

## ДИНАМИКА НЕСТАЦИОНАРНОГО СОСТОЯНИЯ ЭЛЕКТРОНА В ДИМЕРНОМ НАНОКЛАСТЕРЕ

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

### **Введение**

Проблема электронной локализации-делокализации в молекулярных кластерных системах одна из центральных в молекулярной электронике и тесно связана с созданием на их основе приборов, таких как молекулярные выпрямители, ключи, триггеры, ячейки памяти и др. [1, 2]. Особо выделяются бистабильные системы, в которых реализуются два устойчивых режима с возможностью параметрического переключения между ними. Весьма перспективны такие молекулярные системы, как металлоорганические нанокластеры, простейший представитель из них – димерный нанокластер [3, 4]. При изучении кинетических процессов в редокс-полимерах удачным является приближение квазиизолированного димера, так как каждое из звеньев полимера может быть рассмотрено как металлоорганический димер с одним или более избыточным электроном, поскольку ионы металла (ванадия, титана, платины, циркония) имеют различную валентность [5]. Вместе с этим при наличии двух или более идентичных центров в нанокластерах локализация электрона на одном из центров может приводить к конформационной перестройке окружения, тем самым затрудняя перенос электрона на другие центры.

Таким образом, проблема локализации-делокализации лишнего электрона и электрон-колебательное взаимодействие тесно взаимосвязаны, и степень локализации-делокализации электрона сильно зависит от соотношения между параметрами электрон-колебательного взаимодействия и величины расщепления энергии электронных состояний центров. Важно отметить, что наряду с полной локализацией электрона на одном из центров системы, обремененной электрон-колебательному взаимодействию, возможна также частичная делокализация электрона. Понятно, что чем больше конформационная перестройка, производимая дополнительным электроном на данном центре, тем глубже потенциальная яма, которую сам себе создает этот электрон, и меньше вероятность перехода его на другой центр, то есть делокализация электрона. Известно, что молекулярная система может осуществлять электронный перенос, если она легко принимает и отдает электроны. Для этого электрон должен быть не локализованным на одном центре, а делокализоваться по возможно большему числу центров, при этом сильно не поднимая энергию системы. Такая способность системы характеризуется параметром, называемым электронной емкостью системы, равной отношению величины заряда, перенесенного в нее, к величине энергии, на которую изменилась энергия в системе [6]. Другими словами, большая электронная емкость системы – это ее способность к существенной делокализации электрона. Именно по этой причине металлоорганические комплексы, в которых ионы металла встроены в полимерную матрицу, характеризующуюся  $\pi$ -электронным сопряжением, а значит, и высокой степенью делокализации электрона, полученного от иона металла, являются хорошей транспортной средой и находят своё применение в молекулярной электронике [7].

В работе на основе метода квантово-механических уравнений движения и в приближении самосогласованного поля реализована схема расчета временных зависимостей средних значений физических величин, описывающих кинетику переноса электрона в димерном нанокластере, который взаимодействует с колебательным термостатом.

### **Постановка задачи**

Рассмотрим димерный кластер, состоящий из двух эквивалентных центров с одним дополнительным электроном. Приготовим систему так, чтобы электрон был локализован на первом центре. Предполагаем, что электрон, находясь на первом центре, взаимодействует только с полносимметричным колебанием  $Q_i$  ( $i = 1, 2$ ) ближайшего окружения и может туннелировать с центра на центр (рис. 1).

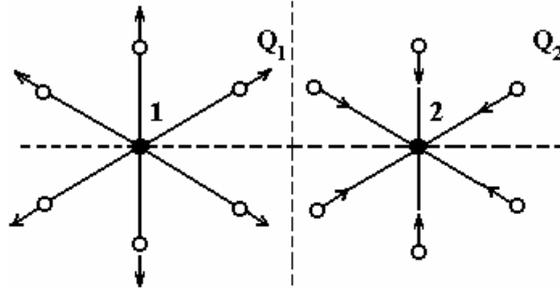


Рис. 1. Полносимметричные колебания 1-го и 2-го центров димерного нанокластера

Введем нормальные координаты:

$$Q = (Q_1 + Q_2)/\sqrt{2}, \quad q = (Q_1 - Q_2)/\sqrt{2}. \quad (1)$$

Первая из двух нормальных координат исключена из рассмотрения как полносимметричная координата, умноженная на единичную электронную матрицу. Тогда гамильтониан двухуровневой электронной системы, взаимодействующей с одной колебательной модой в колебательном термостате, может быть представлен в виде

$$H = (p^2 + q^2)/2 + v(a_1^+ a_2 + a_1 a_2^+) + gq(a_1^+ a_1 - a_2^+ a_2) + \frac{1}{\hbar\Omega} \sum_{j=1}^N \left\{ \frac{p_j^2}{2m_j} + \frac{m_j \omega_j^2 x_j^2}{2} + c_j x_j q \right\}, \quad (2)$$

где  $a_i, a_i^+$  – операторы рождения и уничтожения электронов на  $i$ -м центре,  $p, q$  – операторы канонически сопряженных импульса и координаты локальной колебательной моды  $q$ , константы  $v$  и  $g$  – измеренные в единицах  $\hbar\Omega$  константы переноса электрона с центра на центр в димере и электронно-колебательного взаимодействия соответственно ( $\hbar\Omega$  – квант энергии колебательной моды). Для колебательного термостата использована модель типа Калдейра-Леггета [8, 9], при этом величины  $p_j, x_j, m_j, \omega_j, c_j$  – соответственно координата, импульс, масса, частота и константа связи с выделенной кластерной модой для  $j$ -й моды термостата. В гамильтониане (2) электрон-колебательное взаимодействие и связь выделенной моды со степенями свободы термостата выбраны линейными. Адиабатические потенциалы двухуровневой электронной системы, смешиваемой одним неполносимметричным колебанием, имеют вид  $\varepsilon_{\pm}(q) = q^2/2 \pm \sqrt{v^2 + g^2 q^2}$  и представлены на рис. 2:  $a$  – случай слабого электрон-колебательного взаимодействия  $g/v < 1$  и  $b$  – случай сильного электрон-колебательного взаимодействия ( $g/v > 1$ ).

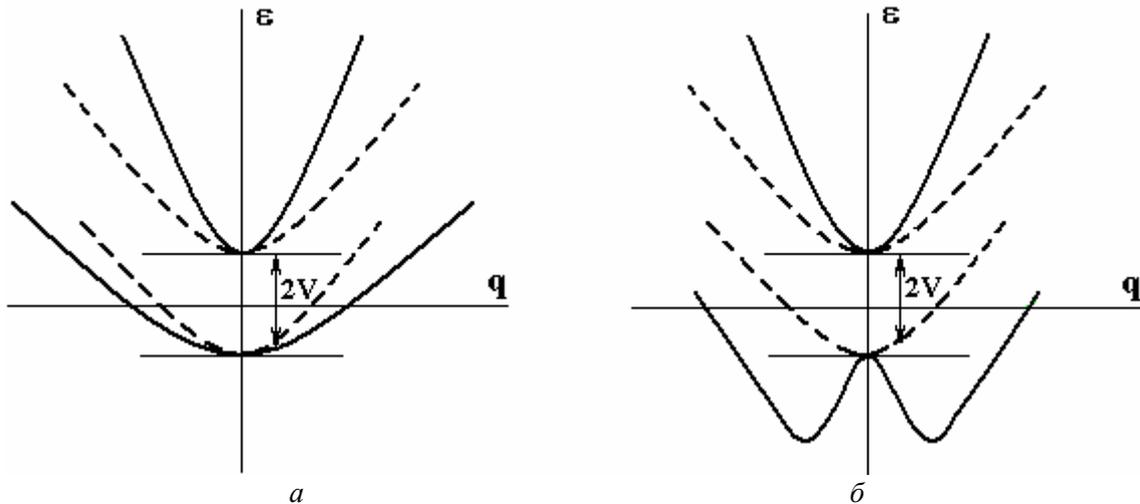


Рис. 2. Адиабатические потенциалы двухуровневой системы для случаев  $g/v < 1$  и  $g/v > 1$

Из чего следует, что в случае  $b$  (сильное электрон-колебательное взаимодействие –  $g/v > 1$ ) нижний лист адиабатического потенциала становится двухъямным. Вместо одного положения

равновесия при  $q = 0$ , как в случае слабого электрон-колебательного взаимодействия, появляются два устойчивых положения равновесия при  $q_{\pm} = [g^2 - (v/g)^2]^{1/2}$ , а при  $q = 0$  теперь находится максимум. Таким образом, в случае  $b$  в системе есть два устойчивых состояния, между которыми возможен как туннельный, так и надбарьерный переход.

Система приготовлена так, что в начальный момент времени электрон локализован на первом из двух центров, колебательная подсистема имеет вид смещенного осциллятора:

$$\psi(0) = a_1^+ |0\rangle |n\rangle_g. \quad (3)$$

Используя уравнения движения Гейзенберга для средних значений физических величин

$$\frac{d\langle A(t) \rangle}{dt} = i\langle [H, A] \rangle, \quad (4)$$

получаем систему зацепляющихся дифференциальных уравнений относительно средних значений физических величин в приближении самосогласованного поля:

$$\begin{aligned} \frac{d\langle \sigma_z(t) \rangle}{dt} &= 2v\langle \sigma_y(t) \rangle, \\ \frac{d\langle \sigma_y(t) \rangle}{dt} &= -2v\langle \sigma_z(t) \rangle + 2g\langle q(t) \rangle\langle \sigma_x(t) \rangle, \\ \frac{d\langle \sigma_x(t) \rangle}{dt} &= -2g\langle q(t) \rangle\langle \sigma_y(t) \rangle, \\ \frac{d\langle q(t) \rangle}{dt} &= \langle p(t) \rangle, \\ \frac{d\langle p(t) \rangle}{dt} &= -\langle q(t) \rangle - g\langle \sigma_z(t) \rangle - \frac{1}{\hbar\Omega} \sum_{j=1}^N c_j \langle x_j(t) \rangle. \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь  $\langle \sigma_z(t) \rangle$ ,  $\langle \sigma_x(t) \rangle$ ,  $\langle \sigma_y(t) \rangle$  – средние значения матриц Паули  $\sigma_{z,x,y}(t) = e^{-i\hat{H}t} \sigma_{z,x,y} e^{i\hat{H}t}$ , а  $\langle q(t) \rangle$ ,  $\langle p(t) \rangle$  – средние значения координаты и импульса выделенной колебательной моды,  $\langle x_j(t) \rangle$  – среднее значение координаты  $j$ -й колебательной моды гармонического термостата.

Воспользуемся решением уравнения для гармонического осциллятора с вынуждающей силой [10]:

$$x_j(t) = x_j(0)\cos(\omega_j t) + p_j(0)\sin(\omega_j t) - \frac{c_j}{m_j\omega_j} \int_0^t d\tau \sin(\omega_j(t-\tau))q(\tau). \quad (6)$$

Взяв интеграл в (6) по частям и сделав далее приближение  $\dot{q}(\tau) \rightarrow \dot{q}(t)$ , получим следующее выражение:

$$\langle x_j(t) \rangle = -\frac{c_j}{m_j\omega_j\Omega} (\langle q(t) \rangle - q(0)\cos(\omega_j t)) - \frac{c_j}{m_j\omega_j^2\Omega} \langle p(t) \rangle \sin(\omega_j t). \quad (7)$$

Далее воспользуемся следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^N \frac{c_j^2}{m_j\omega_j\Omega} (\langle q(t) \rangle - q(0)\cos(\omega_j t)) &= \int_0^{\omega_m} d\omega I(\omega) / (\pi\omega) (q(t) - q(0)\cos(\omega t)), \\ \sum_{j=1}^N \frac{c_j^2}{m_j\omega_j^2\Omega} \sin(\omega_j t) &= \int_0^{\omega_m} d\omega I(\omega) / (\pi\omega^2) \sin(\omega t), \end{aligned} \quad (8)$$

$$I(\omega) = \pi \sum_{j=1}^N c_j^2 \delta(\omega - \omega_j) / m_j.$$

Предполагаем, что  $I(\omega) = \gamma\omega$ , то есть соответствует линейной спектральной плотности в колебательном термостате, и учитываем только взаимодействие с низкочастотными акустическими фононами [11].

Тогда:

$$\sum_{j=1}^N c_j \langle x_j(t) \rangle = \gamma \langle q(t) \rangle + \gamma \langle p(t) \rangle Si(\omega_m), \quad (9)$$

где  $Si(z) = \int_0^z \frac{\sin t}{t} dt$ .

Система (5) численно решена для некоторых значений параметров  $\nu$ ,  $g$  и  $\gamma$ . Временные зависимости вероятности обнаружения электрона на первом и втором центрах имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} P_1(t) &= (1 + \langle \sigma_z(t) \rangle) / 2; \\ P_2(t) &= (1 - \langle \sigma_z(t) \rangle) / 2. \end{aligned} \quad (10)$$

### Обсуждение результатов и выводы

На рис. 3–5 представлена временная зависимость  $P_1(t)$ .

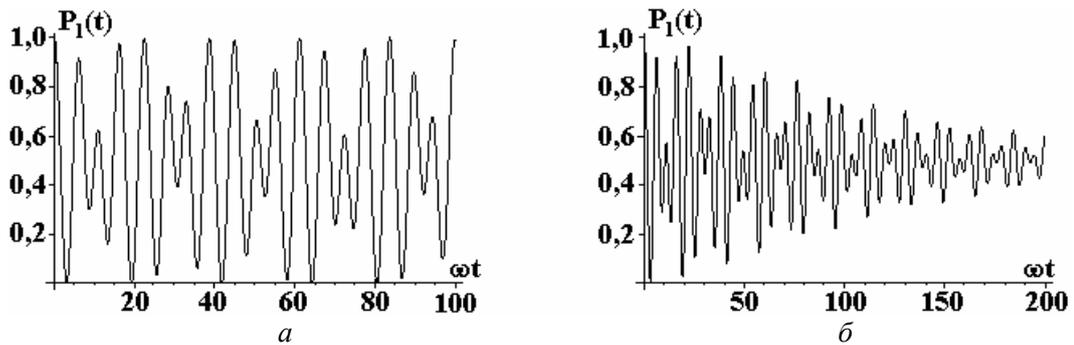
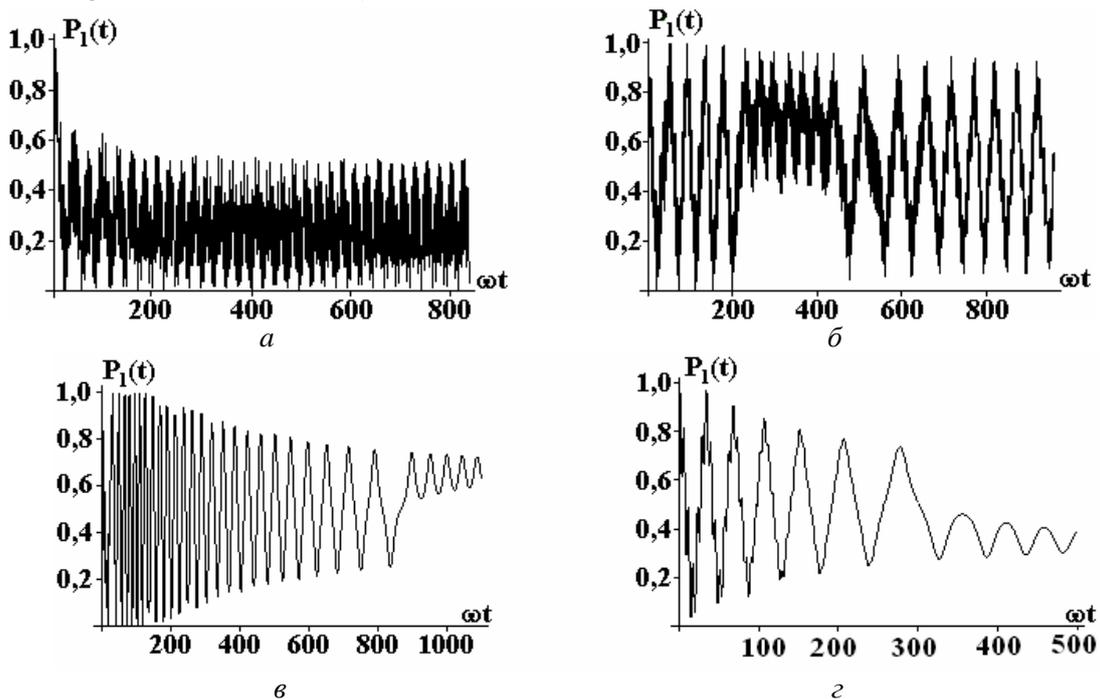


Рис. 3. Временная зависимость вероятности обнаружения электрона на первом центре димерного кластера для  $g = 0,25$ ,  $\nu = 0,5$  и  $\gamma = 0; 0,025$  (a–б)



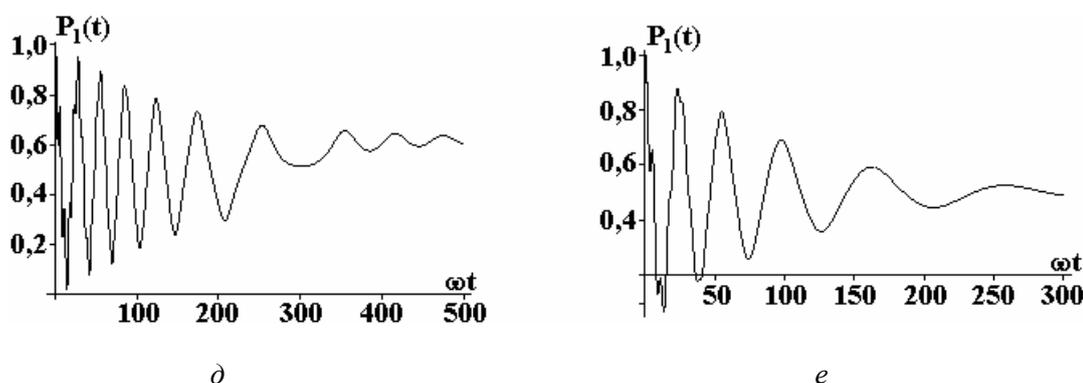


Рис. 4. Временная зависимость вероятности обнаружения электрона на первом центре димерного кластера для  $g = 0,52$ ,  $\nu = 0,25$  и  $\gamma = 0; 0,001; 0,0125; 0,025; 0,05; 0,1$  (a – e)

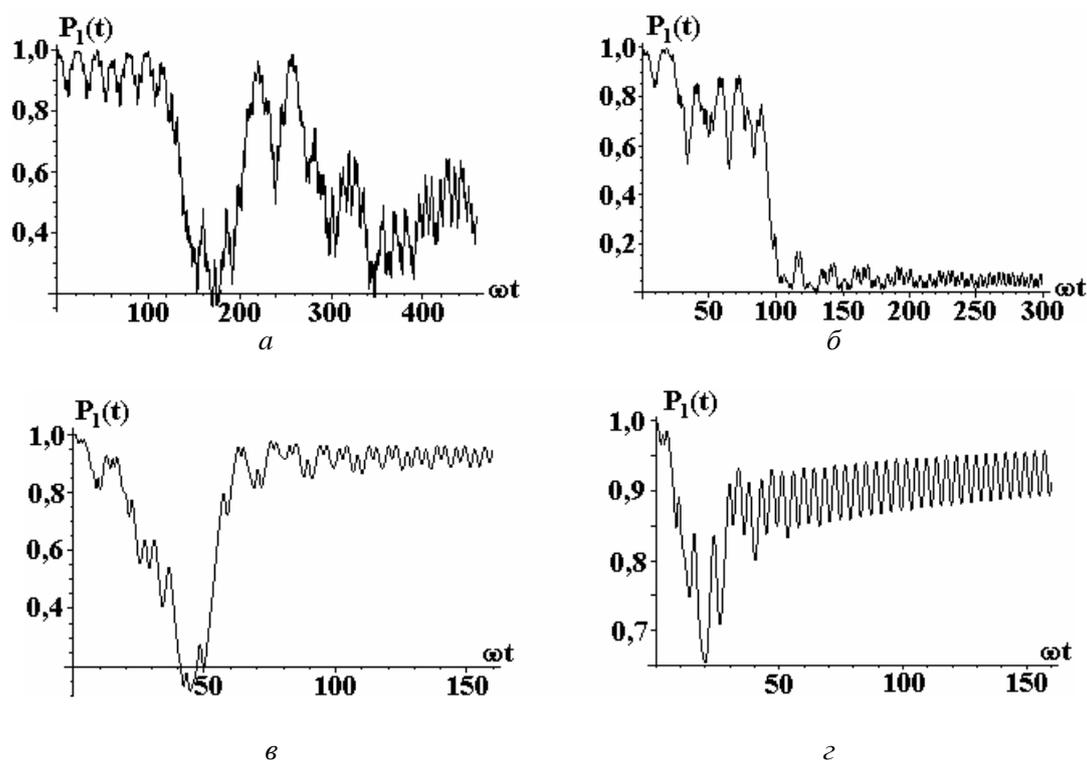


Рис. 5. Временная зависимость вероятности обнаружения электрона на первом центре димерного кластера для  $g = 1$ ,  $\nu = 0,1$  и  $\gamma = 0,001; 0,0125; 0,025; 0,1$  (a – г)

Анализируя рис. 3–5, можно сделать следующие выводы относительно динамики нестационарного состояния электрона в исследуемой системе. Случай, представленный на рис. 3 ( $g = 0,25$ ,  $\nu = 0,5$  ( $\gamma = 0; 0,025$ )), соответствует слабому электрон-колебательному взаимодействию ( $g/\nu = 0,5$ ). Адиабатический потенциал имеет минимум в точке  $q = 0$ . В отсутствие диссипации ( $\gamma = 0$ ) вероятность обнаружения электрона на первом центре меняется периодически. Таким образом, электрон практически равное количество времени проводит на каждом из центров нанокластера. Учет диссипации ( $\gamma = 0,025$ ) в этом случае приводит к экспоненциальному уменьшению вероятности обнаружения электрона на первом центре и при  $\omega t \geq 50$  величина  $P_1(t)$  стремится к 0,5. При таких значениях параметров системы электрон, первоначально локализованный на первом центре, будет делокализован полностью. Причем в отсутствие диссипации характер делокализации таков, что электрон попеременно одинаковое количество времени проводит на каждом из центров димера ( $P_1(t)$  осциллирует между значениями 1 и 0, при этом  $P_1(t) \neq P_2(t)$ ), тогда как при учете взаимодействия с колебательным термостатом с

течением времени  $P_1(t) \rightarrow 0,5$  и  $P_1(t) \approx P_2(t)$ , то есть электрон одновременно с равной вероятностью принадлежит каждому из центров димера.

На рис. 4 приведены те же зависимости для значений параметров  $g = 0,52$ ,  $v = 0,25$ ,  $\gamma = 0; 0,001; 0,0125; 0,025; 0,05; 0,1$ . Адиабатический потенциал имеет максимум в точке  $q = 0$ . Система имеет два положения равновесия:  $q_{\pm} = \pm \sqrt{g^2 - v^2} / g^2$ , однако максимум адиабатического потенциала слабо выражен ( $q_{\pm} \approx \pm 0,4$ ;  $E_{max} - E_{min} \approx 0,2$ ). В отсутствие диссипации вероятность обнаружения электрона на первом центре димерного нанокластера осциллирует около значения 0,3 (рис. 4,а). Таким образом, в этом случае электрон более вероятно обнаружить на втором центре. Учёт диссипативных эффектов уже для значений  $\gamma = 0,001$  приводит к существенному изменению временного поведения электрона. Величина  $P_1(t)$  осциллирует около значения 0,5, а ее амплитуда слабо затухает (рис. 4,б). Дальнейшее увеличение параметра  $\gamma$  от 0,025 до 0,1 (см. рис. 4, в-е) приводит к экспоненциальному уменьшению амплитуды осцилляций для вероятности обнаружения электрона на первом центре. Причем для  $\gamma = 0,0125$  на временах  $\omega t \geq 900$   $P_1(t)$  затухает к значению 0,67 (рис. 4,в), а для  $\gamma = 0,025$  – к значению 0,33 уже на временах  $\omega t \geq 400$  (рис. 4,г). Для  $\gamma = 0,05$  (рис. 4,д)  $P_1(t)$  затухает к значению 0,6, а при значении  $\gamma = 0,1$   $P_1(t)$  выходит на значение 0,5 (рис. 4,е). Таким образом, динамика нестационарного состояния электрона в системе для  $g = 0,52$ ,  $v = 0,25$  отличается двумя тенденциями для населенности центров. Первая когда электрон с течением времени неравномерно распределен между центрами (частичная локализация) и при различных величинах параметра  $\gamma$  происходит переключение (рис. 4,в-д) и вторая когда вероятности обнаружения электрона на центрах с течением времени становятся равными.

На рис.5 рассмотрен случай  $g = 1$ ,  $v = 0,1$  ( $\gamma = 0,001; 0,0125; 0,025; 0,1$ ), когда отношение  $g/v = 10$ . Это случай сильного электрон-колебательного взаимодействия. Адиабатический потенциал имеет выраженный максимум при  $q = 0$  и два минимума ( $q_{\pm} \approx \pm 1$ ;  $E_{max} - E_{min} \approx 0,3$ ). В этом случае в отсутствие диссипации вероятность обнаружения электрона на первом центре меняется в интервале от 1 до 0,8. Учет диссипации выявляет два режима переноса электрона, первоначально локализованного на первом центре, при которых электрон с вероятностью 0,9 с течением времени локализуется на первом центре при  $\gamma = 0,025; 0,1$ . Тогда как для  $\gamma = 0,0125$  электрон с течением времени локализуется на втором центре с примерно такой же высокой вероятностью. В исследуемой системе в случае, когда  $g/v \gg 1$ , реализуются режимы практически полной локализации электрона на каком-то из центров.

Таким образом, локализация электрона в системе существенно зависит от параметра  $\gamma$ , изменение которого сопровождается переключением режимов локализации (делокализации), что имеет несомненный интерес для практического использования таких систем в молекулярной электронике.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Molecular Electronic Devices / eds. Carter F.L. et al. Amsterdam, Elsevier, 1988.
2. Симон Ж., Андре Ж.-Ж. Молекулярные полупроводники. М.: Мир, 1988. 344 с.
3. Kenkre V., Wu H. Time evolution of the nonlinear quantum dimer // Phys. Rev. B, 1989. V.39. N.10. P. 6907–6913.
4. Rice M.J. Towards the experimental determination of the fundamental microscopic parameters of organic ion-radical compounds // Solid State Com., 1979. V.31. N.2. P. 93–98.
5. Choukroun Robert and Lorber Christian. Adventures in Vanadocene Chemistry // Eur. J.Inorg.Chem., 2005. V.23. P. 4683–4692.
6. Берсукер И.Б. Эффект Яна-Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии. М.: Наука, 1987. 344 с.
7. Алёшин А.Н. Квазиодномерный транспорт в проводящих полимерных нанопроводах // ФТТ. 2007. Т.49. Вып.11. С. 1921–1941.

8. *Nitzan A. and Silbey R.* Relaxation in a simple quantum system // *J. Chem. Phys.*, 1974. V. 60. N.10. P. 4070–4075.
9. *Arnold G., Holstein T.* High order effects in hopping type transport of small polarons // *Annals of Phys.*, 1981. V.132. P. 163–211.
10. *Бидерман В.Л.* Теория механических колебаний. М.: Высшая школа, 1980. 408 с.
11. *Steffen Thomas and Tanimura Yoshitaka.* Two-Dimensional Spectroscopy for Harmonic Vibrational Modes with Nonlinear System-Bath Interactions // *J. Phys. Soc. of Japan*, 2000. V.69. N.9. P. 3115–3132.

*Поступила 16.06.08*

### **Summary**

The phenomena of the electron's localization and delocalization in the dimer's nanocluster, were investigated by the quantum-mechanical methods. The influence of the vibrational bath on electron transfer process was taken into account. The offered theoretical model can be applied for the description of the kinetic properties of the metalorganic nanodimers. The regimes of the localization and delocalization processes of the electron, and also conditions of the switching between them were revealed theoretically.

---