

ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-03-27U

І.В.Стасюк, Р.Я.Стеців, Р.Я.Юречко*

ПЕРЕНОС ЗАРЯДУ В ЛАНЦЮЖКОВИХ СТРУКТУРАХ З
ВОДНЕВИМИ ЗВ'ЯЗКАМИ

* Національний університет "Львівська політехніка",
79013 Львів, вул. С.Бандери 12

УДК: 539.21

PACS: 72.60.+g; 36.40.c

Перенос заряда в ланцюжкових структурах з водневими зв'язками

І.В.Стасюк, Р.Я.Стеців, Р.Я.Юречко

Анотація. Запропоновано модель для опису переносу заряду в ланцюжкових структурах з водневими зв'язками. В наближенні молекулярного поля (МП) розраховано зонний електронний спектр моделі; знайдено середнє число електронів на вузлі. Розраховано частоту тунелювання протона на зв'язку, перенормовану за рахунок взаємодії протона з середнім полем електронної підсистеми. Встановлено, що система з водневими зв'язками може перебувати в трьох режимах з різною шириною електронної зони і суттєво різним значенням ефективної частоти тунелювання протона (чи дейтерона). Отримано частотну залежність дійсної частини провідності. В наближенні МП її електронна складова є лише зонною, статичною, тоді як протонна складова має пік на частоті протонного тунелювання.

Charge transfer in the chain structures with hydrogen bonds

I.V.Stasyuk, R.Ya.Stetsiv, R.Ya.Yurechko

Abstract. We propose the model for the description of the charge transfer in the chain structures with hydrogen bonds. Band electron spectrum was calculated in mean field approximation (MF); it was obtained the mean number of electrons on site. The proton tunnelling frequency, renormalized by the interaction of the proton with mean field of electron subsystem is calculated. It was determined, that system with hydrogen bonds can be found in three regimes with different width of electron band and essential different means of value of the effective proton tunnelling frequency. The frequency dependence of the real part of conductivity is obtained. In the MF approximation its electron part is a band type conductivity, whereas a proton part has a peak on the proton tunnelling frequency.

1. Вступ

Дослідженню явища транспорту в системах з водневими зв'язками останнім часом приділяється особливо велика увага. Це і розвиток експериментальних досліджень, і пошук та дослідження фізичних механізмів такого транспорту, аналіз особливостей термодинаміки та енергетичного спектра таких систем. Якщо раніше явище транспорту пов'язували з переміщенням протонів уздовж водневих зв'язків чи перескоками між зв'язками, то останнім часом як експериментально [1–8], так і на основі квантово-хімічних розрахунків [9] встановлено значну кореляцію між переміщенням протонів і зміною електронних станів системи. Це дає змогу зробити висновок про наявність кооперативного протон-електронного транспорту (ПЕТ) [1, 7]. У попередніх наших роботах [10, 11] була запропонована псевдоспін-електронна модель для опису переносу заряду на окремому комплексі з водневим зв'язком. Модель враховує як скорельований протон-електронний перенос, так і протон-електронну взаємодію, яка описує зсув електронних рівнів іонів, що формують водневий зв'язок, зокрема іонів кисню, при зміщенні протона на зв'язку. Отримано енергетичний спектр моделі. Показано, що основний енергетичний стан моделі змінюється залежно від співвідношення між параметрами тунелювання протона на зв'язку Ω , електронного переносу t , константи протон-електронної взаємодії g і визначається також розташуванням хімічного потенціалу μ в умовах, коли існує термостат електронів, сформований оточенням, з яким комплекс є в рівновазі. Було встановлено, що для певних μ існують критичні значення Ω , при яких змінюється середнє число електронів на комплексі, що впливає на його зарядовий стан. Для дослідження динаміки моделі проводились розрахунки комплексної динамічної провідності. Дійсна частина провідності $\sigma(\omega)$ має вигляд сукупності певного числа δ -піків, інтенсивності яких залежать від температури і середнього числа електронів на зв'язку, а позиції визначаються значеннями параметрів g , Ω , t . Для випадку спрощеної псевдоспін-електронної моделі ($t = 0$) на частотній залежності $Re\sigma(\omega)$ отримано два піки (максимуми). Один з них пов'язаний із протонним тунелюванням на зв'язку, значення іншого значною мірою визначається константою g протон-електронного зв'язку. Це є ще одна можлива інтерпретація отриманих експериментально двох піків провідності. Раніше вони інтерпретувалися як частоти тунелювання протона на зв'язку і перескоки протона між зв'язками, що часто пов'язане з реорієнтаціями іонних груп.

