

ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-02-04U

І.В.Стасюк, Р.Я.Стеців, Р.Я.Юречко,* Ю.В.Сизоненко

ДИНАМІКА ПЕРЕНОСУ ЗАРЯДУ ВЗДОВЖ ВОДНЕВОГО
ЗВ'ЯЗКУ

*Державний університет "Львівська політехніка"

УДК: 539.21

PACS: 72.60.+g; 36.40.c

Динаміка переносу заряду вздовж водневого зв'язку

І.В.Стасюк, Р.Я.Стеців, Р.Я.Юречко, Ю.В.Сизоненко

Анотація. Запропонована псевдоспін-електронна модель для опису скорельованого протон-електронного переносу заряду на комплексі з водневим зв'язком. Отримано енергетичний спектр моделі. Побудовано фазову діаграму основного стану. Розраховано частотну залежність дійсної частини динамічної провідності. Досліджена часова еволюція протонного і електронного транспорту вздовж водневого зв'язку. Розв'язані рівняння руху для компонент матриці густини, отримана часова залежність середньої заселеності протонних позицій і електронних станів. Встановлені умови, при яких рух протонів і електронів є скорельований.

Dynamics of charge transfer along hydrogen bond

I.V.Stasyuk, R.Ya.Stetciv, R.Ya.Yurechko, Yu.V. Sizonenko

Abstract. The pseudospin-electron model is formulated for the description of the correlated proton-electron charge transfer in the complex with hydrogen bonds. The energy spectrum of the model is obtained. The ground state diagram is built. The frequency dependence of the real part of conductivity is calculated.

The time evolution of the proton and electron transfer along the hydrogen bond is studied. The time dependences of the mean occupancies of proton positions and electron states are obtained by solving the equations of motion for the density matrix components. The conditions, at which the motion of the proton and electron charges are mutually correlated, are considered.

1. Вступ

В зв'язку з проблемою переносу заряду у водневозв'язаних молекулярних та кристалічних системах актуальним є питання дослідження мікроскопічних механізмів такого транспорту та розробки відповідних моделей. В першу чергу це явище пов'язують з переміщенням протонів дифузійного чи динамічного типу. Оскільки протони перебувають на водневих зв'язках, то їх перенос зумовлюється як переміщенням вздовж зв'язків (тунелювання між рівноважними позиціями у дволямному потенціалі), так і перескоками між зв'язками (що часто пов'язане з реорієнтаціями іонних груп). Такі уявлення, що складають т.зв. механізм Гроттхуса, були покладені в основу недавно сформульованої орієнтаційно-тунельної моделі протонного переносу ([1], див. [2]).

З другого боку, ряд експериментальних фактів [3–7] та квантово-хімічних розрахунків [8,9] вказують на наявність значної кореляції між переміщенням протонів і перебудовою електронних станів та зміною їх заповнення. Роль протонної підсистеми виявилась, наприклад, суттєвою при формуванні зарядовпорядкованих електронних станів у системах з перехідними металами, де елементами структури є водневі зв'язки [4]. В системах BSP і DNP виявлено зміни в оптичних спектрах, що формуються електронними переходами, при зміні характеру локалізації протонів на водневих зв'язках [5–7]. Нагромаджений матеріал дає можливість зробити висновок про наявність помітної протон-електронної кореляції, що проявляється у певних випадках у вигляді кооперативного протон-електронного трансферу (ПЕТ) [4,6]. Зрештою, вплив протонної локалізації на розподіл електронної густини і електронні стани видно і з результатів квантовохімічних розрахунків (наприклад, [8], де розглядалася проста квантовохімічна модель).

Для опису протон-електронної взаємодії в [10] була запропонована проста модель, у якій протонні стани (локалізація) на зв'язках описувалась за допомогою псевдоспінових операторів. В ній, однак, не була врахована динамічна частина згаданої взаємодії, пов'язана з кореляцією між перескоками протонів і переносом електронів. Цей зв'язок, як вказують результати проведених недавно розрахунків [11,12], є суттєвим, зокрема, при описі кінетики дефектів (іонних та орієнтаційних) у сітці водневих зв'язків.

Метою даної роботи є аналіз мікроскопічних причин, які можуть приводити до кореляції між динамікою протонів та трансфером електронів. Розгляд проводиться на основі адіабатичного на-

ближення на прикладі задачі про один водневий зв'язок.

Результатом є формулювання псевдоспін-електронної моделі, що узагальнює підхід, використаний в [10]. Досліджено основний стан запропонованої моделі в залежності від співвідношення між константами протон-електронної взаємодії g , електронного переносу t і параметра тунелювання Ω .

Для дослідження динаміки моделі проведено розрахунки комплексної динамічної провідності, аналізується, зокрема, частотна дисперсія її дійсної частини.

Досліджено часову еволюцію протонного і електронного транспорту вздовж зв'язку. Зокрема, розв'язані рівняння руху для компонент матриці густини, визначено часову залежність середньої заселеності протонних позицій та електронних станів. Встановлено умови, при яких рух протонів і електронів є скорельований.

2. Гамільтоніан лінійного комплексу з водневим зв'язком

Задача про електронні і коливні стани комплексу А-Н-А' з водневим зв'язком формулюється у вигляді рівняння Шредінгера $\hat{H}\Psi = \varepsilon\Psi$, де

$$H = K_R + K_r + U(R) + W(R, r) \quad (1)$$

де K_R і K_r - кінетичні енергії ядер і електронів; $U(R)$ - потенціальна енергія ядер; $W(R, r)$ - енергія електронної підсистеми в полі ядер з врахуванням взаємодії між електронами.

При застосуванні адіабатичного наближення

$$\Psi(R, r) = \phi(R) \cdot \psi_R(r) \quad (2)$$

електронна задача має вигляд:

$$[K_r + W(R, r)] \psi_{Rj}(r) = \lambda_j(r) \psi_{Rj}(r), \quad (3)$$

і при цьому ядерна задача:

$$[K_R + U(R) + \lambda_j(R)] \phi_{nj}(R) = \varepsilon_{nj} \phi_{nj}(R), \quad (4)$$

j - квантові числа електронної задачі (нумерують листи адіабатичних потенціалів); n - квантові числа коливної задачі.

Гамільтоніан електрон-ядерної системи у наближенні (2) має вигляд:

$$\hat{H} = \sum_{nj} \varepsilon_{nj} |\phi_{nj}(R) \psi_{Rj}(r)\rangle \langle \phi_{nj}(R') \psi_{R'j}(r')| \quad (5)$$

Для адіабатичного потенціалу $\lambda_j(R)$ з подвійною ямою

$$\begin{aligned}\phi_{sj}(R) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{\alpha j}(R) + \phi_{\beta j}(R)] \\ \phi_{aj}(R) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{\alpha j}(R) - \phi_{\beta j}(R)],\end{aligned}\quad (6)$$

де $\phi_{\alpha,\beta}(R)$ – функції локалізовані в мінімумах потенціалу.

Введемо псевдоспінове представлення

$$\begin{aligned}|\phi_{\alpha j}(R)\rangle \langle \phi_{\alpha j}(R')| &\rightarrow \frac{1}{2} + S^z \\ |\phi_{\beta j}(R)\rangle \langle \phi_{\beta j}(R')| &\rightarrow \frac{1}{2} - S^z \\ |\phi_{\alpha j}(R)\rangle \langle \phi_{\beta j}(R')| &\rightarrow S^+ \\ |\phi_{\beta j}(R)\rangle \langle \phi_{\alpha j}(R')| &\rightarrow S^-\end{aligned}\quad (7)$$

Електронна частина гамільтоніана (5) представляється через оператори Хаббарда

$$\begin{aligned}|\psi_{R_{\alpha j}}\rangle \langle \psi_{R_{\alpha j}}| &= X_{\alpha\alpha}^{jj} \\ |\psi_{R_{\alpha j}}\rangle \langle \psi_{R_{\beta j}}| &= X_{\alpha\beta}^{jj},\end{aligned}\quad (8)$$

і т.п.

