состояние;
- 2) синхронный двухэлектронный перенос;
- 3) двухэлектронный перенос через промежуточное Гайтлер-Лондоновское состояние.

В данном подходе органический димер, который может быть сформирован из катион-радикалов TTF<sup>+</sup> или анион-радикалов TCNQ<sup>-</sup>, рассматривается как система «два центра – два электрона». В излагаемой здесь модели для электронной подсистемы димера учитываются только те электронные состояния, которые наиболее существенны для процесса переноса заряда. А именно, если пренебречь поляризацией низших орбиталей и влиянием на перенос заряда  $\pi$ - $\pi^*$  переходов, то многоэлектронная волновая функция радикала может быть замещена молекулярной орбиталью с одним неспаренным электроном [6]. Таким образом, в рамках рассматриваемой модели каждый радикальный мономер в димере представлен одной молекулярной орбиталью: для катион-радикала это наполовину заполненная НОМО-орбиталь, а для анион радикала это наполовину пустая LUMO-орбиталь.

Итак, за отправную точку в нашем рассмотрении принимается димеризованный гамильтониан Хаббарда, в который добавлено электрон-колебательное взаимодействие в виде слагаемого поляронного типа [6]:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}_e + \hat{H}_{e-v} + \hat{H}_v, \\ \hat{H}_e &= t_0 \sum_{\sigma} (a_{1\sigma}^+ a_{2\sigma} + a_{2\sigma}^+ a_{1\sigma}) + U_0 \sum_{i,\sigma} \hat{n}_{i\sigma} \hat{n}_{i-\sigma}, \\ \hat{H}_v &= \sum_k \hbar \omega_k (b_k^+ b_k + \frac{1}{2}), \\ \hat{H}_{e-v} &= \sum_{i,k} g_{ik} \hat{n}_i (b_k^+ + b_k), \\ \hat{n}_i &= \hat{n}_{i\sigma} + \hat{n}_{i-\sigma}, \hat{n}_{i\sigma} = a_{i\sigma}^+ a_{i\sigma}, i = 1, 2. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь  $a_{i\sigma}^+, a_{i\sigma}$  – электронные операторы, а  $b_k^+, b_k$  – фононные операторы рождения и уничтожения, соответственно. Электронная часть гамильтониана  $\hat{H}_e$  является димеризованным гамильтонианом Хаббарда, в котором учтено только одноцентровое кулоновское отталкивание с параметром  $U_0$ , а также резонансный туннельный одноэлектронный перенос с параметром  $t_0$ . Межцентровым кулоновским отталкиванием можно пренебречь, поскольку оно значительно меньше одноцентрового.

$\hat{H}_{e-v}$  и  $\hat{H}_v$  – части гамильтониана, отвечающие за линейное электрон-колебательное взаимодействие в системе и свободную колебательную подсистему соответственно. Колебательная подсистема представлена в общем случае различными колебательными модами, отличающимися как частотами  $\omega_k$ , так и константами электрон-колебательного взаимодействия  $g_{ik}$ .

Собственные функции димеризованного гамильтониана Хаббарда являются линейными комбинациями следующих состояний:

$$|1\uparrow 2\downarrow\rangle, |1\downarrow 2\uparrow\rangle, |1\uparrow 2\uparrow\rangle, |1\downarrow 2\downarrow\rangle, |1\uparrow 1\downarrow\rangle, |2\uparrow 2\downarrow\rangle. \quad (2)$$

Находя матричные элементы  $\hat{H}_e$  на функциях (2) и решая задачу на собственные функции и собственные значения, легко показать, что собственные значения имеют вид

$$E_{1,3} = y \pm \sqrt{(y^2 + 16)}, \quad E_2 = y, \quad E_{4,5,6} = 0, \quad y = U_0 / t_0. \quad (3)$$

Таким образом, собственные значения гамильтониана Хаббарда представляют собой три синглетных состояния и одно триплетное.

Временная зависимость среднего значения оператора разности электронных населённости центров димера имеет вид

$$\langle n(t) \rangle = \langle \varphi(t) | \hat{n} | \varphi(t) \rangle = P_1(t) - P_2(t). \quad (4)$$

Здесь  $\hat{n} = \hat{n}_1 - \hat{n}_2$ , а  $P_1(t) - P_2(t)$  – разность вероятностей обнаружения обоих электронов на первом и втором центрах димера.

С учетом соотношения, определяющего зависящую от времени волновую функцию через собственные значения и собственные функции полного гамильтониана системы, запишем:

$$|\varphi(t)\rangle = \exp(-i\hat{H}t)|\varphi(0)\rangle = \sum_n \exp(-iE_n t) |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n | \varphi(0)\rangle. \quad (5)$$

В итоге получаем следующее аналитическое выражение:

$$\begin{aligned} \langle n(t) \rangle = \frac{8}{(y^2 + 16)^{1/2}} & \left\{ \frac{1}{(16 + y^2 + y\sqrt{(y^2 + 16)})} \cos \left[ \frac{(y + \sqrt{y^2 + 16})t}{2} \right] + \right. \\ & \left. + \frac{1}{(16 + y^2 - y\sqrt{(y^2 + 16)})} \cos \left[ \frac{(y - \sqrt{y^2 + 16})t}{2} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (6)$$

Запишем гамильтониан (1) на базисе синглетных состояний (2):

$$H = U_0 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + t_0 \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} + \sum_k g_k (b_k^+ + b_k) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} + H_v. \quad (7)$$

Для дальнейших рассуждений выполняется преобразование полярного сдвига над гамильтонианом (7):

$$\tilde{H} = e^{-i\hat{T}} \hat{H} e^{i\hat{T}}, \quad \hat{T} = -i \sum_k \mu_k \hat{n} (b_k^+ - b_k), \quad \mu_k = g_k / (\hbar \omega_k). \quad (8)$$

Тогда гамильтониан (8) может быть записан в виде

$$\tilde{H} = U \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \hat{H}_v + \hat{V}; \quad \hat{V} = F^+ S^+ + F^- S^-. \quad (9)$$

Здесь используются обозначения:

$$U = U_0 - \sum_k \mu_k^2 \hbar \omega_k, \quad F^\pm = t_0 \exp(\pm \mu_k (b_k^+ - b_k)),$$

$$S^+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad S^- = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (10)$$

Среднее значение оператора разности электронных населённости центров димера  $\langle n(t) \rangle$  рассчитывается исходя из электрон-колебательного гамильтониана (9).

Поскольку

$$\langle n(t) \rangle = \langle e^{i\hat{H}t} \hat{n} e^{-i\hat{H}t} \rangle, \quad (11)$$

тогда, используя кумулянтное разложение Т-экспоненты, получаем дифференциальное уравнение относительно  $\langle n(t) \rangle$ :

$$\frac{d\langle n(t) \rangle}{dt} = \left\langle \exp_0 \left( i \int_0^t V(\tau) d\tau \right) \left\{ i \langle [V(t), n(t)] \rangle - \int_0^t d\tau \int_0^\tau d\tau_1 \langle [V(\tau), [V(\tau_1), n(\tau_1)]] \rangle + \frac{d\langle n_0(t) \rangle}{dt} \right\} \right\rangle. \quad (12)$$

Индекс "0" обозначает операторную вилку с нулевым гамильтонианом, то есть без учета  $V$  в (9).

Заметим, что

$$\begin{aligned} \langle V(t) \rangle &= F \{ \langle S^+(t) \rangle + \langle S^-(t) \rangle \}, \\ F &= \langle F^\pm(t) \rangle = t_0 \exp \left( - \sum_k g_k^2 \coth(\beta \hbar \omega_k / 2) \right), \quad \beta^{-1} = kT. \end{aligned} \quad (13)$$

При достаточно низких температурах  $kT < \hbar \omega_k$  имеем  $\coth(\beta \hbar \omega_k / 2) \rightarrow 1$  и  $F = t_0 \exp \left( - \sum_k g_k^2 \right)$ .

Учтём сначала первую кумулянту в разложении, тогда получим следующую систему четырёх зацепляющихся дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{d\langle n(t) \rangle}{dt} &= iF \{ \langle k(t) \rangle - \langle m(t) \rangle \}, \\ \frac{d\langle m(t) \rangle}{dt} &= -iF \{ \langle n(t) \rangle + \langle l(t) \rangle \} + iU \langle m(t) \rangle, \\ \frac{d\langle k(t) \rangle}{dt} &= iF \{ \langle n(t) \rangle - \langle l(t) \rangle \} - iU \langle k(t) \rangle, \\ \frac{d\langle l(t) \rangle}{dt} &= -iF \{ \langle k(t) \rangle + \langle m(t) \rangle \}. \end{aligned} \quad (14)$$

В системе (14) введены следующие обозначения:

$$\begin{aligned} n(t) &= e^{i\hat{H}t} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} e^{-i\hat{H}t}, & l(t) &= e^{i\hat{H}t} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} e^{-i\hat{H}t}, \\ m(t) &= e^{i\hat{H}t} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} e^{-i\hat{H}t}, & k(t) &= e^{i\hat{H}t} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} e^{-i\hat{H}t}. \end{aligned} \quad (15)$$

Система дифференциальных уравнений (14) решается с начальными условиями:

$$\langle n(t) \rangle \Big|_{t=0} = 2; \quad \frac{d\langle n(t) \rangle}{dt} \Big|_{t=0} = 0; \quad \frac{d^2\langle n(t) \rangle}{dt^2} \Big|_{t=0} = -4F^2. \quad (16)$$

Окончательно получим временную зависимость разности населённости центров димера с учётом электрон-колебательного взаимодействия в первом порядке кумулянтного разложения:

$$\langle n(t) \rangle = \frac{8F^2}{(U^2 + 8F^2)^{1/2}} \left\{ \frac{1}{U + \sqrt{U^2 + 8F^2}} \cos \left[ \frac{(U + \sqrt{U^2 + 8F^2})t}{2} \right] + \right.$$

$$+ \frac{1}{U - \sqrt{U^2 + 8F^2}} \cos \left[ \frac{(U - \sqrt{U^2 + 8F^2})t}{2} \right]. \quad (17)$$

Из (17) следует, что общий вид аналитического выражения для временной зависимости разности электронных населённостей центров димера фактически по форме не изменяется. Учёт электрон-колебательного взаимодействия в первом порядке кумулянтного разложения сводится лишь к перенормировке параметров в системе:

$$U = U_0 - \sum_k \mu_k^2 \hbar \omega_k, \quad F = t_0 \exp(-\sum_k g_k^2 \coth(\beta \omega_k / 2)). \quad (18)$$

При этом, как следует из выражения (18), учёт линейного электрон-колебательного взаимодействия в первом порядке кумулянтного разложения приводит к уменьшению параметра одноцентрового кулоновского отталкивания. Таким образом, появляется возможность уменьшения этого параметра вплоть до значений, близких к нулю. Это фактически означает, что при заметном редуцировании кулоновского отталкивания электронов на каждом из центров димера, электроны получают возможность одновременно туннелировать с одного центра димера на другой. Это соответствует режиму синхронного двухэлектронного переноса электронов. Отметим, что параметр туннелирования также перенормируется в сторону уменьшения, как показано в (18).

Учёт электрон-колебательного взаимодействия во втором порядке кумулянтного разложения приводит к системе из четырёх зацепляющихся дифференциальных уравнений с зависящими от времени коэффициентами аналогично (14):

$$\begin{aligned} \frac{d\langle n(t) \rangle}{dt} &= iF\{\langle k(t) \rangle - \langle m(t) \rangle\} - B(t)\langle n(t) \rangle - iC(t)\langle l(t) \rangle, \\ \frac{d\langle m(t) \rangle}{dt} &= -iF\{\langle n(t) \rangle + \langle l(t) \rangle\} - iU\langle m(t) \rangle + E(t)\langle m(t) \rangle + D(t)\langle k(t) \rangle, \\ \frac{d\langle k(t) \rangle}{dt} &= iF\{\langle n(t) \rangle - \langle l(t) \rangle\} + iU\langle k(t) \rangle + E(t)\langle m(t) \rangle + D(t)\langle k(t) \rangle, \\ \frac{d\langle l(t) \rangle}{dt} &= -iF\{\langle k(t) \rangle + \langle m(t) \rangle\} - B(t)\langle l(t) \rangle - iC(t)\langle n(t) \rangle. \end{aligned} \quad (19)$$

Здесь

$$\begin{aligned} B(t) &= 2 \int_0^t \text{Re}[\langle F^+(t)F^+(\tau) \rangle \exp(iU(t-\tau))] d\tau, \\ C(t) &= -2 \int_0^t \text{Im}[\langle F^+(t)F^+(\tau) \rangle \exp(iU(t-\tau))] d\tau, \\ E(t) &= \int_0^t \{ \text{Im}[\langle F^+(t)F^+(\tau) \rangle \exp(iU(t-\tau))] + \text{Re}[\langle F^+(t)F^-(\tau) \rangle \exp(iU(t-\tau))] \} d\tau, \\ D(t) &= \int_0^t \{ -\text{Re}[\langle F^+(t)F^+(\tau) \rangle \exp(iU(t-\tau))] + \text{Re}[\langle F^+(t)F^-(\tau) \rangle \exp(iU(t-\tau))] \} d\tau. \end{aligned} \quad (20)$$

Для упрощения дальнейших рассуждений сделаем следующие допущения:

$$B(t) = B(\infty) = B, \quad C(t) = C(\infty) = C, \quad E(t) = E(\infty) = E, \quad D(t) = D(\infty) = D. \quad (21)$$

Это соответствует приближению типа Маркова. В рассматриваемом приближении предполагаем также  $E(\infty) = D(\infty)$ , и тогда коэффициенты в системе дифференциальных уравнений (19) не зависят от времени, и среднее значение оператора разности электронных населённостей центров  $\langle n(t) \rangle$  может быть записано в аналитическом виде:

$$\langle n(t) \rangle = \frac{8F^2 \exp(-Bt)}{(\tilde{U}^2 + 8F^2)^{1/2}} \left\{ \frac{1}{\tilde{U} + \sqrt{(\tilde{U}^2 + 8F^2)}} \cos \left[ \frac{(\tilde{U} + \sqrt{(\tilde{U}^2 + 8F^2)})t}{2} \right] + \right.$$

$$+ \frac{1}{\tilde{U} - \sqrt{(\tilde{U}^2 + 8F^2)}} \cos \left[ \frac{(\tilde{U} - \sqrt{\tilde{U}^2 + 8F^2})t}{2} \right] \Bigg\}. \quad (22)$$

Здесь  $\tilde{U} = U - E$ .

### Выводы

Из анализа выражений (17) и (22), описывающих временную зависимость разности электронных населенностей центров димера, следует, что учёт электрон-колебательного взаимодействия существенно изменяет временную динамику электронной подсистемы димера.

В итоге предложенная модель приводит к следующим важным выводам:

1. Для адекватного описания временной динамики пары электронов в модели органического димера учёт электрон-колебательного взаимодействия необходим.

2. Учёт электрон-колебательного взаимодействия в рамках рассмотренной модели в нижайшем порядке кумулянтного разложения перенормирует внутренние параметры системы. При этом уменьшается как параметр одноцентрового кулоновского отталкивания  $U_0 \rightarrow U$ , так и параметр резонансного туннельного переноса  $t_0 \rightarrow F$ .

3. Учёт электрон-колебательного взаимодействия во втором порядке кумулянтного разложения дополнительно перенормирует параметр одноцентрового кулоновского отталкивания  $U \rightarrow \tilde{U}$  и приводит к появлению экспоненциального релаксационного множителя во временной зависимости разности электронных населённости центров димера. Это означает, что на достаточно больших временах происходит выравнивание электронных населённости на центрах димера. Следовательно, димерный комплекс переходит в равновесное состояние с полностью делокализованными электронами.

Таким образом, электрон-колебательная модель для органического димера, предложенная в данной работе, позволяет учесть электронную корреляцию в системе в рамках расширенной димеризованной модели Хаббарда. Существенно, что гамильтониан дополнен слагаемым, описывающим взаимодействие электронов с колебательной подсистемой. Это дополнительное слагаемое позволяет учесть как внутреннюю структуру димера, так и каждый из его мономеров. Следовательно, это даёт возможность детально описывать поляризационные и проводящие свойства димерных органических систем.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Пул Ч., Оуэнс Ф. *Нанотехнологии*. Пер. с англ., М.: Техносфера, 2005. 336 с.
2. Гусев А.И. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии*. М.: Физматлит, 2005. 416 с.
3. Суздаев И.П. *Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов*. М.: КомКнига, 2006. 592 с.
4. Мартинес-Дуарт Дж. М., Мартин-Палма Р. Дж., Агуппо-Руеда Ф. *Нанотехнологии для микро- и оптоэлектроники*. 2-е доп. изд., Пер. с англ., М.: Техносфера, 2009. 368 с.
5. Кригер Ю.Г. Структурная неустойчивость одномерных систем как основа физического принципа функционирования устройств молекулярной электроники. *Журнал структурной химии*. 1999, **40**(4), 734–766.
6. Pilot R. and Bozio R. Nonlinear Infrared and Optical Responses of a Holstein-Peirls-Hubbard dimer. *J. Phys. Chem. B*. 2005, **109**(41), 19082–19089.
7. Jerome D. and Schulz H.J. Organic Conductors and Superconductors. *Advances in Physics*. 1982, **31**(4), 299–490.
8. Изюмов Ю.А. Модель Хаббарда в режиме сильных корреляций. *УФН*. 1995, **165**(4), 403–427.

Поступила 10.05.11

### Summary

The electron-vibrational model for the organic dimer proposed in this paper allows to take into account not only the electron correlation (the organic charge transfer complexes are strongly correlated systems) through the dimerized Hubbard model, but also the internal structure of the dimer and each of its monomers by introducing of the additional term into the Hamiltonian for describing the interaction of electrons with vibrational subsystem. Thus, it provides ample opportunities to describe in detail the polarization and conduction properties of organic dimer systems.