

# Локализованные электронные состояния в ветвящихся молекулах полиацетилена

А. А. Горбачевич<sup>+\*1)</sup>, М. Н. Журавлев\*

<sup>+</sup> Физический институт им. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

\*Национальный исследовательский университет “МИЭТ”, 124498 Зеленоград, Россия

Поступила в редакцию 30 сентября 2014 г.

Аналитически (в рамках приближения сильной связи) и с помощью *ab initio* моделирования методом функционала плотности исследована электронная структура Y-разветвителя на основе молекулярных цепочек *транс*-полиацетилена. Показано, что в зависимости от конфигурации валентных  $\pi$ -орбиталей в точке ветвления образуются локализованные состояния либо солитонного (с уровнем энергии посередине запрещенной зоны), либо поляронного (с парой симметрично расположенных в запрещенной зоне уровней) типа.

DOI: 10.7868/S0370274X14210085

**Введение.** Быстрое развитие современных информационных и энергосберегающих технологий тесно связано с успехами в разработке и создании новых материалов. К их числу относятся органические и углеродные материалы с сопряженными  $\pi$ -электронными связями: полиацетилен, полифенилен и более сложные молекулярные структуры [1–3]. Помимо обычных для физики твердого тела носителей заряда, электронов и дырок, сопряженные полимеры имеют также и необычные носители заряда – солитоны [4–6] и поляроны [7, 8]. Солитон образует энергетический уровень электрона, расположенный строго посередине запрещенной зоны, а с поляроном связана пара уровней в запрещенной зоне, симметричных относительно ее центра. Существование солитонов и поляронов было подтверждено исследованием трансформации оптических спектров при легировании полимеров [9, 10].

Электрические свойства полимеров зависят от особенностей технологического процесса их получения. В процессе синтеза фрагменты молекулярных цепочек могут формировать сетки ветвящихся молекул. Простейшей структурной единицей ветвящегося полимера служит Y-разветвитель (рис. 1). На раннем этапе развития молекулярной электроники Y-разветвителя рассматривались в качестве возможного базового переключающего элемента (переключатели Картера [11]). Однако попытки создать работающие прототипы не привели к успеху. Электрон-

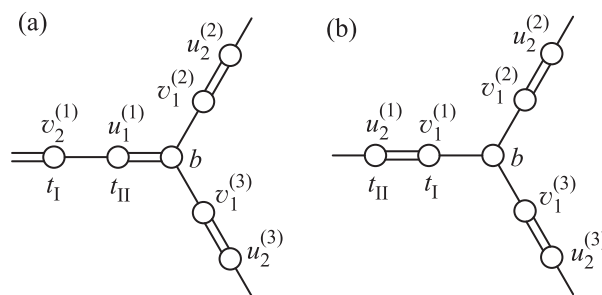


Рис. 1. Условная схема Y-разветвителя

ная структура ветвящихся молекул при этом оставалась неясной. Недавно на примере простой одноорбитальной модели сильной связи было показано, что с Y-переключателем должен быть связан новый тип локализованных электронных состояний – топологические локализованные состояния (ТЛС) [12]. В точке ветвления происходит изменение топологии системы, сопровождающееся локальным выигрышем в кинетической энергии в соответствии с принципом неопределенности. Таким образом, независимо от знака носителя заряда в точке ветвления формируется потенциальная яма и образуются локализованные состояния – ТЛС (как для электронов, так и для дырок). В однозонной одноорбитальной модели ТЛС формируются выше потолка и ниже дна разрешенной зоны (*внешние ТЛС*).

В настоящей работе аналитически *ab initio* численным моделированием на основе метода функционала плотности показано, что в Y-разветвителе на базе *транс*-полиацетилена наряду с внешними присутствуют также и *внутренние ТЛС*, расположенные

<sup>1)</sup>e-mail: aagor137@mail.ru

внутри запрещенной зоны. Их энергии зависят от геометрии и структуры валентных связей разветвителя (рис. 1a и b).

**Аналитическая модель.** Рассмотрим Y-разветвитель, образованный соединением трех молекул полиацетилена (см. рис. 1). Две возможные структуры разветвителя (a и b) отличаются геометрией одинарных и двойных связей. Уравнения для узельных амплитуд  $\pi$ -электронов в линейной молекуле полиацетилена, элементарная ячейка которой содержит два атома, имеют стандартный вид [6, 8]:

$$\begin{aligned} \varepsilon v_n^{(j)} &= -t_I u_{n-1}^{(j)} - t_{II} u_{n+1}^{(j)}, \\ \varepsilon u_{n+1}^{(j)} &= -t_I v_{n+2}^{(j)} - t_{II} v_n^{(j)}, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $\varepsilon$  – энергия носителя в цепочке,  $t_{I,II} = t \mp \delta$  – интегралы перескока вдоль одинарной и двойной связи соответственно,  $u_p^{(j)}, v_p^{(j)}$  – амплитуды, характеризующие различные атомы в элементарной ячейке, верхний индекс “ $j$ ” – номер цепочки, нижний индекс “ $p$ ” – номер атома в цепочке. Энергетический спектр цепочки полиацетилена при этом имеет две зоны и описывается соотношением  $\varepsilon = \pm 2\sqrt{t^2 \cos^2(ka) + \delta^2 \sin^2(ka)}$ , где  $k$  – волновой вектор (комплексный для связанных состояний),  $2a$  – период цепочки. Нижняя (валентная) зона в нелегированном полиацетилена полностью заполнена, а верхняя (зона проводимости) пуста. Энергетическая щель при  $\delta < t$  расположена на краю зоны Бриллюэна  $k = \pi/a$ . Ее величина  $\varepsilon_g = 4\delta$  определяется параметром  $\delta$ , связанным с пайерлсовской неустойчивостью системы относительно удвоения периода.

Обозначим узельную амплитуду атома в точке ветвления через  $b$ . Уравнение для амплитуды  $b$  играет роль граничного условия к уравнениям (1) и зависит от конфигурации валентных связей в точке ветвления. Будем нумеровать атомы в цепочках от точки ветвления, которой присвоим номер  $n = 0$ , в порядке возрастания номера  $n$ . При этом амплитуда  $v$  будет соответствовать атому, связанному двойной связью с атомом с большим номером и одинарной связью с атомом с меньшим номером (и амплитудой  $u$ ). При таком выборе обозначений уравнения (1) для пары амплитуд  $u_p^{(j)}, v_p^{(j)}$  внутри цепочек имеют одинаковый вид независимо от номера цепочки  $j$ . Для описания качественной картины электронного спектра в рамках аналитической модели будем пренебрегать отличием значений интегралов перескока вблизи дефекта от их значений в глубине цепочки. Рассмотрим сначала разветвитель, изображенный на рис. 1a. Уравнение для амплитуды  $b$  имеет вид

$$(\varepsilon - \varepsilon_b) b = -t_{II} u_1^{(1)} - t_I v_1^{(2)} - t_I v_1^{(3)}. \quad (2)$$

Здесь  $\varepsilon_b$  – энергия электрона на узле с  $n = 0$ . Из уравнений (1), записанных для близлежащих к точке ветвления узлов с номером  $n = 1$ , получим соотношение между амплитудой  $b$  и экстраполированными на узел  $n = 0$  значениями амплитуд  $u_n^{(j)}, v_n^{(j)}$ :

$$b = \tilde{v}_0^{(1)} = \tilde{u}_0^{(2)} = \tilde{u}_0^{(3)}. \quad (3)$$

Граничное условие в точке ветвления (2) следует дополнить граничными условиями на краях цепочек. Пусть цепочка оканчивается атомом с номером  $N$ . Как известно, свойства полимеров, у которых конечный атом связан с цепочкой двойной или одинарной связью, существенно различаются. В первом случае имеем насыщенную связь, а во втором – химически активный радикал. В случае насыщенной связи уравнение для узельных амплитуд (граничное условие) имеет вид

$$\varepsilon v_N^{(j)} = t_{II} u_{N-1}^{(j)}. \quad (4)$$

Радикал на краю цепочки, как правило, химически неустойчив. Далее он рассматриваться не будет. Заметим, однако, что радикал (одиночная связь на конце цепочки) и солитон (две одиночные связи в одном узле, разделяющем две вырожденные конфигурации молекулы полиацетилена) характеризуются одним типом локализованного состояния с энергией, расположенной строго посередине запрещенной зоны (“нулевой модой”). По-видимому, впервые подобное решение было описано в работе Попла и Уолмсли в модели топологического солитона в трансполиацетилена с резким скачком валентных связей [4]. Впоследствии “нулевая мода” рассматривалась уже в работах по теории поля [13] и получила обобщение в модели полиацетилена с учетом самосогласованной релаксации решетки [5, 6, 8], определяющей длину валентных связей и величину интегралов перескока в модели (1).

Для нахождения энергетического спектра модели (1) с граничными условиями (2), (4) воспользуемся формализмом непрерывных дробей. Для упрощения соотношений перейдем к безразмерным обозначениям  $\xi = \varepsilon/t_I$ ,  $\tau = t_{II}/t_I$ ,  $\xi_b = \varepsilon_b/t_I$ . В принятых обозначениях нижним связанным состояниям соответствуют значения  $|\xi| < \tau - 1$ , а верхним – значения  $|\xi| > \tau + 1$ .

Из уравнений (1) и граничного условия (4) для отношения амплитуд на соседних узлах находим (номер цепочки опускаем)

$$\frac{v_{N-p}}{u_{N-p-1}} = -\frac{1}{\xi - \eta_p(\xi)}, \quad \frac{u_{N-p+1}}{v_{N-p}} = -\frac{1}{\tau} \eta_p(\xi). \quad (5)$$

Здесь мы ввели функцию энергии  $\eta_p(\xi)$ :

$$\eta_p(\xi) = \frac{\tau^2}{\xi - \frac{1}{\xi - \frac{\tau^2}{\xi - \frac{1}{\xi - \dots}}}} \quad (6)$$

Значение индекса “ $p$ ” функции  $\eta_p(\xi)$  равняется числу дробей (знаков деления) в выражении для  $\eta_p(\xi)$  в виде непрерывной дроби (6). В случае насыщенной связи в конце молекулярной цепочки параметр  $p$  в этих соотношениях принимает значения  $p = 2m + 1$  ( $m = 0, 1, 2, \dots$ ). В пределе  $N, p \gg 1$  ((полу)бесконечная цепочка) функцию  $\eta_p(\xi)$  можно считать не зависящей от параметра  $p$ :  $\eta_p(\xi) \approx \eta(\xi)$ , где функция  $\eta(\xi)$  принимает два значения:

$$\eta_{\pm}(\xi) = \frac{1}{2\xi} \left[ \xi^2 + \tau^2 - 1 \pm \sqrt{(\xi^2 - \tau^2 - 1)^2 - 4\tau^2} \right]. \quad (7)$$

Для отношения амплитуд на однотипных атомах, сдвинутых на период в ((полу)бесконечной цепочке, при  $N, p \rightarrow \infty, N - p = n, m = \text{const}$  из (6) получаем

$$\frac{v_{n+2}}{v_n} = \frac{u_{m+2}}{u_m} = \frac{1}{\tau} \frac{\eta(\xi)}{\xi - \eta(\xi)} = \frac{1}{2\tau} \left( z \pm \sqrt{z^2 - 4\tau^2} \right), \quad (8)$$

где  $z = \xi^2 - \tau^2 - 1$ , а знаки перед корнем соответствуют двум решениям (7) уравнения для функции  $\eta(\xi)$ . Нетрудно показать, что в (7), (8) для внутренних связанных состояний ( $z < 0$ ) решению, убывающему при удалении от точки ветвления, отвечает верхний знак “+”, а для внешних связанных состояний ( $z > 0$ ) – знак “-”.

Получим уравнение для определения энергии локализованных состояний (спектральное уравнение) в  $Y$ -разветвителе. Рассмотрим сначала случай бесконечно длинных ответвлений ( $N \rightarrow \infty$ ) и  $Y$ -разветвитель, изображенный на рис. 1а ( $Y_1$ : одна двойная и две одинарные связи у центрального атома). Будем искать решение, локализованное в области точки ветвления. Подставив соотношения (7), (8) в граничное условие (2), с учетом соотношения (3) находим спектральное уравнение:

$$l(\xi) = \mp \sqrt{z^2 - 4\tau^2}. \quad (9)$$

Здесь правая часть имеет неизменный вид для различных типов разветвлений,  $z$  определено в (8), а верхний и нижний знаки относятся к областям внутренних и внешних связанных состояний (решения  $\eta_+(\xi)$  и  $\eta_-(\xi)$  в (7)) соответственно. Для левой части

спектрального уравнения в случае  $Y_1$ -разветвителя с бесконечными цепочками имеем

$$l(\xi) = l_1(\xi) = \frac{1}{3}(\xi^2 + 2\xi\xi_b - \tau^2 + 1). \quad (10)$$

Графическое решение (9), (10) представлено на рис. 2. Правая часть уравнения (9) при  $\xi = 0$  рав-

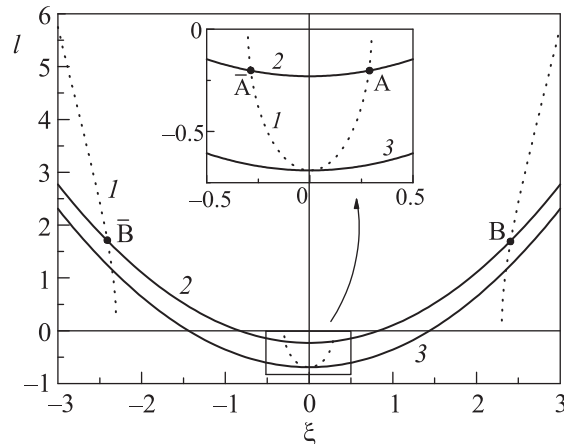


Рис. 2. Графическое решение уравнения (9). Пунктирная линия 1 соответствует правой части уравнения (9). Сплошные линии: 2 – график функции  $l(\xi)$  (10), 3 – график функции  $l(\xi)$  (11). Точки  $\bar{A}$ ,  $A$  ( $\bar{B}$ ,  $B$ ) – решения спектрального уравнения (9) для внутренних (внешних) ТЛС в разветвителе с рис. 1а. “Нулевая мода” в разветвителе с рис. 1b – точка касания кривых 1 и 3

на  $1 - \tau^2 < 0$ . С ростом  $|\xi|$  она растет и обращается в нуль при  $|\xi| = \tau - 1$ . Эта область значений  $|\xi|$  отвечает внутренним локализованным состояниям. В области внешних связанных состояний правая часть равна нулю при  $|\xi| = \tau + 1$  и монотонно возрастает с ростом  $|\xi|$ . Левая часть (10) уравнения (9) при  $\xi = 0$  равна  $1 - \tau^2 < 0$ , т.е. лежит выше правой части. Так как левая часть монотонно возрастает с ростом  $|\xi|$ , внутренние связанные состояния будут существовать при условии  $l_1(|\xi| = \tau - 1) < 0$ . В качестве примера рассмотрим случай  $\xi_b = 0$ . При этом  $l_1(\tau - 1) = -2/3(\tau - 1) < 0$ . Следовательно, внутренние связанные состояния существуют при всех допустимых значениях интегралов перескока. Аналогичным образом рассуждаем и в случае внешних связанных состояний. В силу того что правая часть уравнения (9) при больших значениях  $|\xi|$  растет как  $\xi^2$ , а левая – как  $\xi^2/3$ , связанные состояния существуют, если  $l_1(|\xi| = \tau + 1) > 0$ . Поскольку  $l_1(\tau + 1) = 2/3(\tau + 1) > 0$  (при  $\xi_b = 0$ ), внешние локализованные состояния также существуют при всех значениях интегралов перескока.

Из графического решения (рис. 2) видно, что как внутренние, так и внешние связанные состояния всегда возникают парами (как для электронов, так и для дырок). В этом заключается принципиальное отличие рассматриваемых топологических связанных состояний [12] от локализованных состояний на обычном дефекте в линейной цепочке, создающем потенциальную яму либо для электрона, либо для дырки. Аналогичной структурой энергетических уровней локализованных состояний обладает полярон в линейной молекуле *транс*-полиацетилена [7, 8].

Графики на рис. 2 построены для  $\tau = 1.33$ , что соответствует значениям интегралов перескока, принятым для *транс*-полиацетилена ( $t = 3.2$  эВ,  $\delta = 0.45$  эВ) [8]. Уровни энергии локализованных состояний при этом расположены в непосредственной близости от краев зон с энергией ионизации  $\varepsilon_I = 0.03$  эВ.

Изображенный на рис. 1b Y-разветвитель ( $Y_2$ : три одинарные связи у центрального атома) описывается совершенно аналогично. Спектральное уравнение имеет общий вид (9), в котором для левой части получаем

$$l(\xi) = l_2(\xi) = \frac{1}{3}(\xi^2 + 2\xi\xi_b) - \tau^2 + 1. \quad (11)$$

В точке  $\xi = 0$  функция  $l_2(\xi)$  принимает значение  $1 - \tau^2$ , в точности равное значению в этой точке правой части уравнения (9). Других общих точек у этих функций нет. Таким образом, получается, что единственное решение для связанного состояния – “нулевая мода”  $\varepsilon_0 = 0$  (на рис. 2 график функции (11) представлен кривой 3. В этом случае ТЛС аналогично солитону в одиночной цепочке.

Развитый здесь формализм позволяет дать качественное описание (без учета релаксации длин связей, которая будет рассмотрена ниже в рамках *ab initio* моделирования) электронного спектра молекулярных структур с конечными длинами ответвлений. Можно показать, что в Y-разветвителе поляронного типа (рис. 1a) в случае ответвления конечной длины, соответствующего цепочке 2 (или 3), ТЛС существуют при всех значениях  $\tau$  (при четном числе атомов в ответвлении, соответствующем насыщенным связям на конце цепочки). В случае ответвления, соответствующего цепочке 1, для табличных значений интегралов перескока ТЛС присутствуют только для числа атомов в ответвлении, большего или равного девяти. В случае Y-разветвителя солитонного типа (рис. 1b) решение типа “нулевая мода” (или солитонного типа) сохраняется при любом четном числе атомов в ответвлении.

**Ab initio моделирование.** Рассмотренная выше аналитическая модель имеет весьма упрощенный характер. Прежде всего, в ней не учитываются реальная геометрия атомов в цепочках, а также кулоновское внутри- и межцепочечное взаимодействие. Направления цепочек в Y-разветвителе не совпадают с направлением валентных связей в точке ветвления, которые соединяют ближайшие атомы и всегда расположены друг относительно друга под углом, близким к  $120^\circ$ , в случае  $sp^2$ -гибридизации валентных орбиталей атома в точке ветвления. Цепочка *транс*-полиацетилена (в предположении ее линейности) направлена вдоль линии, проходящей через эквивалентные атомы цепочки, т.е. через соседей, следующих за ближайшими. Нетрудно показать, что для Y-разветвителя типа рис. 1a возможны четыре неэквивалентные плоские конфигурации, различающиеся ориентацией цепочек. Две из них, отвечающие наборам углов между цепочками ( $162.3^\circ, 81.2^\circ, 116.3^\circ$ ) и ( $122.6^\circ, 118.2^\circ, 119.2^\circ$ ), представлены на рис. 3a и b соответственно (первым в

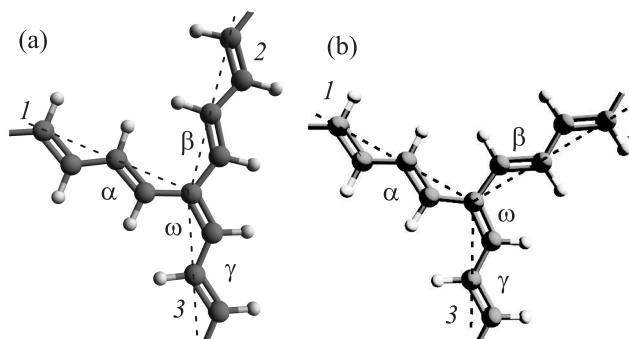


Рис. 3. Y-разветвитель из линейных молекул полиацетилена. Пунктиром обозначены линии молекулярных цепочек

скобках указан угол между цепочками 2 и 3). Заметим, что даже симметричная по углам между цепочками конфигурация (рис. 3b) несимметрична по отношению к расположению реальных атомов. Следовательно, с учетом кулоновского взаимодействия распределение электронной плотности для отдельных орбиталей может быть несимметричным. Для Y-разветвителя солитонного типа (рис. 1b) возможны всего две неэквивалентные конфигурации, одна из которых обладает осью третьего порядка и соответствующей симметрией распределения атомов и электронной плотности.

Корректный учет реальной геометрии атомов и кулоновского взаимодействия обеспечивает использование *ab initio* моделирования. Вычисления про-

водились методами теории функционала плотности. Обменно-корреляционные составляющие полной энергии учитывались с помощью гибридного функционала B3LYP, дающего наилучшее соответствие энергии НОМО-орбитали экспериментальным данным [14, 15]. Структура многоэлектронной волновой функции выбиралась аналогичной методу Хартри–Фока (RHF). Использовался базисный набор 6-311+G, содержащий дополнительную поляризационную функцию, соответствующую высокоэнергетичной *d*-орбитали. Учет межэлектронного взаимодействия в молекуле полиацетилена приводит к асимметричному расположению уровней локализованных состояний относительно середины запрещенной зоны. Тем не менее качественная картина электронного спектра не меняется по сравнению с аналитическим расчетом.

Волновая функция внутренних ТЛС знакопеременна. Ее знак меняется при переходе через каждую одинарную связь, а значение амплитуды в атомах углерода зависит от взаимной ориентации ветвей. Распределение электронной плотности, соответствующее ТЛС, является асимметричным. Выберем в качестве меры асимметрии  $\eta$  отношение максимальных значений волновой функции вдоль линий химических связей  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  к максимальному значению волновой функции вдоль химической связи  $\omega$ . Для конфигурации, показанной на рис. 3а, параметр  $\eta$  для ветвей 1–3 равен 0.789, 0.705 и 0.968 соответственно. Таким образом, электронная плотность ТЛС смещена в 3-ю ветвь и распределена в основном вдоль 1-й и 3-й цепочек. Данные цепочки соответствуют изначально линейной молекуле полиацетилена, к которой при образовании разветвителя присоединен дополнительный отросток (ветвь 2). В случае конфигурации, показанной на рис. 3б, электронная плотность ТЛС также смещена в сторону ветви 3, но практически одинакова в ветвях 1 и 2. Значения параметра  $\eta$  для ветвей 1–3 равны 0.72, 0.72 и 0.95 соответственно. В обеих конфигурациях разветвителя солитонного типа при учете кулоновского взаимодействия решения типа “нулевой моды” сохраняются. Расчеты также показывают, что возможен переход к молекулярной конфигурации, отвечающей *sp*<sup>3</sup>-гибридизации валентных орбиталей центрального атома в точке ветвления, сопровождающийся исчезновением ТЛС из-за разрыва делокализованных  $\pi$ -орбиталей.

**Заключение.** В настоящей работе мы показали, что в Y-разветвителе с двойной связью (рис. 1а) в запрещенной зоне имеется пара уровней локализованных состояний, аналогичных энергетическим уров-

ням полярона в модели полиацетилена. Разветвитель с одинарными связями на центральном атоме (рис. 1б) аналогичен солитону в линейной молекуле полиацетилена.

Полученные результаты могут быть использованы при молекулярном конструировании органических и углеродных материалов с высокой концентрацией локализованных зарядов, используемых, в частности, при создании суперконденсаторов [16, 17]. В настоящее время основное направление исследований в данной области связано с разработкой материалов с развитой поверхностью. Ветвящиеся структуры можно рассматривать как развитие и распространение идеологии систем с развитой поверхностью на молекулярный уровень.

Работа выполнена при частичной поддержке программы фундаментальных исследований президиума РАН. Авторы признательны В.М. Кобрянскому и Ю.А. Успенскому за полезные обсуждения.

1. A. Heeger, Rev. Mod. Phys. **73**, 681 (2001).
2. R. Friend, Nature **441**, 37 (2006).
3. T. Aida, E. W. Meijer, and S. I. Stupp, Science **335**, 813 (2012).
4. J. A. Pople and S. H. Walmsley, Mol. Physics **5**, 15 (1962).
5. С. А. Бразовский, Письма в ЖЭТФ **28**, 656 (1978).
6. W.-P. Su, J. R. Schrieffer, and A. J. Heeger, Phys. Rev. Lett. **42**, 1698 (1979).
7. С. А. Бразовский, Н. Н. Кирова, Письма в ЖЭТФ **33**, 6 (1981).
8. A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, and W.-P. Su, Rev. Mod. Phys. **60**, 781 (1988).
9. A. O. Patil, A. J. Heeger, and F. Wudl, Chem. Rev. **88**, 183 (1988).
10. В. М. Кобрянский, Т. А. Кулаков, Д. Ю. Паращук, Письма в ЖЭТФ **57**, 530 (1993).
11. F. L. Carter, Physica D **10**, 185 (1984).
12. А. А. Горбацевич, М. Н. Журавлев, Письма в ЖЭТФ **90**, 634 (2009).
13. R. Jackiw and C. Rabi, Phys. Rev. D **13**, 3398 (1976).
14. Ch. Ho Choi, M. Kertesz, and A. Karpfen, J. Chem. Phys. **107**, 6712 (1997).
15. D. Jacquemin, E. A. Perpète, I. Ciofini, and C. Adamo, Chem. Phys. Lett. **405**, 376 (2005).
16. Y. Zhu, Sh. Murali, M. D. Stoller, K. J. Ganesh, W. Cai, P. J. Ferreira, A. Pirkle, R. M. Wallace, K. A. Cychosz, M. Thommes, D. Su, E. A. Stach, and R. S. Ruoff, Science **332**, 1537 (2011).
17. Yu. Li, Z. Li, and P. K. Shen, Adv. Mater. **25**, 2474 (2013).