Оператор $X_{\alpha\beta}^{jj'}$ переводить зі стану j' електронної системи при локалізації протона в ямі β у стан j при локалізації протона в ямі α .

Повний гамільтоніан (5) матиме вигляд:

$$\begin{aligned}\hat{H}_{eff} &= \sum_j \frac{\varepsilon_{sj} + \varepsilon_{aj}}{2} \left[\left(\frac{1}{2} + S^z \right) X_{\alpha\alpha}^{jj} + \left(\frac{1}{2} - S^z \right) X_{\beta\beta}^{jj} \right] + \\ &+ \sum_j \frac{\varepsilon_{sj} - \varepsilon_{aj}}{2} \left[S^+ X_{\alpha\beta}^{jj} + S^- X_{\beta\alpha}^{jj} \right]\end{aligned}\quad (9)$$

тут

$$\varepsilon_{sj} = \lambda_j + \delta_j - \frac{1}{2}\Omega_j;$$

$$\varepsilon_{aj} = \lambda_j + \delta_j + \frac{1}{2}\Omega_j;$$

$$\lambda_j \equiv \lambda_j(R_\alpha) = \lambda_j(R_\beta);$$

δ_j - зсув, пов'язаний з енергією нульових коливань; Ω_j - тунельне розщеплення.

В описаному вище представленні оператори фізичних величин запишуться наступним чином:
електронний оператор

$$\hat{A}_{el} = \sum_{jj'} \left[\langle \alpha j | \hat{A} | \alpha j' \rangle \left(\frac{1}{2} + S^z \right) X_{\alpha\alpha}^{jj'} + \langle \beta j | \hat{A} | \beta j' \rangle \left(\frac{1}{2} - S^z \right) X_{\beta\beta}^{jj'} \right] \quad (10)$$

іонний оператор

$$\begin{aligned}\hat{A}_{ion} &= \sum_j \left[\langle \alpha | \hat{A} | \alpha \rangle_j \left(\frac{1}{2} + S^z \right) X_{\alpha\alpha}^{jj} + \langle \beta | \hat{A} | \beta \rangle_j \left(\frac{1}{2} - S^z \right) X_{\beta\beta}^{jj} + \right. \\ &\left. + \langle \alpha | \hat{A} | \beta \rangle_j S^+ X_{\alpha\beta}^{jj} + \langle \beta | \hat{A} | \alpha \rangle_j S^- X_{\beta\alpha}^{jj} \right]\end{aligned}\quad (11)$$

При $\langle \alpha | A | \alpha \rangle_j = A_\alpha$; $\langle \beta | A | \beta \rangle_j = A_\beta$; $\langle \alpha | A | \beta \rangle_j = 0$.

$$\hat{A}_{ion} = \frac{1}{2} (A_\alpha + A_\beta) + (A_\alpha - A_\beta) S^z \quad (12)$$

3. Псевдоспін-електронна модель протон-електронного переносу для комплексу з водневим зв'язком

Застосуємо підхід, викладений в п.2 до спрощеного випадку, коли враховуються тільки дві електронні орбіталі на кінцях водневозв'язаного комплексу А-Н-А'; включається в розгляд ефективний електронний перенос між ними

$$t \sum_{\sigma} (a_{1\sigma}^+ a_{2\sigma} + a_{2\sigma}^+ a_{1\sigma}) \quad (13)$$

де $\sigma = \uparrow, \downarrow$, - спін електрона,

та зсув їх енергетичних рівнів внаслідок переміщення протона

$$(\varepsilon + \Delta) \sum_{\sigma} n_{1\sigma} + (\varepsilon - \Delta) \sum_{\sigma} n_{2\sigma} \quad (14)$$

Це приводить до появи адіабатичного потенціалу (що формується найнижчим електронним термом)

$$V(\Delta) = \varepsilon - \sqrt{t^2 + \Delta^2} + \frac{1}{2} K \Delta^2, \quad (15)$$

останній член в (15) описує пружну енергію.

З врахуванням тунелювання між рівноважними станами протона у полі $V(\Delta)$ ефективний гамільтоніан, аналогічний до (5), має вигляд:

$$\hat{H} = \frac{1}{2} (\varepsilon - \Delta_t) \sum_{\sigma} \left\{ n_{1\sigma} + n_{2\sigma} - \frac{t}{\Delta_t} (a_{1\sigma}^+ a_{2\sigma} + a_{2\sigma}^+ a_{1\sigma}) \right\} + (\varepsilon - \Delta_t) \frac{\Delta_0}{\Delta_t} \sum_{\sigma} (n_{2\sigma} - n_{1\sigma}) S^Z - \quad (16)$$

$$-\Omega \left[\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \frac{\Delta_0}{\Delta_t} \right) a_{1\sigma}^+ a_{2\sigma} + \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \frac{\Delta_0}{\Delta_t} \right) a_{2\sigma}^+ a_{1\sigma} - \frac{t}{2\Delta_t} (n_{1\sigma} + n_{2\sigma}) \right] S^+ -$$

$$-\Omega \left[\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \frac{\Delta_0}{\Delta_t} \right) a_{1\sigma}^+ a_{2\sigma} + \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \frac{\Delta_0}{\Delta_t} \right) a_{2\sigma}^+ a_{1\sigma} - \frac{t}{2\Delta_t} (n_{1\sigma} + n_{2\sigma}) \right] S^-,$$

тут $\Delta_t = \sqrt{t^2 + \Delta_0^2}$, Δ_0 визначається з мінімуму адиабатичного потенціала для протона:

$$\Delta_0^2 = \frac{1}{K^2} - t^2 \quad (17)$$

Гамільтоніан (17) описує тунельні перескоки протона на зв'язку, скорельовані з трансфером електронів з одного кінця комплексу на інший.

4. Спрощена псевдоспін-електронна модель

При $t \ll \Delta_0$ гамільтоніан (17) набуває вигляду

$$\hat{H} = \sum_{\sigma} (E_0 (n_{1\sigma} + n_{2\sigma}) + g S^z (n_{2\sigma} - n_{1\sigma}) - \Omega (a_{2\sigma}^+ a_{1\sigma} S^+ + a_{1\sigma}^+ a_{2\sigma} S^-)) \quad (18)$$

тут $E_0 = \frac{\varepsilon - \Delta_0}{2}$ - в подальшому може грати роль аналогічну до хімічного потенціалу, $E_0 = -\mu$; $g = \varepsilon - \Delta_0$ - має зміст константи електрон-протонного зв'язку.

Другий член в (18) описує зсув електронних рівнів на кінцях водневого зв'язку при переміщенні протона (рис.1); третій член характеризує перескок електронів, пов'язаний з тунелюванням протона (рис.2).

Модель типу (18) при $\Omega = 0$ запроваджувалася вже раніше [10] при описі кристалів $[M(\text{H}_2\text{DAG})(\text{HDAG})]\text{TCNQ}$, $M=\text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$, що мають ланцюговоподібні підгратки іонів металу з'єднані водневими зв'язками; тунелювання протонів не враховувалося. Подібна до (18) модель, однак без врахування корельованого з електронами тунелювання протонів (останній доданок в (18)), використовується при

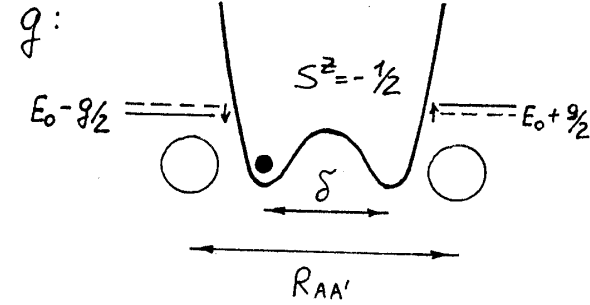


Рис. 1. Зсув електронних рівнів внаслідок переміщення протона.

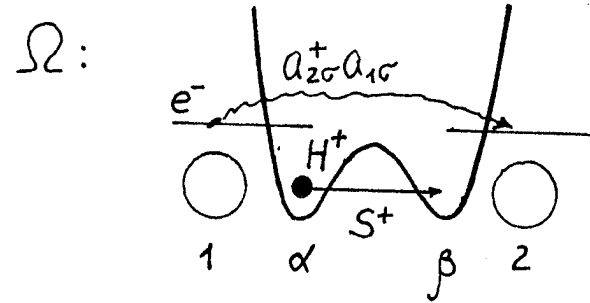


Рис. 2. Тунелювання протона, корельоване з перескоком електрона.

описі локально ангармонічних явищ у високотемпературних надпровідниках, де член $gS^z \sum_{\sigma} n_{i\sigma}$ характеризує взаємодію електронів провідності з підсистемою т.зв. апексних іонів кисню, що можуть мати два положення рівноваги [13].

5. Динамічна провідність водневого зв'язку

Коефіцієнт динамічної провідності системи згідно з формулою Кубо [14] записуємо у формі:

$$\sigma(\omega) = \int_0^{\infty} dt \int_0^{\beta} d\lambda \langle \hat{J}(t - i\hbar\lambda) \hat{J}(0) \rangle dt d\lambda \quad (19)$$

де $\hat{J}(t)$ – оператор густини струму,

$$\hat{J}(t) = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\mu}] \quad (20)$$

$\hat{\mu}$ – оператор дипольного моменту системи,

$$\hat{\mu} = p \sum_{\sigma} (n_{1\sigma} - n_{2\sigma}) + qS^z, \quad (21)$$

що включає електронну і псевдоспінову (іонну) складові.

На базисі власних станів $H_{eff} |r\rangle = E_r |r\rangle$ Гамільтоніана H_{eff} формула (19) може бути приведена до вигляду

$$\begin{aligned} \sigma(\omega) &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_{rp} (E_r - E_p) |\mu_{rp}|^2 \frac{e^{-\beta E_p} - e^{-\beta E_r}}{Z} \times \\ &\times \left[\pi \delta \left(\omega - \frac{E_r - E_p}{\hbar} \right) - iP \frac{1}{\omega - \frac{E_r - E_p}{\hbar}} \right] \quad (22) \\ Z &= \sum_a e^{-\beta E_a} \end{aligned}$$

6. Часова еволюція протонного і електронного транспорту

Зміну з часом середньої заселеності протонних позицій або середнього значення псевдоспіна $\langle S^z \rangle$ і електронних станів $\langle n_1 \rangle$, $\langle n_2 \rangle$ можна

отримати наступним чином:

$$\langle \hat{A}(t) \rangle = Sp(\hat{A}\hat{\rho}) = \sum_{rp} A_{rp} \tilde{\rho}_{pr}(t) \quad (23)$$

де $\tilde{\rho}_{pr}(t)$ - залежна від часу матриця густини, $\hat{A} \rightarrow n_1, n_2, S^z$.

$$\tilde{\rho}_{pr}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}(\lambda_p - \lambda_r)t} \tilde{\rho}_{pr}(0) \quad (24)$$

$$\tilde{\rho}_{pr}(0) = \left(\hat{U}^{-1} \rho \hat{U} \right)_{pr};$$

тут ρ - матриця густини для вихідного стану (при $t = 0$) в представленні $|n_{1\uparrow}, n_{1\downarrow}, n_{2\uparrow}, n_{2\downarrow}, S^z\rangle$;

\hat{U} – унітарне перетворення до базису $|r\rangle$ власних станів гамільтоніану водневого зв'язку (17).

7. Числові значення параметрів моделі

Числові значення параметрів моделі були встановлені з використанням експериментальних даних, а також на основі прямих квантово-хімічних розрахунків, виконаних нами і іншими авторами. Зокрема, параметр електронного переносу t визначається рядом факторів. При збільшенні довжини водневого зв'язку R_{00} параметр t зменшується. Залежить величина t і від того, між якими орбіталями відбувається перенос електрона. Якщо це (p_{σ}, p_{σ}) , тобто p -орбіталі паралельні до водневого зв'язку, то інтеграл переносу t в 5-7 раз більший, ніж для випадку орбіталей, перпендикулярних до зв'язку (p_{π}, p_{π}) . Таке співвідношення отримане нами на основі розрахунку інтегралів перекривання (p_{σ}, p_{σ}) і (p_{π}, p_{π}) між p -орбіталями атомів кисню на кінцях водневого зв'язку, і з врахуванням того, що параметр t в лінійному наближенні пропорційний до інтеграла перекривання. Для відстані $R_{00} = 2.40\text{\AA}$ нами отримано: $t = 0.7\text{eV}$, випадок σ -зв'язку; $t = 0.12\text{eV}$, випадок π - зв'язку.

Для визначення константи протон-електронної взаємодії g , на основі гамільтоніану спрощеної псевдоспін-електронної моделі (18) отримано вираз для різниці заселеностей орбіталей атомів, що формують водневий зв'язок (або зміни заселеності такої атомної орбіталі при переміщенні протона з одного рівноважного положення в друге):

$$\bar{n}_2 - \bar{n}_1 = \frac{g}{\sqrt{g^2 + 4t^2}} \text{th} \frac{\beta}{2} \sqrt{g^2 + 4t^2} \quad (25)$$

З іншого боку, ця різниця заселеностей отримана нами прямим квантовохімічним розрахунком кластера з водневим зв'язком [8] і становить $\Delta n = \bar{n}_2 - \bar{n}_1 = -0.13$; з використанням цього маємо, зокрема, при $t = 0.5\text{eV}$, $|g| \approx 0.14\text{eV}$; при $t = 0.05\text{eV}$, $|g| \approx 0.02\text{eV}$. Подібні розрахунки для фрагментів структури кристалів з водневими зв'язками типу KDP виконані в даній роботі (див. Додаток). Для різниці заселеностей іонів кисню, що формують водневий зв'язок отримано $\Delta n \approx -0.19\text{e}$. Слід відзначити, що заряди на киснях визначаються тим, у якому (ближньому чи дальньому) рівноважному положенні знаходиться протон; слабо залежать від поля кристалічного оточення і навіть від асиметрії водневого зв'язку (див. Додаток). На відміну від цього отримана зміна енергії кластера при зміщенні протона з одного рівноважного положення на зв'язку в інше, яка визначає енергію конфігурацій Слейтера-Такагі, суттєво залежить від поля кристалічного оточення для зв'язку, вздовж якого зміщується протон. Наведене в Додатку значення енергії для конфігурації з одним чи трьома протонами становить $w = 623\text{cm}^{-1}$, тоді як визначення такої енергії як різниці енергій кластерів H_nPO_4 з різним числом протонів в ближніх до даної групи PO_4 рівноважних положеннях дає значення $w = 54.2\text{cm}^{-1}$, що є на порядок менше від вивірених в літературі даних (див., наприклад [16,17]). Таким чином, енергії конфігурацій Слейтера-Такагі визначаються не лише числом протонів на кожній з груп PO_4 в кристалі типу KDP, як дотепер було прийнято вважати. Їх значення у значній мірі є результатом і сукупної дії оточення.