У цій роботі запропонована модель поширюється на випадок ланцюжкових структур з водневими зв'язками.

2. Гамільтоніан ланцюжкової структури з водневими зв'язками. Наближення молекулярного поля

Згідно із запропонованою нами раніше моделлю [10, 11] гамільтоніан ланцюжкової структури з водневими зв'язками матиме вигляд:

$$\begin{aligned}
 H_{eff} = & \sum_{i,\sigma} ((\varepsilon - \mu)n_{i\sigma} + g(n_{i\sigma} - n_{i+1,\sigma})S_i^z + \\
 & + t(a_{i\sigma}^+ a_{i+1,\sigma} + a_{i+1,\sigma}^+ a_{i\sigma}) + \\
 & + \left\{ \Omega S_i^+ \left(-\frac{1}{2} \sin 2\varphi_0 (n_{i\sigma} + n_{i+1,\sigma}) + \right. \right. \\
 & \left. \left. + \cos^2 \varphi_0 a_{i+1,\sigma}^+ a_{i\sigma} + \sin^2 \varphi_0 a_{i\sigma}^+ a_{i+1,\sigma} \right) + k.c. \right\} - \\
 & - \sum_i j_{i,i+1} S_i^z S_{i+1}^z.
 \end{aligned} \tag{1}$$

Тут оператор псевдоспіна \hat{S}_i описує стани протона у двомінімумному потенціалі на водневому зв'язку.

$$\sin 2\varphi_0 = -\frac{t}{\Delta_t}; \quad \Delta_t = \sqrt{\Delta_0^2 + t^2}, \tag{2}$$

де Δ_0 – зсув електронного рівня іонів, що формують водневий зв'язок при зміщенні протона з середини зв'язку в одне із рівноважних положень; i нумерує вузли ланцюжка, σ – спін електрона, μ – хімічний потенціал електронів.

Другий доданок в гамільтоніані (1) з параметром g описує спін-електронну взаємодію. Подібний доданок $gS^z \sum n_{i\sigma}$ використовується при описі локально ангармонічних явищ у високотемпературних надпровідниках (ВТНП) і характеризує взаємодію електронів провідності з підсистемою т.зв. апексних іонів кисню, що можуть мати два положення рівноваги [12]. У випадку ВТНП ця взаємодія є одновузлова, оскільки апексний кисень зміщується перпендикулярно до надпровідних площин, у нашому випадку вона зачіпає сусідні вузли ланцюжкової структури, провідність якої досліджується. Третій доданок (параметр t) описує електронний перенос в гамільтоніані (1). Четвертий доданок описує скорельований протон-електронний перенос, п'ятий – спін-спінову взаємодію сусідніх водневих зв'язків.

В наближенні молекулярного поля (МП) гамільтоніан (1) запи-
 шеться:

$$\begin{aligned}
 H_{MF} = & \sum_{i,\sigma} (\varepsilon - 2\Omega\alpha \sin 2\varphi_0 - \mu) n_{i\sigma} + \\
 & + g\eta \sum_{i,\sigma} (n_{i\sigma} - n_{i+1,\sigma}) + \\
 & + (\Omega\alpha + t) \sum_{i,\sigma} (a_{i+1,\sigma}^+ a_{i\sigma} + a_{i\sigma}^+ a_{i+1,\sigma}) + \\
 & + \Omega^{eff} \sum_i S_i^x - 4N\Omega\alpha A + 2nN\Omega\alpha \sin 2\varphi_0 - \\
 & - 2\eta J \sum_i S_i^z + \eta^2 Nj.
 \end{aligned} \tag{3}$$

Тут введені позначення:

$$\begin{aligned}
 A = & \frac{1}{2} \langle a_{i+1,\sigma}^+ a_{i\sigma} + a_{i\sigma}^+ a_{i+1,\sigma} \rangle, \\
 \eta = & \langle S_i^z \rangle, \quad \alpha = \langle S_i^+ \rangle, \quad j_{i,i+1} = j, \\
 \Omega^{eff} = & 4\Omega A - 2n\Omega \sin 2\varphi_0,
 \end{aligned} \tag{4}$$

n – середнє число електронів на вузлі,
 N – кількість вузлів у ланцюжку.

Електронна і спінова частини гамільтоніана (3) легко діагоналі-
 зуються. В результаті отримаємо

$$\begin{aligned}
 \tilde{H} = & \sum_{q,\sigma} [\varepsilon(q) - \mu] a_{q,\sigma}^+ a_{q,\sigma} - \Theta \sum_i \tilde{S}_i^z - \\
 & - 4N\Omega\alpha A - 2nN\Omega\alpha t / \Delta_t + \eta^2 Nj.
 \end{aligned} \tag{5}$$

Тут

$$\varepsilon(q) = \varepsilon + 2\Omega\alpha t / \Delta_t + 2(\Omega\alpha + t) \cos(qa), \tag{6}$$

де a – стала ґратки

$$\Theta = \sqrt{(4A\Omega + 2n\Omega t / \Delta_t)^2 + (2\eta j)^2}. \tag{7}$$

3. Термодинамічні властивості моделі

В наближенні молекулярного поля термодинамічний потенціал мо-
 делі має вигляд:

$$\Phi = -kT \ln Z - 4N\Omega\alpha A - 2nN\Omega\alpha t / \Delta_t + Nj\eta^2. \tag{8}$$

Тут $Z = Z_e Z_{sp}$, де Z_e – статистична сума електронної підсистеми,
 Z_{sp} – псевдоспінової (протонної).

$$Z_{sp} = 2N \cosh \left(\frac{1}{2} \beta \Theta \right), \tag{9}$$

$$Z_e = 2 \prod_q \left(1 + e^{-\beta[\varepsilon(q) - \mu]} \right). \tag{10}$$

В режимі $\mu = const$ рівноважний стан системи визначиться з
 умови мінімуму термодинамічного потенціалу $(\partial\Phi/\partial\mathfrak{a})_{T,\mu} = 0$, де
 $\mathfrak{a} = \alpha, \eta, A$. В режимі $n = const$ – з умови мінімуму вільної енергії
 $(\partial F/\partial\mathfrak{a})_{T,\mu} = 0$, де $F = \Phi + \mu N$. Середнє число електронів на вузлі
 $n = \langle \frac{1}{N} \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} \rangle$ визначається таким чином: $n = -\frac{1}{N} \left(\frac{\partial\Phi}{\partial\mu} \right)_T$. В будь-
 якому з режимів записані вище умови дають систему рівнянь для
 визначення параметрів α, η, A і хімічного потенціалу. Для випадку
 розв'язку $\eta = 0$ отримана система рівнянь переписеться наступним
 чином:

$$\begin{aligned}
 \alpha = & -\frac{1}{2} \frac{\Theta}{|\Theta|} \text{th} \left(\frac{|\Theta|}{2kT} \right), \\
 A = & \frac{1}{N} \sum_q \frac{\cos(qa)}{1 + P(\mu, \alpha, q)}, \\
 n = & \frac{2}{N} \sum_q \frac{1}{1 + P(\mu, \alpha, q)}, \\
 \eta = & 0.
 \end{aligned} \tag{11}$$

Для Θ отримано наступний вираз

$$\Theta = \frac{4\Omega}{N} \sum_q \frac{\cos(qa) + t/\Delta_t}{1 + P(\mu, \alpha, q)}, \tag{12}$$

$$P(\mu, \alpha, q) = \exp[(\varepsilon(q) - \mu)/kT]. \tag{13}$$

З усіх можливих розв'язків системи рівнянь (11) слід вибрати
 такі, що дають мінімальне значення Φ чи F . На рис. 1 наведена
 залежність середнього числа електронів n і термодинамічного по-
 тенціалу Φ від хімічного потенціалу. Жирним наведено розв'язок,
 який забезпечує мінімальне значення термодинамічного потенціалу
 Φ . Числові значення параметрів моделі були встановлені на основі
 квантово-хімічних розрахунків [10, 11]. В даній роботі використано
 наступний набір параметрів $\Delta_0 = 0.06$ eV, $g = 0.08$ eV, $t = 0.05$ eV,

$\Omega = 0.1$ eV. Розрахунки також проводилися при значенні параметра $\Omega = 0.12$ eV. В таких випадках значення параметрів наведено на рисунках. Як видно з рис. 1, для квазіодновимірних систем є фазові переходи зі зміною числа електронів на вузлі. При температурах $T \leq 50$ K реалізуються два такі переходи.

Залежність країв електронної зони від хімічного потенціалу μ наведена на рис. 2. Значення параметрів для випадку (а) такі, що приводять до виродження зони в рівень при певних значеннях μ .

Для випадку розв'язку $\eta = 0$, який в нас розглядається, частота тунелювання протона, перенормована за рахунок взаємодії протона з середнім полем електронної підсистеми Ω^{eff} , дорівнює: $\Omega^{eff} = \Theta$. Залежність ефективної частоти тунелювання протона Ω^{eff} від хімічного потенціалу показана на рис. 3.

Отримані результати (рис. 1, 2, 3) вказують на те, що квазіодновимірна система з водневими зв'язками може перебувати в трьох режимах. При цьому маємо різну ширину електронної зони і суттєво різні значення ефективної частоти тунелювання протона. Якщо згадати велику відмінність частоти тунелювання протона і дейтерона (наприклад, в кристалі KN_2PO_4), яку не в змозі пояснити лише різницею в масі в два рази, то можливе пояснення цього явища просто попаданням дейтерона і протона в різні режими. Електронна підсистема формує адіабатичний потенціал для протона (див. [10, 11]), а зміна адіабатичного потенціалу (в даному випадку дейтеруванням) міняє електронні стани і їх заселеність. Як видно з рис. 3, при певних значеннях хімічного потенціалу μ , чи електронної заселеності, їх малі зміни приводять до різкої зміни ефективної частоти тунелювання, тобто перехід системи з одного режиму в інший.

4. Динамічна провідність ланцюжкової структури з водневими зв'язками

Розрахунок динамічної провідності ланцюжка з водневими зв'язками проводився згідно з формулою Кубо [13]

$$\sigma(\omega, T) = \frac{1}{Na} \int_0^{\infty} dt \exp[i(\omega + i\varepsilon)t] \int_0^{\beta} d\lambda (\hat{j}(t - i\hbar\lambda) \hat{j}(0)), \quad (14)$$

де \hat{j} – оператор густини струму,

$$\hat{j}(0) = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{d}], \quad (15)$$

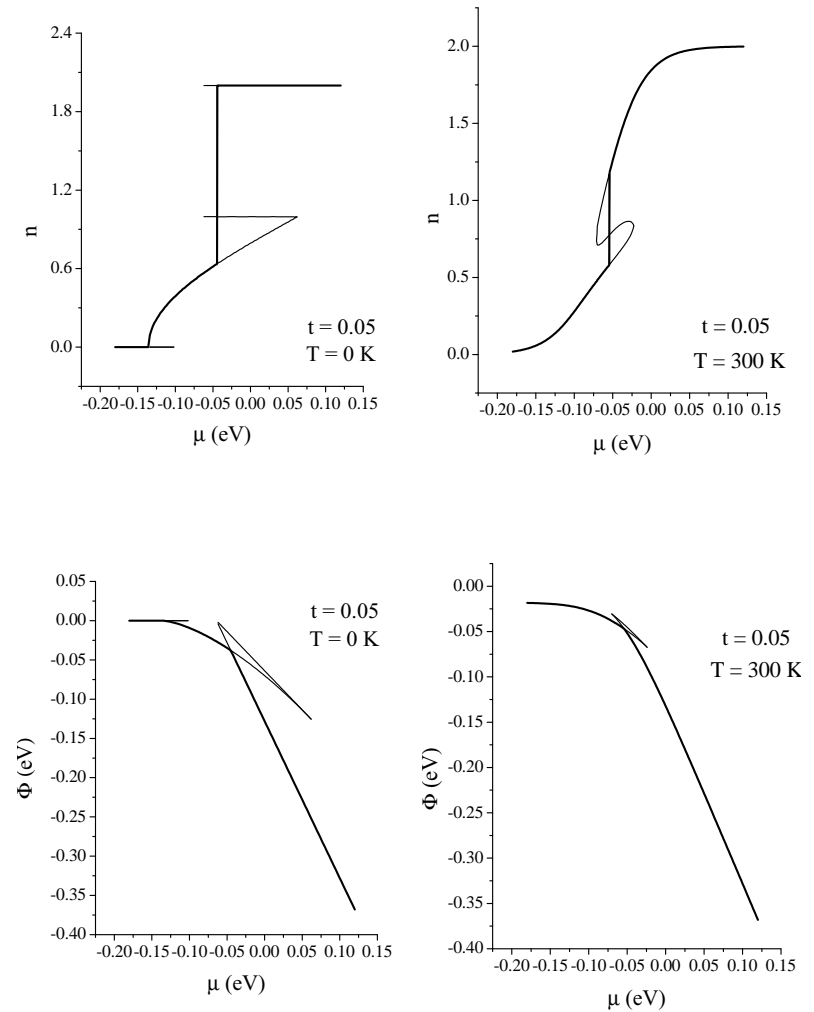


Рис. 1. Залежність середнього числа електронів n і термодинамічного потенціалу Φ від хімічного потенціалу μ .

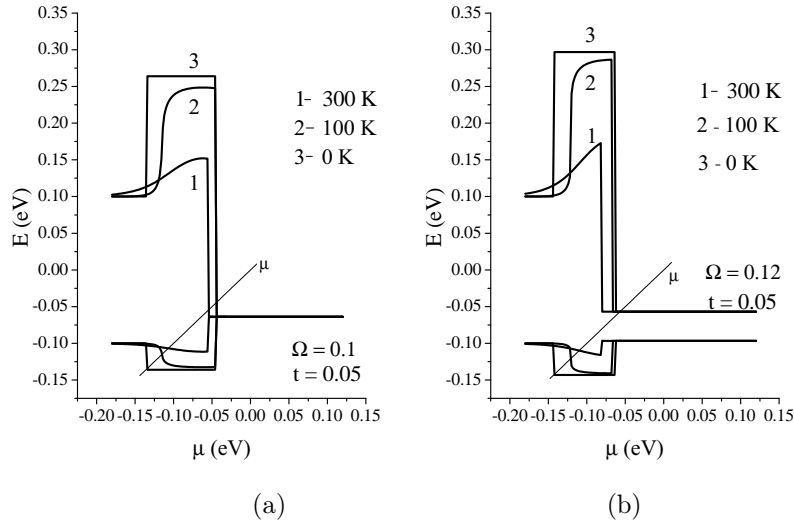


Рис. 2. Залежність країв електронної зони від хімічного потенціалу μ . Тонкою лінією показане значення μ .

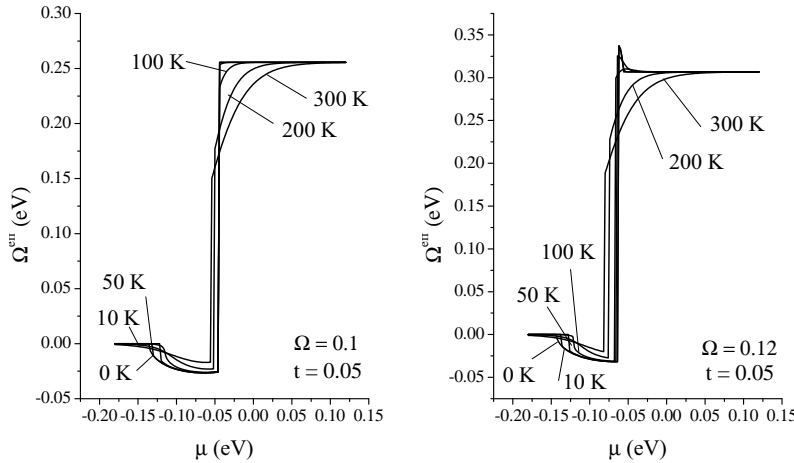


Рис. 3. Залежність ефективного частоти тунелювання протона Ω^{eff} від хімічного потенціалу μ .

\hat{d} – оператор дипольного моменту системи

$$\hat{d} = (-e) \sum_i R_i n_i + z_H^{eff} \delta \sum_i S_i^z,$$

що включає електронну і псевдоспінову (іонну) складові. Тут δ – відстань між рівноважними положеннями протона на зв'язку, $\delta \approx 0.40$ Å. Згідно з квантовохімічними розрахунками ефективний заряд водню z_H^{eff} дорівнює $z_H^{eff} \approx 0.25e$

$$j(t) = e^{\frac{i}{\hbar} H t} j(0) e^{-\frac{i}{\hbar} H t}. \quad (16)$$

В наближенні молекулярного поля оператор густини струму розділяється на суму електронного і протонного (псевдоспінового) доданків

$$\hat{j} = \hat{j}_e + \hat{j}_{sp}. \quad (17)$$

Для цих складових отримані такі вирази:

$$\hat{j}_e(0) = -\frac{2e}{\hbar} \sum_q \frac{\partial \varepsilon(q)}{\partial q} a_q^+ a_q = \frac{4e}{\hbar} \sum_q (\Omega \alpha + t) \sin(aq) a_q^+ a_q, \quad (18)$$

$$\hat{j}_{sp}(0) = \frac{i}{2} \frac{\delta}{\hbar} \Theta z_H^{eff} \sum_i (S_i^- - S_i^+). \quad (19)$$

Розрахунок кореляційних функцій у виразі (14) з використанням теореми Віка дає наступні вирази для реальної частини провідності:

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_{sp}, \quad (20)$$

де електронний доданок має такий вигляд:

$$\sigma_e(\omega) = \frac{16\pi e^2}{Na\hbar^2} (\Omega \alpha + t)^2 \beta \sum_q \frac{e^{\beta(\varepsilon(q)-\mu)} \sin^2(qa)}{(1 + e^{\beta(\varepsilon(q)-\mu)})^2} \delta(\omega). \quad (21)$$

Таким чином, в наближенні молекулярного поля отримується лише зонна, статична електронна провідність. Для опису частотної залежності динамічної провідності необхідний вихід за межі наближення середнього поля, врахування явних механізмів розсіяння.

Для протонної провідності маємо:

$$\sigma_{sp}(\omega) = \frac{\pi}{a} \left(\frac{\delta}{2\hbar} z_H^{eff} \right)^2 |\Theta| \frac{1 - e^{-\beta|\Theta|}}{1 + e^{-\beta|\Theta|}} (\delta(\omega - |\Theta|/\hbar) + \delta(\omega + |\Theta|/\hbar)). \quad (22)$$

Отримано один пік (максимум) у частотній залежності $\sigma_{sp}(\omega)$ на перенормованій частоті тунелювання протона $\Omega^{eff} = \Theta$.

На рис. 4 представлена залежність електронної складової провідності σ_e від хімічного потенціалу (σ_e подано у відносних одиницях).

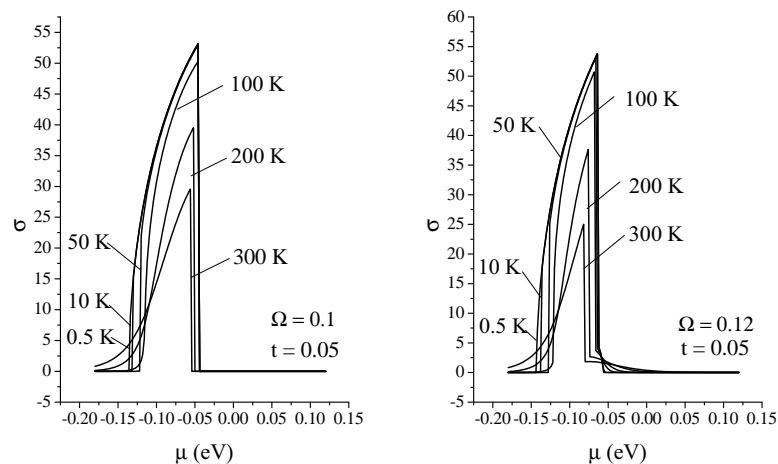


Рис. 4. Залежність електронної складової провідності від хімічного потенціалу.

Література

- 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.
- 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.
- Matsushita N., Toriumi K., Kojima N. Design of hydrogen bond network in halogen-bridged mixed-valence platinum complexes by substitution of counter ion. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1992, vol. 216, p. 201–206.
- Morimoto Y., Tokura Y., Oohashi T., Kojima T., Itsubo A. Raman and IR studies on proton-related dynamics in π -molecular crystals. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1992, vol. 216, p. 223–228.
- Okaniwa K., Okamoto H., Mitani T., Inabe T., Tojoda J., Morita Y., Nakasyji K. Intra- and inter-molecular charge transfer interactions in H-bonded DTPP crystals. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1992, vol.

- 216, p. 241–246.
- 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.
- Nakasuji K., Sugiura K., Toyota 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.
- 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.
- 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.
- Стасюк І.В., Стеців Р.Я., Юречко Р.Я., Сизоненко Ю.В. Динаміка переносу заряду вздовж водневого зв'язку / Препринт ІФКС НАН України, Львів, 2002, ICMP-02-04U, 25 с.
- Stasyuk I.V., Stetsiv R.Ya., Sizonenko Yu.V. Dynamics of charge transfer along hydrogen bond. // *Condensed Matter Physics*, 2002, vol. 5, No. 4, p. 685–706.
- Müller K.A. // *Z. Phys. B*-1990.- **80**. - P. 193.
- Kubo R. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1957, vol. 12, p. 570.

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

ПЕРЕНОС ЗАРЯДУ В ЛАНЦЮЖКОВИХ СТРУКТУРАХ З ВОДНЕВИМИ
ЗВ'ЯЗКАМИ

Роботу отримано 19 грудня 2003 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу квантової статистики

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені