

ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОНА В МОЛЕКУЛЯРНОМ КОМПЛЕКСЕ ТИПА ДОНОР-ПОЛИМЕР-АКЦЕПТОР

*Институт прикладной физики АН Республики Молдова,
ул. Академическая, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, oialt@mail.ru*

Комплексы с переносом заряда являются основой материалов сенсорной электроники [1, 2]. В системах такого типа транспортные свойства сильно зависят от изменений структуры. Электронный перенос в супрамолекулярном комплексе Д-π-А осуществляется от донора Д через проводящий π-сопряженный полимер к акцептору электронов А.

Скорость переноса электрона в протяженных системах существенно зависит от конформационного состояния полимерной цепи. Такого рода зависимость обусловлена созданием стерических условий для туннелирования электрона.

Теоретически исследован процесс переноса электрона в молекулярном комплексе Д-π-А в рамках одномерной модели. Медиатором между донорной и акцепторными группами выбрана углеродная цепочка с сопряженными связями. Из анализа устойчивости однородной углеродной цепочки с сопряженными связями следует, что устойчиво деформированное состояние с чередующимися длинными и короткими химическими связями между атомами углерода. Основное состояние в однородной системе вырождено, чем и объясняется неустойчивость системы по отношению к деформациям, снимающим это вырождение по энергии. Такого рода неустойчивость (неустойчивость по Пайерлсу) является важным проявлением эффекта Яна-Теллера для квазиодномерных молекулярных структур. Результатом такой деформации может стать переход цепочки с двойными связями в новое конформационное состояние (димеризованное) с чередующимися одинарными (длинными) и тройными (короткими) химическими связями между атомами углерода.

По этой причине углеродная цепочка, как основная часть молекулярного комплекса, может быть рассмотрена в двух своих мезомерных конформациях:



В первом случае, представленном на рис. 1, атомы углерода расположены эквидистантно и имеется коллективизированная электронная плотность (π-сопряжение), характерная для цепочки алленового типа.

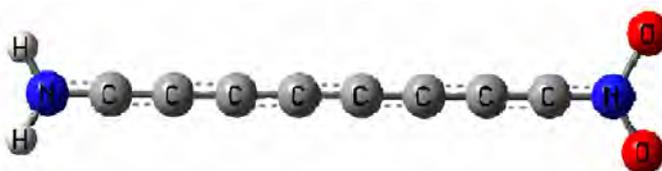


Рис. 1. Углеродная однородная π-сопряженная цепь с донорной группой NH_2 и акцепторной группой NO_2

Во втором случае, представленном на рис.2, имеет место альтернирование, то есть при этом димеризация в цепи проявлена так, что π-сопряжение для всей цепи отсутствует (цепочка ацетиленового типа). Кроме акустических фононов в такой системе появляются оптические фононы.

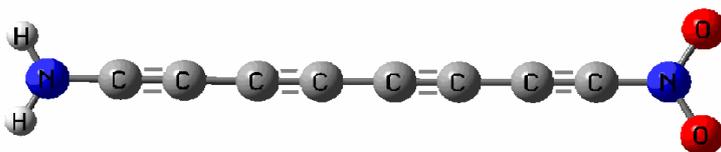


Рис. 2. Углеродная димеризованная цепь с донорной группой NH_2 и акцепторной группой NO_2

Модельный гамильтониан системы выбран в виде

$$\hat{H} = \sum_n \left[\varepsilon_0 B_n^+ B_n - t_{n+1,n} B_{n+1}^+ B_n \right] + \frac{1}{2} \sum_n \left[\frac{1}{M} p_n^2 + \kappa (u_{n+1} - u_n)^2 \right] + V \sum_n B_n^+ B_n (u_{n+1} - u_{n-1}). \quad (3)$$

Здесь B_n^+ , B_n – операторы рождения и уничтожения электрона на n -м узле углеродной цепи; u_n, p_n – канонически сопряженные координата и импульс колебательной моды на n -м узле углеродной цепи; $\varepsilon_0, t_{n+1,n}, V$ – энергия электрона на n -м узле углеродной цепи, энергия резонансного взаимодействия, константа электрон-колебательного взаимодействия на n -м узле углеродной цепи соответственно. Величина $t_{n+1,n} = t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n)$ для случая недимеризованной цепи не зависит от колебательных координат и равна t_0 .

Используем Ansatz-функцию типа Давыдовского солитона [3]:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n A_n(t) B_n^+ \exp \sigma(t) |0\rangle, \quad (4)$$

где

$$\sigma(t) = \frac{-i}{\hbar} \sum_n [\beta_n(t) p_n - \pi_n(t) u_n]$$

и $A_n(t), \beta_n(t), \pi_n(t)$ – функции, которые требуется определить.

Далее из функции Гамильтона получаются уравнения движения в виде системы зацепляющихся дифференциальных уравнений, относительно зависящих от времени величин $A_n(t), \beta_n(t), \pi_n(t)$.

Величина $|A_n(t)|^2$ характеризует вероятность обнаружения электрона на n -м узле углеродной цепи. В формуле (4) колебательная подсистема представлена в когерентном состоянии, которому соответствует волновой пакет как в координатном, так и в импульсном пространстве. Величины $\beta_n(t), \pi_n(t)$ соответствуют средним значениям колебательной координаты и импульса в состоянии, описываемом выражением (4).

Функция Гамильтона имеет следующий вид:

$$H = \langle \psi(t) | \hat{H} | \psi(t) \rangle = \sum_n A_n^* \left\{ (\varepsilon_0 + W) A_n - t_{n+1,n} A_{n+1} + V A_n (\beta_{n+1} - \beta_{n-1}) \right\}, \quad (5)$$

здесь $W = \frac{1}{2} \sum_n \left[\frac{1}{M} \pi_n^2 + \kappa (\beta_n - \beta_{n-1})^2 \right]$ – полная энергия деформации цепи.

В результате квантовые уравнения движения Гамильтона имеют вид

$$i\hbar \frac{\partial A_n}{\partial t} = [A_n (\varepsilon_0 + W + V(\beta_{n+1} - \beta_{n-1})) - t_0 A_{n+1} - \alpha(\beta_{n+1} - \beta_n) A_{n+1}];$$

$$M \frac{\partial^2 \beta_n}{\partial t^2} + \kappa (2\beta_n - \beta_{n+1} - \beta_{n-1}) = V (|A_{n+1}|^2 - |A_{n-1}|^2); \quad (6)$$

$$\pi_n(t) = M \frac{\partial \beta_n}{\partial t}.$$

Из условия нормировки волновой функции следует соотношение

$$\sum_n |A_n(t)|^2 = 1.$$

Условие неподвижности центра масс цепи приводит соответственно к соотношению

$$M \sum_n \beta_n(t) = 0.$$

Важно отметить, что для недимеризованной цепи последнее слагаемое в первом уравнении системы (6) отсутствует, а также, что система дифференциальных уравнений (6) – существенно нелинейная система.

Для данной модельной системы в двух ее конформациях (однородный и димеризованный случаи), представленных на рис. 1 и 2, методом MNDO оценена разность полных энергий системы

для различных значений числа звеньев ($n = 4, 8, 16, 32, \dots$) в одной и другой конформациях. Из полученных данных следует, что в димеризованном случае полная энергия системы выше, чем в однородном, и с увеличением числа n разность энергий существенно уменьшается, стремясь при этом к насыщению [4, 5].

На основе уравнений (6) проанализирована временная зависимость вероятности обнаружения электрона на каждом последующем узле $|A_n(t)|^2$, первоначально локализованного на первом узле (донорная группа). Деформация цепочки, являющаяся следствием эффекта Яна-Теллера в системе приводит к понижению симметрии (димеризации) цепи и появлению новой колебательной частоты, которая соответствует локальным колебаниям тройной связи. Эти колебания способствуют локализации электрона на каждом узле (поляронный эффект), тем самым уменьшая полную делокализацию в системе, имеющую место в первом случае, когда имеется коллективный колебательный пакет (когерентное состояние). Вследствие чего во втором случае вероятность обнаружения электрона на акцепторе уменьшается.

Таким образом, в первом случае электрон полностью делокализован по одномерной цепи и электронный перенос идет по солитонному типу. Углеродные цепи такого типа являются хорошей транспортной средой. В димеризованном случае при том же значении константы электрон-колебательного взаимодействия V имеет место лишь частичная делокализация электрона, что существенно ухудшает транспортные свойства системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александрова Е.Л. Светочувствительные полимерные полупроводники // ФТП. 2004. Т. 38. С. 1153.
2. Юрре Т.А., Рудая Л.И., Климова Н.В., Шаманин В.В. Органические материалы для фотовольтаических и светоизлучающих устройств // ФТП. 2003. Т. 37. С. 835.
3. Давыдов А.С. Солитоны в квазиодномерных молекулярных структурах // УФН, 1982. Т. 138. С. 603.
4. Ялтыченко О.В., Канаровский Е.Ю. Моделирование переноса заряда в молекулярном комплексе донор полимер-акцептор. // Тезисы V Международной конференции «Математическое моделирование в образовании, науке и производстве». Тирасполь, 3-6 июня, 2007. С.122.
5. Ялтыченко О.В., Канаровский Е.Ю. Перенос электрона в сенсорах с молекулярным комплексом типа донор-полимер-акцептор // Тезисы 3-й Международной конференции «Сенсорная электроника и микросистемные технологии». Одесса, 2-6 июня, 2008. С.180.

Поступила 16.06.08

Summary

The electron transfer in the donor-polymer-acceptor molecular complex was investigated. As a polymer the carbon chain with various number of atoms, which has two possible conformations (homogeneous and dimerized), was taken. The theoretical model, which described such systems, was proposed and the probability of detection of the electron on the end of chain, which originally is localized on the first atom, was theoretically investigated. Two types of electron transfer were revealed.