Зміну заселеності орбіталей атомів кисню, що формують водневий зв'язок, розраховано також іншими авторами (див., наприклад, [9]). Для випадку комплексу $(O_2H_3)^-$ для функцій p_σ отримано $\Delta n(p_\sigma) = -0.198$, що відповідає $g < 0$; для функцій p_π , $\Delta n(p_\pi) = 0.102$ ($g > 0$). Для комплексу $(O_2H_5)^+$: $\Delta n(p_\sigma) = -0.13$ ($g < 0$), $\Delta n(p_\pi) = 0.109$ ($g > 0$) [9].

З використанням гамільтоніану (18) нами отримано також вираз для висоти потенціального бар'єру для протона на зв'язку:

$$h = \sqrt{t^2 + \Delta_0^2} - t - \frac{1}{2}K\Delta_0^2 \quad (26)$$

З іншого боку висота потенціального бар'єру визначалася з прямих квантовохімічних розрахунків [8]. В результаті для параметра

$$\Delta_0 \text{ отримано: } \begin{aligned} \Delta_0 &\sim 0.01\dots 0.2\text{eV} && \text{(короткий зв'язок),} \\ \Delta_0 &\sim 1.0\dots 2.0\text{eV} && \text{(довгий зв'язок).} \end{aligned}$$

Для енергії тунельного розщеплення Ω розрахунок проведений в роботі [15] дає значення $\Omega = 0.01\dots 0.1\text{eV}$ в залежності від довжини

водневого зв'язку.

При значенні $\Omega = 0.01\text{eV}$ отримано задовільний кількісний опис цілої сукупності термодинамічних властивостей кристалів груп KDP і DKDP [16,17].

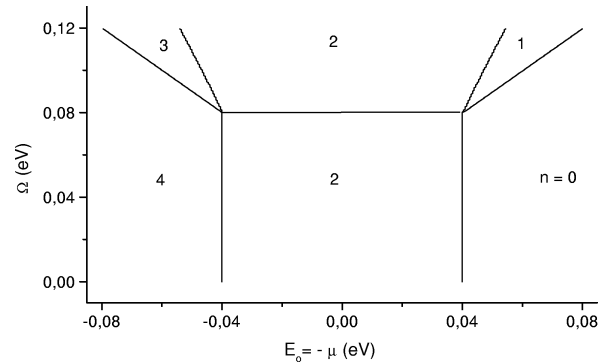
Електронна і протонна складові дипольного моменту системи з водневим зв'язком визначаються відповідно параметрами p і q , див. (21). $\mu_e \equiv p = \frac{1}{2}R_{00} \cdot e$, $R_{00} = 2.40\text{\AA}$,
 $\mu_H \equiv q = Z_H^{eff} \cdot \delta$, $Z_H^{eff} \approx 0.25\text{e}$, $\delta = 0.40\text{\AA}$.

8. Результати розрахунку динамічних властивостей водневого зв'язку

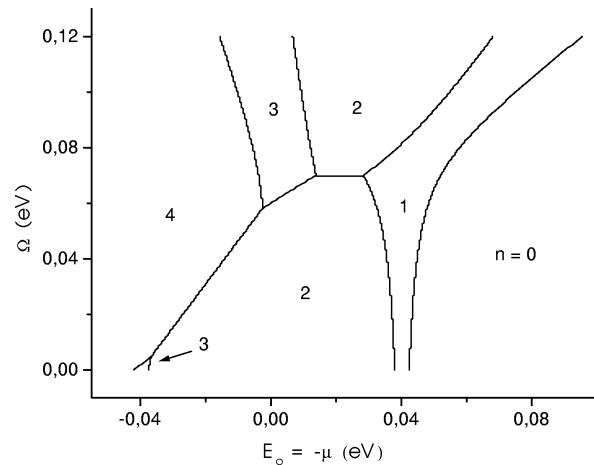
Діагоналізація гамільтоніана (17) проводилася з використанням його представлення у вигляді матриці на базисі $|n_{1\uparrow}n_{1\downarrow}n_{2\uparrow}n_{2\downarrow}; S^z\rangle$, що включає 32 стани. Секулярна задача 32-го порядку розщеплюється на ряд незалежних підзадач нижчого порядку, які визначаються числом електронів на зв'язку та сумарним спіном. Основний енергетичний стан моделі міняється в залежності від співвідношення між параметрами Ω , t , g чи Δ_0 і визначається також розташуванням хімічного потенціалу μ в умовах, коли існує термостат електронів, сформований оточенням, з яким комплекс є в рівновазі. Діаграми на Рис. 3 ілюструють перебудову основного стану при зміні константи тунелювання. Існують для певних μ критичні значення Ω , при яких міняється середнє число електронів на комплексі, що впливає на його зарядовий стан.

Дійсна частина провідності $\sigma(\omega)$, розрахована за формулою (22), має вигляд сукупності певного числа δ -піків, інтенсивності яких залежать від температури і середнього числа електронів на зв'язку, а позиції визначаються значенням параметрів g (або Δ_0), Ω , t . Результати розрахунку $\sigma(\omega)$ наведені на Рис. 4-6. Для випадку спрощеної псевдоспін-електронної моделі ($t = 0$) (18) на частотній залежності $Re\sigma(\omega)$ отримано два піки (максимуми) (див. Рис. 4). Один з них пов'язаний з протонним тунелюванням на зв'язку, значення іншого у значній мірі визначається константою g протон-електронного зв'язку. При включенні незалежного електронного переносу ($t \neq 0$) вони зміщуються в сторону вищих частот і в їх області маємо вже дві групи піків. Крім цього, при ($t \neq 0$) з'являються нові групи піків (максимумів).

Часову залежність середньої заселеності електронних станів $\langle n_1 \rangle$, $\langle n_2 \rangle$ і протонних позицій, або середнього значення псевдоспіна $\langle S^z \rangle$ отримано згідно співвідношень (23), (24). Як старто-



(a)



(b)

Рис. 3. Діаграма основного стану в $\Omega - E_0$ площині; $g = 0.08$; $\Delta_0 = 0.06$; $\Omega = 0.1$; (a) $t = 0$, (b) $t = 0.05$

ві (час $\tau = 0$) вибиралися стани з одним електроном на зв'язку $|3\rangle = |0100; 1/2\rangle$ і $|19\rangle = |0100; -1/2\rangle$. Коли параметр моделі t рівний нулю ($t = 0$) зміна з часом (τ) середньої заселеності електронного стану $\langle n_1 \rangle$ і середнього значення псевдоспіна $\langle S^z \rangle$ є синхронною і описується одною гармонікою (див. Рис. 7) $\hbar\omega_1 = \Delta E_1 = 0.2\text{eV}$ ($T_1 = 20.8 \cdot 10^{-15}\text{c}$). Отриманий відповідний пік динамічної провідності є показаний на рис. 4(a), $n = 1$.

При $t = 0.05$ з врахуванням переходів системи лише з основного стану у збуджені (їх є два) отримано, що транспорт заряду описується двома гармоніками: $\hbar\omega_1 = \Delta E_1 = 0.226\text{eV}$ ($T_1 = 18.2 \cdot 10^{-15}\text{c}$), $\hbar\omega_2 = \Delta E_2 = 0.035\text{eV}$ ($T_2 = 120 \cdot 10^{-15}\text{c}$) (див. Рис. 8). Як видно з Рис. 8, гармоніка ω_2 описує синхронний рух у фазі протона з електроном, тоді як з частотою ω_1 їх переміщення є в протифазі. На частотній залежності провідності маємо два піки на цих частотах (рис. 4(c), $n = 1$). Результати розрахунку при врахуванні всіх гармонік представлені на Рис. 9. Результати дослідження при інших значеннях параметрів моделі наведені на Рис. 10.

9. Висновки

Запропоновано псевдоспін-електронну модель для опису скорельованого протон-електронного переносу заряду в системах з водневими зв'язками.

Отримані два піки (максимуми) на частотній залежності дійсної частини провідності, що узгоджується з аналізом результатів дослідження часової динаміки. Один пік пов'язаний з протонним тунелюванням на зв'язку, другий частково визначається протон-електронною взаємодією. При включенні незалежного електронного переносу ($t \neq 0$) вони зміщуються в сторону вищих частот і в їх області маємо вже дві групи піків. Крім цього, при ($t \neq 0$) з'являються нові групи піків (максимумів).

Інтенсивності піків залежать від температури і від середнього числа електронів на водневому зв'язку, тоді як їх позиції визначаються константою протон-електронної взаємодії, а також величиною параметрів тунелювання і електронного переносу.

Отримані результати слід враховувати при інтерпретації експериментальних даних з частотної дисперсії динамічної провідності систем з водневими зв'язками.

Показано, що енергії конфігурацій Слейтера-Такагі в кристалах типу KDP залежать не лише від числа протонів на кожній з груп PO_4 , як дотепер було прийнято вважати. Вони визначаються енер-

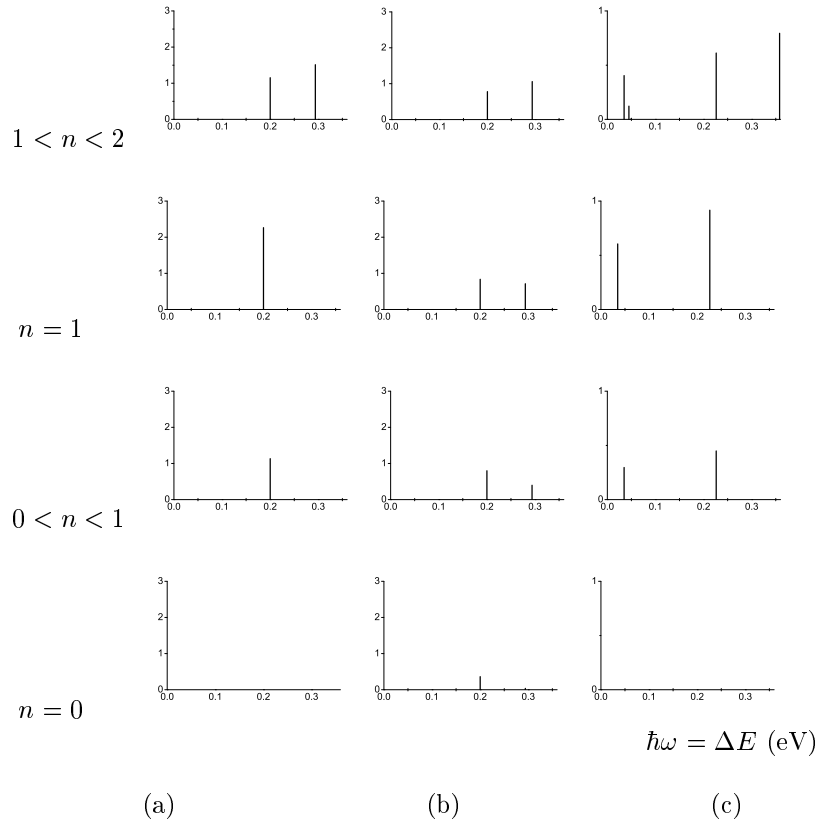


Рис. 4. Частотна залежність динамічної провідності; $g = 0.08$; $\Delta_0 = 0.06$; $\Omega = 0.1$; (a) $t = 0, T = 0\text{K}$; (b) $t = 0, T = 150\text{K}$; (c) $t = 0.05, T = 0\text{K}$.

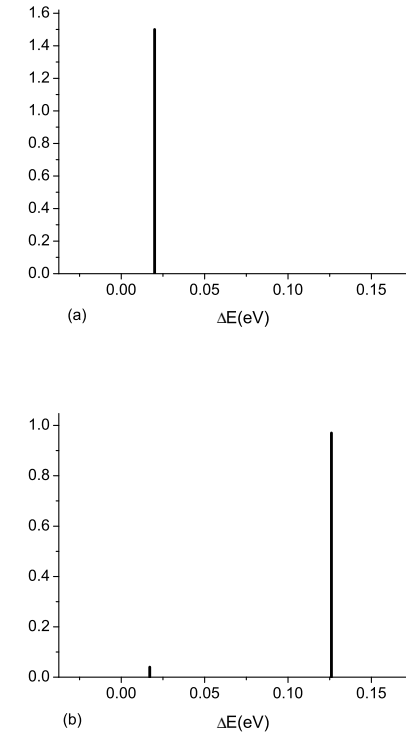


Рис. 5. Частотна залежність динамічної провідності; $g = 0.06$; $\Delta_0 = 0.013$; $\Omega = 0.01$

(a) $t = 0$; $\Delta E_1 = 0.02 \text{ eV}$

(b) $t = 0.05$; $\Delta E_1 = 0.017 \text{ eV}$; $\sigma_1 = 4 \cdot 10^{-2}$; $\frac{|\mu_1|^2}{|\mu_2|^2} = \frac{\sigma_1/\Delta E_1}{\sigma_2/\Delta E_2} = 0.3$
 $\Delta E_2 = 0.126 \text{ eV}$; $\sigma_2 = 0.97$;

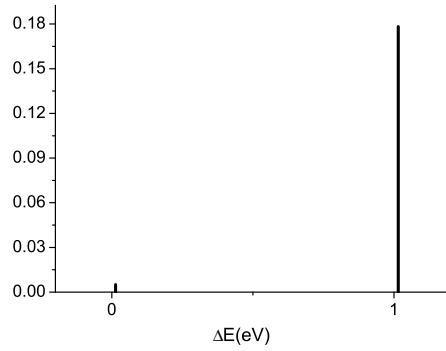
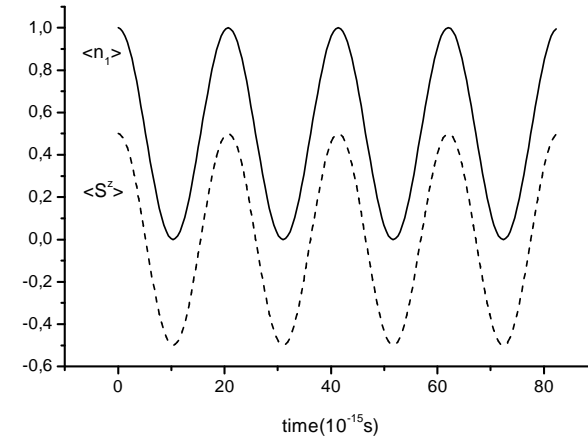
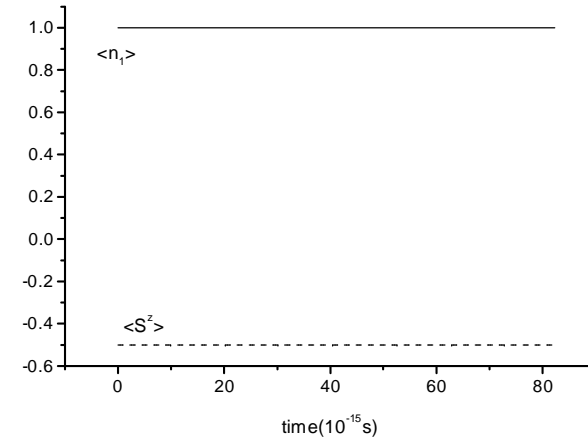


Рис. 6. Частотна залежність динамічної провідності; $g = -0.1$; $\Delta_0 = 2.0$; $\Omega = 0.01$;
 $t = 0.5$; $\Delta E_1 = 0.013 \text{ eV}$; $\sigma_1 = 4,16 \cdot 10^{-4}$; $\frac{|\mu_1|^2}{|\mu_2|^2} = \frac{\sigma_1/\Delta E_1}{\sigma_2/\Delta E_2} = 0.177$
 $\Delta E_2 = 1.015 \text{ eV}$; $\sigma_2 = 1,78 \cdot 10^{-1}$;

гіями переходів протонів з одного рівноважного положення на водневих зв'язках в інше і їх значення у значній мірі є результатом сукупної дії кристалічного оточення.

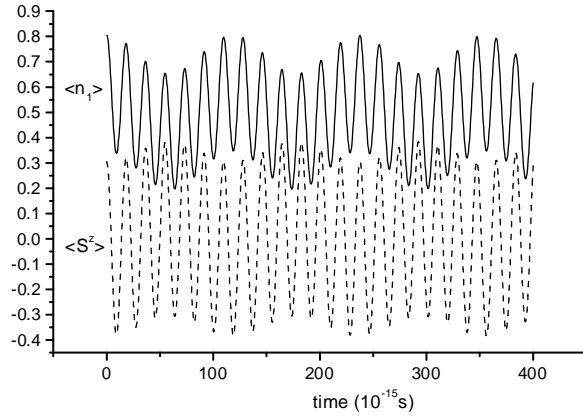


(a)

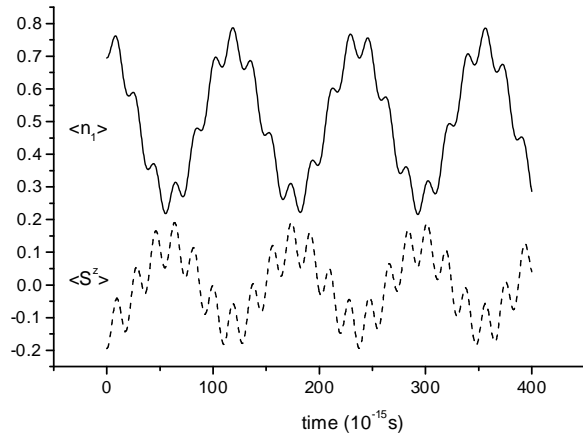


(b)

Рис. 7. Часова залежність середньої заселеності електронного стану $\langle n_1 \rangle$ і середнього значення псевдоспіна $\langle S^z \rangle$. Стартові стани (з одним електроном, $n=1$) (a) $|0100; 1/2\rangle$ (b) $|0100; -1/2\rangle$. $g = 0.08$; $\Delta_0 = 0.06$; $\Omega = 0.1$; $t = 0$

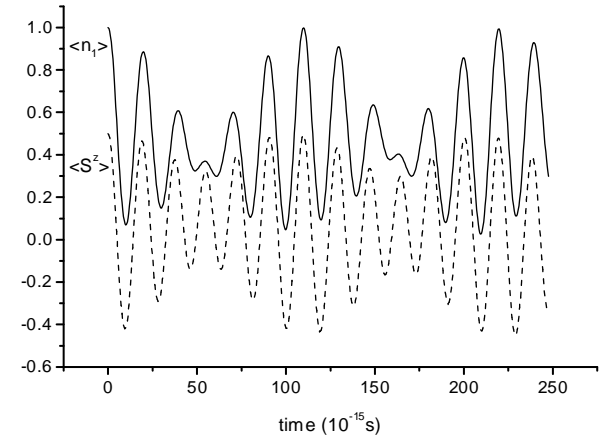


(a)

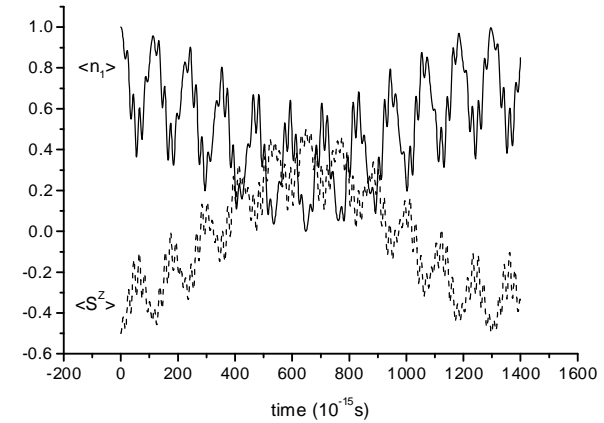


(b)

Рис. 8. Часова залежність середньої заселеності електронного стану $\langle n_1 \rangle$ і середнього значення псевдоспіна $\langle S^z \rangle$. Стартові стани (з одним електроном, $n=1$) (a) $|0100; 1/2\rangle$ (b) $|0100; -1/2\rangle$; $g = 0.08$; $\Delta_0 = 0.06$; $\Omega = 0.1$; $t = 0.05$. Враховані лише переходи з основного стану у збуджені (дві гармоніки). $\Delta E_1 = 0.226$ eV, $\Delta E_2 = 0.035$ eV, $T_1 = 18.2 \cdot 10^{-15}$ сек., $T_2 = 120 \cdot 10^{-15}$ сек.

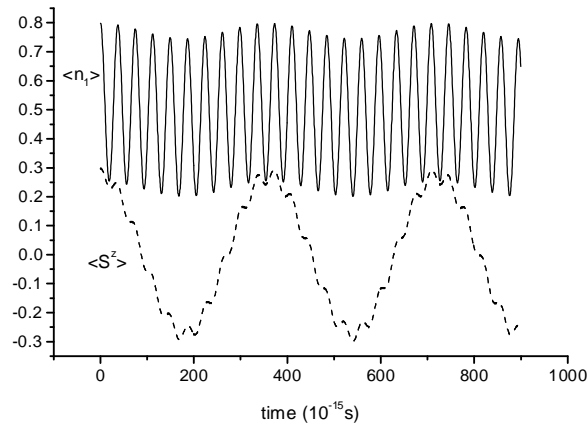


(a)

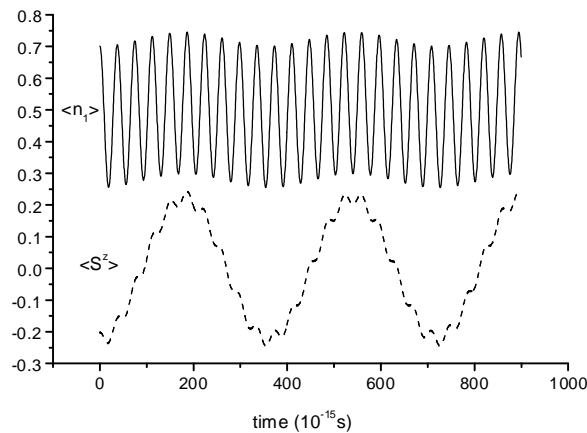


(b)

Рис. 9. Часова залежність середньої заселеності електронного стану $\langle n_1 \rangle$ і середнього значення псевдоспіна $\langle S^z \rangle$. Стартові стани (з одним електроном, $n=1$) (a) $|0100; 1/2\rangle$ (b) $|0100; -1/2\rangle$; $g = 0.08$; $\Delta_0 = 0.06$; $\Omega = 0.1$; $t = 0.05$. Враховані всі можливі переходи між енергетичними станами системи з одним електроном (чотири гармоніки).



(a)



(b)

Рис. 10. Часова залежність середньої заселеності електронного стану $\langle n_1 \rangle$ і середнього значення псевдоспіна $\langle S^z \rangle$. Стартові стани (з одним електроном, $n=1$) (a) $|0100; 1/2\rangle$ (b) $|0100; -1/2\rangle$; $g = -0.01$; $\Delta_0 = 1.0$; $\Omega = 0.01$; $t = 0.05$. Враховані лише переходи з основного стану у збуджені (дві гармоніки). $\Delta E_1 = 0.011$ eV, $\Delta E_2 = 0.110$ eV, $T_1 = 330 \cdot 10^{-15}$ сек., $T_2 = 33 \cdot 10^{-15}$ сек.

Література

1. Stasyuk I.V., Ivankiv O.L., Pavlenko N.I. Orientational-tunneling model of one-dimensional molecular systems with hydrogen bonds. // J. Phys. Studies. 1997. Vol. 1. P. 418.
2. Gaididei Y., Flytzanis N., Yanovitskii O. // Solid State Ionics, 1995, vol. 77, p. 20.
3. Okaniwa K., Okamoto H., Mitani T., Toriumi K. and Yamashita M. IR Study of the H-bond coupled with the mixed-valence state of halogen-bridged metal complexes. // J. Phys. Soc. Japan, 1991, vol. 60, No. 3, p. 997-1004.
4. Mitani T., Kitagawa H., Okamoto H., Nakasuji K., Toyota J., Yamashita M. A new molecular system cooperation of transition metal chain and CT stack via inter-molecular H-bonds. // Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1992, vol. 216, p. 73-77.
5. Takeda S., Chihara H., Inabe T., Mitani T. and Maruyama Y. NMR study of proton dynamics in the hydrogen bonds in the thermochromic crystals of N-salicylideneaniline derivatives. // Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1992, vol. 216, p. 235-240.
6. Nakasuji K., Sugiura K., Toyoda J., Morita Y., Okamoto H., Okaniwa K., Mitani T. Cooperative proton-electron transfer (PET) systems as new molecular systems. // Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1992, vol. 216, p. 213-216.
7. Inabe T., Okaniwa K., Okamoto H., Mitani T., Maruyama Y., Takeda S. Proton transfer in N-salicylideneanilines – effect of charge-transfer interaction. // Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1992, vol. 216, p. 229-234.
8. Stasyuk I.V., Sizonenko Yu.V., Stetsiv R.Ya. Electron states and adiabatic potential of the hydrogen bond. // J. Phys. Studies, 1998, vol. 2, No. 4, p. 463-475.
9. Hillenbrand E.A. and Scheiner S. Effects of molecular charge and methyl substitution on proton transfer between oxygen atoms. // J. Amer. Chem. Soc., 1984, vol. 106, No. 21, p. 6266-6273.
10. Matsushita E. Model of electron-proton correlation in quasi-one-dimensional halogen-bridged mixed-valence complexes: Role of proton motion. // Phys. Rev. B. - 1995. - 51, 24. - P. 17332-17337.
11. Mittal R. and Howard I.A. Orientational defects on a hydrogen-bonded chain. // Phys. Rev. B, 1996, vol. 53, No. 21, p. 14171-14178.
12. Howard I.A. and Mittal R. Ionic defects on a hydrogen-bonded chain. // Phys. Rev. B, 1998, vol. 57, No. 1, p. 45-48.
13. Müller K.A. On the oxygen isotope effect and apex anharmonicity

- in high- T_c cuprates. // Z. Phys. B. - 1990. - **80**, N 2. - P. 193–201.
14. Kubo R., J.Phys.Soc.Jpn., 1957, vol. 12, p.570.
 15. Mackowiak M. NQR study of high-pressure deformation of the H-bond potential. J. Mol. Struct., 1989, vol. 192, p. 189–198.
 16. I.V. Stasyuk, R.R. Levitskii, A.P. Moina. Extrenal pressure influence on ferroelectrics and antiferroelectrics of the KH_2PO_4 family: A unified model. // Phys. Rev. B, 1999, vol. 59. No. 13, p. 8530–8540.
 17. Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Zachek I.R., Moina A.P. The KD_2PO_4 ferroelectrics in external fields conjugate to the order parameter: Shear stress σ_6 . // Phys. Rev. B, 2000, vol. 62, No. 10, p. 6198–6207.

Додаток

Квантово-хімічним методом AM1 проведені розрахунки енергій протонних конфігурацій в кристалах типу KDP, а також досліджено зміну електронної заселеності іонів кисню, що формують водневий зв'язку, при переміщенні протона з одного рівноважного положення в друге.

Розглядалися елементи структури кристалів KDP, що складаються з одного, двох та восьми тетраедрів PO_4 , зв'язаних водневими зв'язками, та аналізувалися енергії конфігурацій з локалізацією протонів в різних рівноважних положеннях на водневих зв'язках. Нижчими за енергією є конфігурації, коли біля кожної групи PO_4 знаходиться по два протони. Переміщення протону вздовж водневого зв'язку від одної з груп до іншої приводить до утворення конфігурацій з одним і трьома протонами. Такий стан є енергетично вищим за вихідний. В моделі невзаємодіючих тетраедрів енергія утворення конфігурації з одним і трьома протонами (так звані конфігурації Слейтера-Такагі) рівна $\Delta E = 2w = E^{(1)} + E^{(3)} - 2E^{(2)}$. Тут $E^{(n)}$ - енергії конфігурацій $H_n\text{PO}_4$ з n протонами в ближніх до тетраедра PO_4 рівноважних положеннях для протонів на водневих зв'язках і $(4-n)$ протонами в дальніх положеннях мінімуму потенціалу для протона на зв'язку. Для енергій $E^{(n)}$ отримано наступні значення: $E^{(0)} = -460.18\text{kkal/mol}$, $E^{(1)} = -503.79\text{kkal/mol}$, $E^{(2)} = -547.01\text{kkal/mol}$, $E^{(3)} = -589.92\text{kkal/mol}$, $E^{(4)} = -631.79\text{kkal/mol}$. В результаті маємо $\Delta E = 2w = 0.31\text{kkal/mol}$. Тоді енергія утворення тетраедра з одним чи трьома протонами (w) рівна $w = 0.155\text{kkal/mol}$ (54.2cm^{-1}), що є на порядок менше вивіренних в літературі даних (див., наприклад [16,17]). Врахування взаємодій не лише в групах $H_n\text{PO}_4$, а й між всіма частинками кластеру, що скла-

дається з кількох тетраедрів, дає значення енергій w , значно ближчі до відомих в літературі даних. Отримана в даному випадку зміна енергії кластера при зміщенні протона на центральному водневому зв'язку з одного рівноважного положення в інше $\Delta E = 2w$, тобто енергія утворення конфігурації з одним і трьома протонами суттєво залежить від вихідної конфігурації з двома протонами на кожному групі PO_4 , а значить у великій мірі визначається полем кристалічного оточення для зв'язку, вздовж якого зміщується протон. Таким чином, енергії конфігурацій Слейтера-Такагі залежать не лише від числа протонів на кожній з груп PO_4 в кристалі типу KDP. Результати розрахунку величини ΔE для кластерів з двох тетраедрів ($\Delta E^{(2)}$) і з восьми тетраедрів ($\Delta E^{(8)}$) наведені в таблиці Д1. Вихідні конфігурації для кластерів з двох тетраедрів наведені в табл. Д2. В кластері з восьми тетраедрів N9 як і у відповідному кластері з двох тетраедрів всі протони знаходяться біля верхніх атомів кисню в тетраедрах PO_4 . Решта кластерів з восьми тетраедрів побудовані з кластеру N9 шляхом переходу на центральних двох групах PO_4 до інших протонних конфігурацій, показаних в таблиці Д2. В кластерах з восьми тетраедрів більш реально враховано кристалічне поле для центрального водневого зв'язку. Для цього випадку маємо середнє значення енергії $\Delta E^{(8)} = 2w = 3.565\text{kkal/mol} = 1247\text{cm}^{-1}$. Звідки $w = 623\text{cm}^{-1}$. Слід відзначити, що при виборі величини $w = 840\text{K}$ (584cm^{-1}) вдалося в єдиному підході описати цілу сукупність термодинамічних властивостей кристалів KDP і DKDP [16,17].

Результати розрахунку адіабатичного потенціалу для протона на водневому зв'язку для деяких з протонних конфігурацій наведені на рис. Д1. Там же наведені криві електронної заселеності лівого і правого киснів, що формують водневий зв'язок, в залежності від координати протона на зв'язку. В кластері з 8 тетраедрів (а') так як і у кластері з двох груп PO_4 (а) всі протони знаходяться біля верхніх атомів кисню в тетраедрах PO_4 . В кластері, що складається з двох тетраедрів, представлено на рис. Д1 (в), реалізовані так звані бічні Слейтерівські протонні конфігурації. Як видно з рисунку, перескок протона з одного положення мінімуму адіабатичного потенціалу на зв'язку в інший супроводжується зміною заселеностей кисню в середньому на величину 0.19e, яка практично не залежить від вихідної протонної конфігурації.

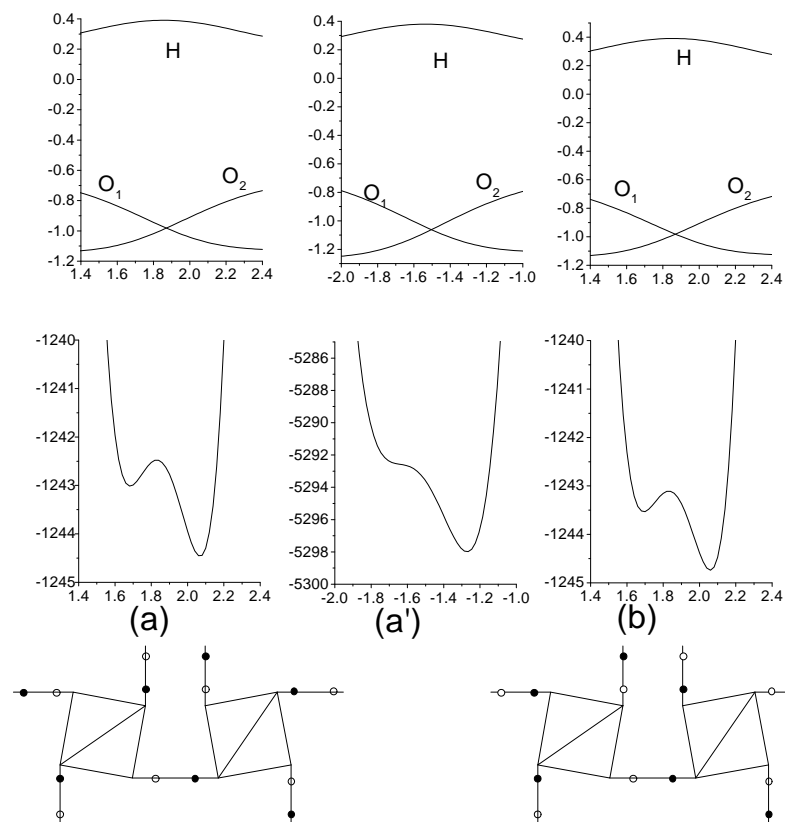
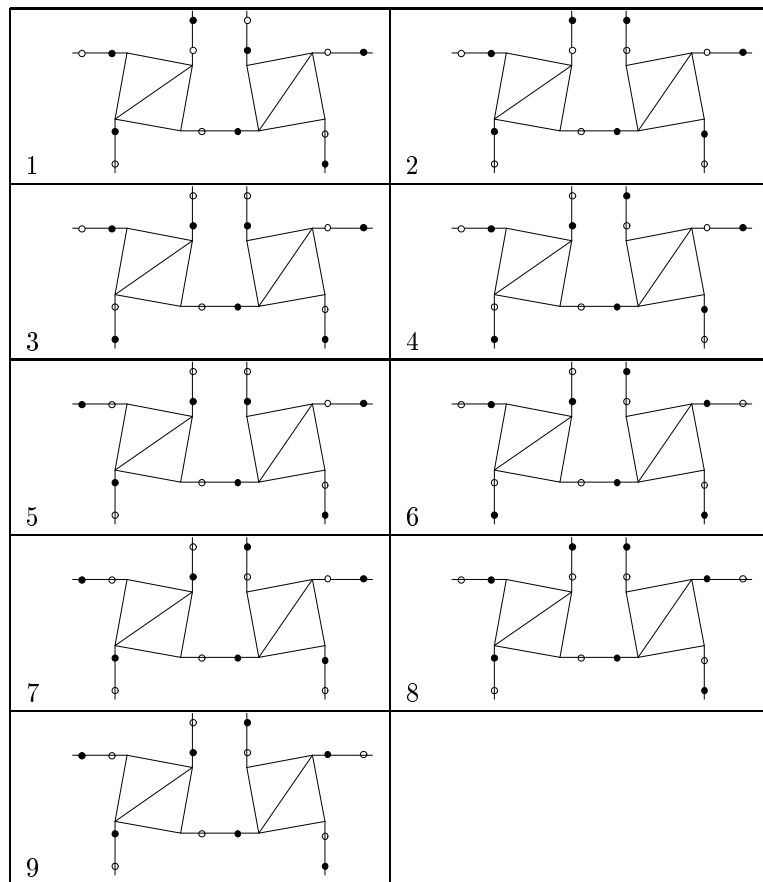


Рис. Д. 1. Адіабатичні потенціали для протона та заряди на воднях і на киснях, що формують водневий зв'язок, як функції координати протона на зв'язку для кластерів, показаних на рисунку; кластер з 8 тетраедрів (а') конструюється з кластеру (а) з двох груп PO₄ додаванням до кожної з них трьох найближчих сусідніх тетраедрів, зв'язаних з центральною групою водневим зв'язком як у кристалі KDP.

Табл. Д. 1. Зміна енергії кластера з двох тетраедрів $\Delta E^{(2)}$ і з восьми тетраедрів $\Delta E^{(8)}$ при зміщенні центрального іона водню в інше рівноважне положення, або енергія утворення конфігурації з одним і трьома протонами.

конфігурації	$\Delta E^{(2)}$, ккал/моль	$\Delta E^{(8)}$, ккал/моль
1	1.53	0.99
2	1.42	1.38
3	1.31	1.645
4	1.2	1.69
5	1.23	5.97
6	0.77	2.98
7	1.25	5.75
8	1.0	2.77
9	0.82	8.91

Табл. Д. 2. Протонні конфігурації кластерів з двома тетраедрами PO_4 . Великими квадратами на рисунку представлені групи PO_4 , чорними кружечками - протони в рівноважних положеннях на зв'язку.



Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Ігор Васильович Стасюк
Роман Ярославович Стеців
Роман Ярославович Юречко
Юрій Віталійович Сизоненко

ДИНАМІКА ПЕРЕНОСУ ЗАРЯДУ ВЗДОВЖ ВОДНЕВОГО ЗВ'ЯЗКУ

Роботу отримано 6 червня 2002 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу квантової статистики

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені