

Національна Академія Наук України  
Інститут теоретичної фізики ім. М.М. Боголюбова

На правах рукопису

Толох  
Ігор Степанович

ОРІЄНТАЦІЙНО-ЗАЛЕЖНЕ  
ТУНЕЛЮВАННЯ ЕЛЕКТРОНА В  
МАКРОМОЛЕКУЛЯРНИХ СИСТЕМАХ

01.04.02 — Теоретична фізика

Автореферат дисертації  
на здобуття вченого ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Київ—1996

530.1

ДВ. 36.233

Дисертацією є рукопис.

ЛНІБ України ім.В.Стефаника

Робота виконана

в Інституті



00757297 (.)

ім. М.М. Боголюбова

Національної Академії наук України

Науковий керівник:

доктор фіз.-мат. наук, професор  
Петров Ельмар Григорович

Офіційні опоненти:

доктор фіз.-мат. наук, професор  
Висоцький Володимир Іванович  
доктор фіз.-мат. наук  
Волков Сергій Наумович

Провідна організація:

Інститут фізики НАН України,  
м. Київ

Захист відбудеться "26" зрудня 1996 р. о(б)  
11<sup>00</sup> на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 01.76.01 при Інституті теоретичної фізики ім. М.М. Боголюбова Національної Академії Наук України (252143, м. Київ-143, вул. Метрологічна, 14-б).

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Інституту теоретичної фізики ім. М.М. Боголюбова НАН України.

Автореферат розіслано "20" истопада 1996 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради  
доктор фіз.-мат. наук

В.Є. КУЗЬМИЧЕВ

## Загальна характеристика роботи

Актуальність теми. Вивчення процесів тунельного переносу електронів в молекулярних структурах внаслідок їх широкої розповсюдженості (від електропровідності твердих тіл до фотосинтезу і клітинної енергетики) представляє інтерес для широкого кола задач фізики, хімії та біології. Обширні дослідження цих процесів тривають впродовж останніх трьох десятиріч та мають велике теоретичне і практичне значення для біоенергетики та молекулярної електроніки. Розвиток нової експериментальної техніки і технології (скануюча тунельна мікроскопія, синтез електропровідних молекулярно-допованих полімерів, рентгеноструктурний аналіз складних білково-ліпідних комплексів) став фактором, який останнім часом значно стимулював зріст інтересу до цих досліджень.

Незважаючи на значні досягнення у вивченні механізмів транспорту електронів через молекулярні структури, що знаходяться у конденсованому середовищі, існує цілий ряд теоретичних проблем, котрі на даний час залишаються ще недостатньо дослідженими. Одна з таких проблем – вплив конфігурації електронно-транспортного комплексу та електронної структури його компонентів на кінетику перенесення електронів. Складність проблеми полягає у тому, що реальні об'єкти досліджень – це різноманітні макромолекулярні комплекси (наприклад, металопротеїни) або великі багатоатомні органічні молекули, що мають сотні електронів і взаємодіють між собою та з оточуючим середовищем.

Один із шляхів розв'язання цієї проблеми, запропонований у ряді робіт у 80-х роках, полягає у розгляді спрощених моделей складних молекул з подальшим розрахунком електронних матричних елементів переносу електрона на модельних хвильових функціях. Саме

цими матричними елементами визначається залежність швидкості тунельного переносу електрона між молекулярними компонентами електронно-транспортного комплексу від взаємного розташування та орієнтації цих компонентів. Зокрема, були розглянуті моделі порфіринових молекул у вигляді сплюснутих сфероїдів та отримані орієнтаційні залежності електронних матричних елементів перенесення електрона між ними.

Порфіринові молекули привертають до себе особливу увагу. Входячи до складу білкових макромолекул у вигляді простетичних груп вони слугують редокс-центрами при перенесенні електронів по дихальному ланцюжку мітохондрій та у фотосинтезуючих мембранах рослин і бактерій. Деякі з цих молекул містять у своєму центрі іони перехідних металів (наприклад іони заліза), котрі відіграють суттєву роль у процесі окислення чи відновлення молекули. Це необхідно враховувати при виборі моделі металопорфірину для розгляду тунельного переносу електрона між такими молекулами, що не було зроблено у попередніх роботах.

Досить часто до складу електронно-транспортної системи входять електроди, процеси переносу електрона між котрими та суміжними з ними молекулярними компонентами системи необхідно враховувати при розгляді кінетики перенесення електронів. Тому дослідження швидкості тунельного перенесення електрона в залежності від орієнтації молекули відносно поверхні електрода заслуговує уваги.

**Мета роботи** полягала у дослідженні залежності швидкості неадиабатичного тунельного переносу електрона від взаємного розташування та орієнтації молекулярних компонентів електронно-транспортної системи, що знаходяться в діелектричному оточенні, характеристик їх одночасткових електронних станів (симетрія, розподіл електронної густини). Для цього в наближенні одноелектронної мо-

делі були розглянуті три різні випадки тунелювання електрона:

- донорно-акцепторне тунельне перенесення електрона між порфириновими молекулами (залізопорфирин, порфін), які знаходяться в діелектричному середовищі;
- тунелювання електрона між плоскою кільцевою молекулою (кільцевим полієном), що має спряжену систему  $\pi$ -електронів, та поверхнею кристалу;
- тунелювання електрона між молекулами лінійних полієнів, що знаходяться в діелектричному середовищі.

Наукова новизна результатів дисертаційної роботи полягає у тому, що в ній уперше:

- в рамках одноелектронної моделі проведено дослідження орієнтаційних залежностей швидкості тунельного перенесення електрона між молекулами залізопорфиринів з урахуванням як атомних орбіталей атомів порфиринового кільця, так і  $3d$  атомних орбіталей іона заліза. Знайдено, що характер цих залежностей залежить від симетрії молекулярних орбіталей залізопорфиринів, а також способу зміни взаємної орієнтації молекул;
- показано, що існують такі взаємні орієнтації порфиринових молекул, відносно невеликі зміни яких (поворот на  $10 - 20$  градусів) призводять до значних змін (на порядок і більше) константи швидкості тунельного переносу електрона;
- запропоновано модель, яка дозволяє аналітично дослідити орієнтаційні залежності ймовірності тунельного переносу електрона між плоскою кільцевою молекулою, що має спряжену систему  $\pi$ -електронів, та поверхнею кристалу. Одержані загальні вирази для цих орієнтаційних залежностей;

- показано, що ймовірність тунелювання електрона між плоскою кільцевою молекулою та поверхнею кристалу залежить від орієнтації молекули відносно поверхні кристалу, характеристик і симетрії хвильових функцій початкового та кінцевого станів електрона, що переноситься, поляризаційних властивостей середовища, яке розділяє молекулу і поверхню кристалу;
- виявлено ефект суттєвого зростання (на порядок і більше) ймовірності тунельного переносу електрона між двома молекулами лінійних полієнів, які знаходяться у діелектричному середовищі, при зближенні кінців цих молекул під час повздовжнього зсуву при колінеарному та перпендикулярному розташуванні їхніх повздовжніх осей. Показано наявність сильних орієнтаційних залежностей ймовірності тунелювання електрона при зміні кута між цими повздовжніми осями.

Наукова і практична цінність. Результати дисертації можуть бути використані при дослідженні транспорту електронів у біосистемах за участю цитохромів – білкових макромолекул, до складу яких входять залізопорфірини. Вони також можуть бути корисними для розробки молекулярних електронних пристроїв та вивчення їх електронно-транспортних властивостей.

Апробація роботи та публікації. Результати дисертації доповідались і обговорювались на: наукових семінарах Інституту теоретичної фізики ім. М.М. Боголюбова НАН України (Київ, 1988-1996); конференціях молодих вчених ІТФ НАН України ім. М.М. Боголюбова (Київ, 1988-1989); V Міжнародному симпозіумі “Надшвидкі процеси у спектроскопії” (Вільнюс, 1987); Всесоюзному семінарі “Лазерна спектроскопія складних молекул” (Таллін, 1988); II Всесоюзному симпозіумі “Кінетика процесів переносу зарядів у гомогенних

та гетерогенних системах” (Тбілісі, 1989); Всесоюзній конференції “Електроніка органічних матеріалів (ЭЛОРМА-90)” (Домбай, Ставропольський край, 1990); Міжнародній конференції “Фізика в Україні” (Київ, 1993); 11-му Міжнародному біофізичному конгресі (Будапешт, 1993); 8-му Міжнародному конгресі по квантовій хімії (Прага, 1994).

По темі дисертації опубліковано дев'ять робіт, три з яких – у вигляді статей, п'ять – видано препринтами та одна – у збірнику праць конференції.

**Особистий внесок автора.** У роботах, що виконані зі співавторами, особистий внесок полягав у формулюванні постановки задачі, виконанні всіх основних розрахунків і формулюванні висновків.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота викладена на 138 сторінках машинописного тексту, включаючи 40 рисунків. Вона складається із Вступу, трьох глав, Основних результатів, додатку та списку літератури, що містить 133 найменування.

## Зміст роботи

У **Вступі** обгрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету дослідження та основні положення, що виносяться на захист, наведено її стислий зміст і відомості про апробацію роботи.

**Перша глава** дисертації присвячена дослідженню орієнтаційних залежностей константи швидкості неадиабатичного донорно-акцепторного тунельного перенесення електрона між молекулами залізопорфіринів ( $\text{FeP}$ ), що знаходяться в діелектричному середовищі, а також між залізопорфірином і порфіном ( $\text{P}$ ). Тунелювання електрона розглядається в рамках наближення одноелектронної моделі з використанням в якості орбіталей електронів залізопорфірина змішаних молекулярних орбіталей ( $\text{MO}$ ), які враховують можливе примішу-

вання  $2p$  і  $2s$  атомних орбіталей (АО) атомів азоту та вуглецю порфіринового остову до  $3d$  АО іона заліза.

У розділі 1.1 цієї глави описані наближення, котрі дозволяють звести розгляд орієнтаційних залежностей константи швидкості донорно-акцепторного переносу електрона до розгляду орієнтаційних залежностей інтегралів перекриття МО донора (D) та акцептора (A). На основі аналізу електронної структури залізорпорфіринів обґрунтовано використання змішаних МО цих молекул для дослідження тунелювання електрона між ними та приведено їх вигляд.

У наближенні Франка-Кондона константа швидкості  $k$  неадиабатичного тунельного перенесення електрона має вигляд:

$$k = \frac{2\pi}{\hbar} |T_{DA}|^2 FC, \quad (1)$$

де  $T_{DA}$  – електронний матричний елемент переносу,  $FC$  – фактор Франка-Кондона, пов'язаний зі змінами коливальних станів ядерної підсистеми молекул D, A та оточення, що викликані переносом електрона. Вважається, що  $FC$  не залежить від взаємної орієнтації D і A або такою залежністю можна знехтувати порівняно з орієнтаційною залежністю  $T_{DA}$ .

В рамках наближення одноелектронної моделі  $T_{DA}$  можна виразити через ефективні одноелектронні матричні елементи

$$T_{DA} = \langle \Psi_D | H_{el} | \Psi_A \rangle - S_{DA} \langle \Psi_D | H_{el} | \Psi_D \rangle, \quad (2)$$

де  $S_{DA} = \langle \Psi_D | \Psi_A \rangle$  – інтеграл перекриття МО,  $H_{el}$  – одночастинковий ефективний гамільтоніан електрона, що переноситься

$$H_{el} = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_D(\vec{r}) + V_A(\vec{r}). \quad (3)$$

При достатньо великих відстанях між D і A ( $S_{DA} \ll 1$ ) та переважно кулонівському характері ефективних потенціальних енергій  $V_{D(A)}(\vec{r})$

припускається, що справедливі наступні наближення

$$T_{DA} = \langle \Psi_D | V_A | \Psi_A \rangle \sim S_{DA}. \quad (4)$$

Враховуючи (1) це дає змогу вважати, що  $k \sim |S_{DA}|^2$ .

Для розрахунку орієнтаційних залежностей  $S_{DA}$  використовуються змішані МО залізопорфіринів (група симетрії  $D_{4h}$ ), які мають загальний вигляд

$$|\Psi(\vec{r})\rangle = a |3d\rangle + (1 - a^2)^{1/2} |\Psi_L(\vec{r})\rangle, \quad (5)$$

де  $a$  - коефіцієнт змішування, а лінійна комбінація АО порфіринового остову  $|\Psi_L(\vec{r})\rangle$  може бути, відповідно симетрії  $3d$  АО, записана як

$$b_{1g} d_{x^2-y^2} : |\Psi_L\rangle = \frac{1}{2} (|sp^2\rangle_{N1} - |sp^2\rangle_{N2} + |sp^2\rangle_{N3} - |sp^2\rangle_{N4}), \quad (6)$$

$$a_{1g} d_{z^2} : |\Psi_L\rangle = -\frac{1}{2} (|sp^2\rangle_{N1} + |sp^2\rangle_{N2} + |sp^2\rangle_{N3} + |sp^2\rangle_{N4}), \quad (7)$$

$$e_g d_{xz} : |\Psi_L\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} (-|2p_z\rangle_{N1} + |2p_z\rangle_{N3} + |2p_z\rangle_{C7} + |2p_z\rangle_{C8} - |2p_z\rangle_{C11} - |2p_z\rangle_{C12}). \quad (8)$$

У виразах (6), (7)  $|sp^2\rangle_N$  є  $sp^2$ -гібридна АО атому азота

$$|sp^2\rangle_N = \frac{1}{\sqrt{3}} (\sqrt{2} |2p_z\rangle_N - |2s\rangle_N). \quad (9)$$

В якості МО молекул порфіна (група симетрії  $D_{2h}$ ) використовується хвильова функція виду

$$|\Psi_{a_u}\rangle = \frac{1}{\sqrt{8}} [|2p_z\rangle_{C5} - |2p_z\rangle_{C6} + |2p_z\rangle_{C7} - |2p_z\rangle_{C8} + |2p_z\rangle_{C9} - |2p_z\rangle_{C10} + |2p_z\rangle_{C11} - |2p_z\rangle_{C12}]. \quad (10)$$

Оскільки основний вклад у  $S_{DA}$  на великих відстанях дають тільки "хвостові" частини хвильових функцій, то в якості АО використовуються дійсні воднеподібні хвильові функції, радіальна частина

яких на великих відстанях поводить себе як  $r^{n-1} \exp(-\alpha r)$ , де  $\alpha$  - параметер, що характеризує згасання АО в діелектричному середовищі і враховує його поляризаційні властивості. Значення  $\alpha$  лежать у діапазоні  $0,35 - 1,0 \text{ \AA}^{-1}$ .

У розділі 1.2 досліджуються орієнтаційні залежності швидкості тунельного переносу електрона між двома молекулами FeP, який відповідає окисно-відновній реакції  $\text{Fe}^{2+}\text{P} + \text{Fe}^{3+}\text{P} \rightarrow \text{Fe}^{3+}\text{P} + \text{Fe}^{2+}\text{P}$ . З цією метою проводяться розрахунки орієнтаційних залежностей інтегралів перекриття МО залізорпорфиринів, які, на основі співвідношення (4), пропорційні електронним матричним елементам  $T_{DA}$ .

При знаходженні іона заліза молекули D у високоспіновому ( $S = 2$ )  $d^6$ -стані можна вважати, що відбувається перенесення електрона між двома  $b_{1g} d_{x^2-y^2}$  МО. На рис.1а наведені орієнтаційні залежності  $S_{DA}$  цих МО при переході молекул D і A з конфігурації  $f - f$  (молекула над молекулою, їх площини паралельні,  $z$ -осі співпадають) у конфігурацію  $e - e$  (молекули розташовані в одній площині ребром до ребра,  $x$ -осі співпадають). При цьому центр A рухається по колу радіуса  $R = 18 \text{ \AA}$ , його положення задається кутом  $\theta$ , площини молекул залишаються паралельними. Криві 1 - 6 відповідають різним значенням коефіцієнта змішування  $a$ .

При  $a = 1.0$ , коли вся електронна густина МО локалізована на  $3d_{x^2-y^2}$  АО заліза, перехід  $f - f \rightarrow e - e$  приводить до значного (на порядок) зростання  $S_{DA}$ . Таке зростання обумовлено зміною характеру перекриття  $3d$ -АО: від слабкого -  $\delta$ -типу (при  $\theta = 0$ ) до сильного -  $\sigma$ -типу (при  $\theta = 90^\circ$ ). Для даного  $a$  залежність  $S_{DA}$  від  $\theta$  можна навести в аналітичному вигляді

$$S_{DA}(\theta) = \frac{1}{4} \sin^2(2\theta) S_{xx} + \frac{3}{4} \sin^4(\theta) S_{z^2} + \frac{1}{4} [1 + \cos^2 \theta]^2 S_{x^2-y^2}, \quad (11)$$

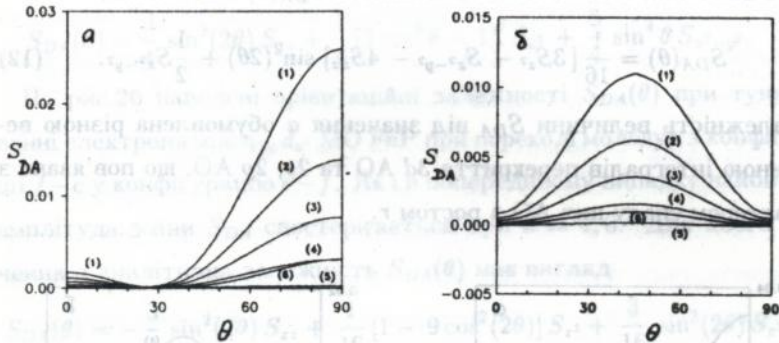


Рис. 1. Орієнтаційні залежності інтегралу перекриття  $b_{1g} d_{x^2-y^2}$  МО молекул FeP для різних значень  $a^2$  (крива 1 -  $a^2 = 1,0$ ; 2 -  $a^2 = 0,8$ ; 3 -  $a^2 = 0,6$ ; 4 -  $a^2 = 0,4$ ; 5 -  $a^2 = 0,2$ ; 6 -  $a^2 = 0,0$ ) при переході: (а)  $f - f \rightarrow e - e$  та (б)  $f - e \rightarrow e - f$ .

де

$$S_{z^2} = \langle (3d_{z^2})_D | (3d_{z^2})_A \rangle, \quad S_{x^2} = \langle (3d_{x^2})_D | (3d_{x^2})_A \rangle,$$

$$S_{x^2-y^2} = \langle (3d_{x^2-y^2})_D | (3d_{x^2-y^2})_A \rangle$$

інтеграли перекриття відповідних  $3d$ -АО в конфігурації  $f - f$ .

В іншому крайньому випадку ( $a = 0,0$ ) спостерігається ще більш сильна відносна зміна величини  $S_{DA}$ . При цьому, значний вклад у зростання  $S_{DA}$  вносить не тільки зміна орієнтацій АО, але й наближення атомів порфіринових остовів при переході від  $f - f$  до  $e - e$  конфігурації, хоча самі абсолютні значення  $S_{DA}$  приблизно на порядок менші, ніж у випадку  $a = 1,0$ .

На рис.1б наведені орієнтаційні залежності  $S_{DA}(\theta)$  при переході молекул D і A з конфігурації  $f - e$  у конфігурацію  $e - f$  (центр A рухається в площині  $yz$  молекули D). Як і в попередньому випадку найбільша амплітуда зміни  $S_{DA}$  спостерігається при  $a = 1,0$ . Для

цього значення  $a$  аналітична залежність  $S_{DA}(\theta)$  має вигляд

$$S_{DA}(\theta) = \frac{1}{16} [3S_{z^2} - S_{x^2-y^2} - 4S_{xz}] \sin^2(2\theta) + \frac{1}{2} S_{x^2-y^2}. \quad (12)$$

Залежність величини  $S_{DA}$  від значення  $a$  обумовлена різною величиною інтегралів перекриття  $3d$  АО та  $2s$ ,  $2p$  АО, що пов'язано з характером спаду цих АО з ростом  $r$ .

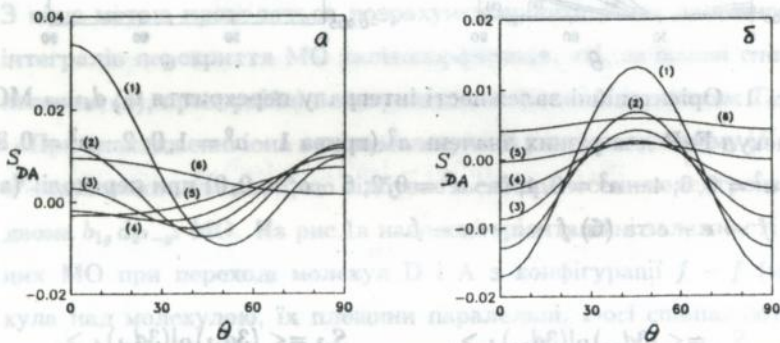


Рис. 2. Орієнтаційні залежності інтегралу перекриття  $a_{1g} d_{z^2}$  МО молекул FeP для різних значень  $a^2$  (крива 1 -  $a^2 = 1,0$ ; 2 -  $a^2 = 0,8$ ; 3 -  $a^2 = 0,6$ ; 4 -  $a^2 = 0,4$ ; 5 -  $a^2 = 0,2$ ; 6 -  $a^2 = 0,0$ ) при переході: (а)  $f - f \rightarrow e - e$  та (б)  $f - e \rightarrow e - f$ .

Якщо молекула D до переносу, а молекула A після знаходиться в  ${}^3E_g$  стані ( $d_{xy}$ )<sup>2</sup>, ( $d_{\pi}$ )<sup>3</sup>, ( $d_{z^2}$ )<sup>1</sup>, то можна вважати, що перенесення електрона здійснюється між  $a_{1g} d_{z^2}$  МО залізопорфіринів, котрі є НОМО-орбіталями для даного електронного стану. На рис.2а наведені орієнтаційні залежності  $S_{DA}$  цих МО при переході від конфігурації  $f - f$  до конфігурації  $e - e$ . Як і в попередніх випадках амплітуда змінення  $S_{DA}$  зменшується зі зменшенням  $a$ , проте на відміну від них змінюється і характер залежності  $S_{DA}(\theta)$ . Це пов'язано зі знакозмінністю в функції (6) у випадку  $b_{1g} d_{x^2-y^2}$  МО, що спричиняє компенсацію вкладів перекриття різних пар АО в  $f - f$  конфігурації.

Для  $a = 1, 0$  отримано наступну аналітичну залежність  $S_{DA}(\theta)$

$$S_{DA}(\theta) = \frac{3}{4} \sin^2(2\theta) S_{xz} + \frac{1}{4} [3 \cos^2 \theta - 1]^2 S_{z^2} + \frac{3}{4} \sin^4 \theta S_{x^2-y^2}. \quad (13)$$

На рис.26 наведені орієнтаційні залежності  $S_{DA}(\theta)$  при тунелюванні електрона між  $a_{1g} d_{z^2}$  МО FeP при переході молекул з конфігурації  $f-e$  у конфігурацію  $e-f$ . Як і в попередньому випадку найбільша амплітуда зміни  $S_{DA}$  спостерігається при  $a = 1, 0$ . Для цього значення  $a$  аналітична залежність  $S_{DA}(\theta)$  має вигляд

$$S_{DA}(\theta) = -\frac{3}{4} \sin^2(2\theta) S_{xz} + \frac{1}{16} [1 - 9 \cos^2(2\theta)] S_{z^2} + \frac{3}{16} \sin^2(2\theta) S_{x^2-y^2}. \quad (14)$$

У кінці розділу 1.2 розглянено орієнтаційні залежності при тунелюванні електрона між  $e_g d_{xz}$  МО залізопорфіринів для різних випадків розподілу електронної густини у змішаних МО.

Розділ 1.3 присвячений дослідженню орієнтаційних залежностей швидкості тунельного переносу електрона між молекулами залізопорфірина та порфіна. Як і в попередньому розділі при зміні орієнтації молекули знаходяться на відстані  $R = 18 \text{ \AA}$ , параметер згасання АО у діелектричному середовищі  $\alpha = 0,7 \text{ \AA}^{-1}$ . Розглянено тунелювання електрона за участю  $b_{1g} d_{x^2-y^2}$ ,  $a_{1g} d_{z^2}$  та  $e_g d_{xz}$  молекулярних орбіталей FeP та  $\Psi_{a_u}$  МО порфіна. У більшості з розглянутих випадків невелике зменшення електронної густини на  $3d$  АО змішаної МО призводить до зменшення амплітуди орієнтаційної залежності  $S_{DA}^2$ . Хоча при повному переході електронної густини на АО порфіринового остова амплітуда змінень  $S_{DA}^2$  стає порівняною з початковою, а часом і перевищує її.

У другій главі проведено дослідження орієнтаційних залежностей швидкості неадіабатичного тунельного переносу електрона між плоскою кільцевою молекулою, що має спряжену систему  $\pi$ -електронів, та поверхнею кристалу. Глава розпочинається коротким вступом,

у якому обґрунтовано актуальність дослідження проблеми тунелювання електрона між молекулою та поверхнею кристалу, наведено загальні вирази для електронного матричного елемента переносу, яким визначається орієнтаційна залежність швидкості переносу.

У розділі 2.2 обговорюється вибір моделі поверхні кристалу та кільцевої молекули. Поверхня розглядається як площина, на якій відбувається сходиноквий стрибок потенціалу при переході від упорядкованої кристалічної області до діелектричного середовища. Хвильова функція поверхневого стану електрона при цьому має вигляд

$$\Psi_{\vec{k}_{\parallel}}(\vec{r}) = B u_{\vec{k}_{\parallel}}(\vec{r}) \exp(i\vec{k}_{\parallel}\vec{r}) \exp(-\xi(z+h)) \quad (15)$$

де  $\vec{k}_{\parallel} = (k_x, k_y, 0)$  – поверхневий блохівський хвильовий вектор стану, паралельний поверхні кристалу,  $u_{\vec{k}_{\parallel}}(\vec{r})$  – блохівська амплітудна функція. Величина  $\xi$  характеризує експоненціальне згасання поверхневого стану при віддаленні від поверхні і визначається двома константами

$$\xi = \begin{cases} \beta, & \text{при } z \geq -h; \\ \mu, & \text{при } z < -h. \end{cases} \quad (16)$$

В якості моделі плоскої кільцевої молекули використовується модель циклічного полієна. МО  $\pi$ -електронів у цій моделі:

$$\Psi_n(\vec{r}) = \sum_j^N C_{jn} |2p_z\rangle_j, \quad (17)$$

$$C_{jn} = N^{-1/2} \exp(i 2\pi j n / N), \quad (18)$$

де  $|2p_z\rangle_j$  – водневоподібні АО з параметером згасання  $\alpha$ .

У розділі 2.3, виходячи з того, що електронний матричний елемент переносу  $T_{n\vec{k}} \sim S_{n\vec{k}_{\parallel}} = \langle \Psi_n | \Psi_{\vec{k}_{\parallel}} \rangle$ , виводяться загальні вирази для інтегралу перекриття. При цьому використовуються наближення:  $u_{\vec{k}_{\parallel}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}_{\parallel}} = \text{const}$  в діелектричній області ( $z > -h$ ); інтегрування проводиться тільки у цій області.

Для інтегралів перекриття  $\Psi_{\vec{k}_{\parallel}}$  та базисних АО, по яким розкладаються  $|2p_x\rangle_j$  АО молекули, отримано наступні вирази

$$\langle (2p_x)_j | \Psi_{\vec{k}_{\parallel}} \rangle = i 2B u_{\vec{k}_{\parallel}} (\pi\alpha)^{1/2} \frac{\alpha^3}{\gamma^6} | \vec{k}_{\parallel} | e^{i\vec{k}_{\parallel} \vec{r}_j} \left\{ -e^{-\beta h_j} \frac{16\gamma^6}{(\beta^2 - \gamma^2)^3} + e^{-\gamma h_j} \gamma \left( \frac{8\gamma^2 - 9\gamma\beta + 3\beta^2}{(\beta - \gamma)^3} + \frac{3\beta - 5\gamma}{(\beta - \gamma)^2} \gamma h_j + \frac{\gamma^2 h_j^2}{\beta - \gamma} \right) \right\}, \quad (19)$$

$$\langle (2p_y)_j | \Psi_{\vec{k}_{\parallel}} \rangle = 0, \quad (20)$$

$$\langle (2p_z)_j | \Psi_{\vec{k}_{\parallel}} \rangle = 2B u_{\vec{k}_{\parallel}} (\pi\alpha)^{1/2} \frac{\alpha^3}{\gamma^5} e^{i\vec{k}_{\parallel} \vec{r}_j} \left\{ e^{-\beta h_j} \frac{16\gamma^5 \beta}{(\beta^2 - \gamma^2)^3} + e^{-\gamma h_j} \gamma^2 \left( \frac{\beta - 3\gamma}{(\beta - \gamma)^3} + \frac{3\gamma - \beta}{(\beta - \gamma)^2} h_j - \frac{\gamma}{\beta - \gamma} h_j^2 \right) \right\}, \quad (21)$$

де  $\gamma = (\alpha^2 + |\vec{k}_{\parallel}|^2)^{1/2}$ ,  $h_j$  - відстань від атома  $j$  до поверхні.

Розглядається поворот молекули навколо осі  $z$  системи координат, центр якої розміщено у центрі молекули на відстані  $h$  від поверхні кристалу. Ця вісь паралельна поверхні кристалу, а її напрям вибрано перпендикулярним хвильовому вектору  $\vec{k}_{\parallel}$ . При виводі залежності інтегралу перекриття  $S_{n\vec{k}_{\parallel}}$  від кута повороту молекули  $\theta$  сумування по індексу атомів молекули замінюється на інтегрування по їх кутовій координаті. В результаті інтегрування отримано

$$S_{n\vec{k}_{\parallel}}(\theta) = Z_K \left\{ \cos \theta \left[ \exp(-\beta h) A_1 I_n(q_1) + \exp(-\gamma h) (A_2 I_n(q_2) + \sin \theta A_3 2I'_n(q_2) + \sin^2 \theta A_4 4I''_n(q_2)) \right] + i \sin \theta \frac{|\vec{k}_{\parallel}|}{\gamma} \left[ \exp(-\beta h) B_1 I_n(q_1) + \exp(-\gamma h) (B_2 I_n(q_2) + \sin \theta B_3 2I'_n(q_2) + \sin^2 \theta B_4 4I''_n(q_2)) \right] \right\}, \quad (22)$$

де

$$q_1 = -\beta \rho \sin \theta + i |\vec{k}_{\parallel}| \rho \cos \theta,$$

$$q_2 = -\gamma\rho \sin \theta + i|\vec{k}_{\parallel}| \rho \cos \theta, \quad (23)$$

$I_n(q)$  - модифікована функція Бесселя комплексного аргумента,  $\rho$  - радіус молекули. Величини  $Z_K, A_1, \dots, A_4, B_1, \dots, B_4$  не залежать від кута  $\theta$  і визначаються наступними виразами

$$\begin{aligned} (e1) \quad Z_K &= Bu_{\vec{k}_{\parallel}} (\pi N \alpha)^{1/2} \frac{\alpha^3}{\gamma^5}, & A_1 &= \frac{32\gamma^5\beta}{(\beta^2 - \gamma^2)^3}, \\ (e2) \quad A_2 &= 2 \left[ \frac{\gamma^2(\beta - 3\gamma)}{(\beta - \gamma)^3} [1 - h(\beta - \gamma)] - \frac{\gamma^3 h^2}{\beta - \gamma} \right], \\ A_3 &= \rho \gamma^2 \left[ \frac{3\gamma - \beta}{(\beta - \gamma)^2} - \frac{2h\gamma}{\beta - \gamma} \right], \\ (e3) \quad A_4 &= -\frac{\rho^2 \gamma^3}{2(\beta - \gamma)}, & B_1 &= -\frac{32\gamma^6}{(\beta^2 - \gamma^2)^3}, \\ B_2 &= 2 \left[ \gamma^2 \frac{5\gamma - 3\beta}{(\beta - \gamma)^3} [1 - h(\beta - \gamma)] + \frac{(3 + \gamma^2 h^2)\gamma}{\beta - \gamma} \right], & (24) \\ B_3 &= \rho \gamma^2 \left[ \frac{3\beta - 5\gamma}{(\beta - \gamma)^2} + \frac{2h\gamma}{\beta - \gamma} \right], & B_4 &= \frac{\rho^2 \gamma^3}{2(\beta - \gamma)}. \end{aligned}$$

У розділі 2.4 аналізується залежність (22)  $S_{n\vec{k}_{\parallel}}$  від  $\theta$  у випадку малих кутів повороту ( $\beta\rho \sin \theta \ll 1$  і  $\gamma\rho \sin \theta \ll 1$ ). Шляхом розкладання  $I_n(q_{1,2})$  в ряд Тейлора по  $\theta$  для  $S_{n\vec{k}_{\parallel}}(\theta)$  отримано вираз, у якому дійсна та уявна частини добре розділені. Оскільки орієнтаційна залежність імовірності тунелювання електрона пропорційна  $|S_{n\vec{k}_{\parallel}}(\theta)|^2$  то після спрощення можна записати

$$W(\theta) \sim Z_K^2 \left( G_0^2 + \theta^2 [2G_0G_2 + G_1^2] \right), \quad (25)$$

де величини  $G_0, G_1$  і  $G_2$  не залежать від  $\theta$ .

У розділі 2.5 аналізується залежність (22)  $S_{n\vec{k}_{\parallel}}(\theta)$  у випадку малих значень  $|\vec{k}_{\parallel}|$  ( $|\vec{k}_{\parallel}|\rho \ll 1$ ). Отримані вирази як для  $\vec{k}_{\parallel} = 0$ , так і для  $\vec{k}_{\parallel} \neq 0$ . Графік залежності  $S_{n\vec{k}_{\parallel}=0}(\theta)/S_{n\vec{k}_{\parallel}=0}^{max}$  наведено на рис.3. Її характер визначається двома основними факторами: зменшенням

відстані до поверхні у частини атомів при повороті молекули (приводить до зростання  $S_{n\vec{k}_{\parallel}}$ ), та зміною кута нахилу  $2p_z$  АО молекули (приводить до спаду  $S_{n\vec{k}_{\parallel}}$  при великих кутах).

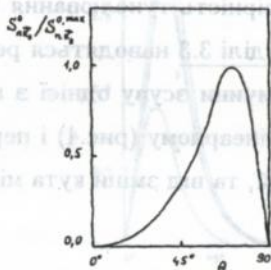


Рис.3 Залежність  $S_{n\vec{k}_{\parallel}}^0(\theta)/S_{n\vec{k}_{\parallel}}^{0,max}$  від кута повороту молекули  $\theta$  при  $\vec{k}_{\parallel} = 0$ .

У третьій главі досліджуються залежності ймовірності тунелювання електрона між молекулами лінійних полієнів  $H-(CH)_N-H$ , які знаходяться у діелектричному середовищі, від величини зсуву однієї з молекул вздовж своєї повздовжної осі та від зміни кута між цими осями при різних кутах між полієновими площинами. Глава розпочинається вступом, у якому обґрунтовано вибір лінійних полієнів в якості об'єкта дослідження. Цей вибір зумовлений, зокрема, тим, що полієнові молекули є добрими моделями фрагментів суцільного  $\pi$ -електронного спряження у полімерному ланцюжку поліацетилену.

У розділі 3.2 розглядається модель тунельного переносу електрона між молекулами лінійних полієнів. Початково молекули розташовані одна над одною на відстані  $10 \text{ \AA}$ . Їхні площини симетрії паралельні. Тунелювання розглядається в рамках одноелектронної моделі. МО полієнів  $\Psi_n(\vec{r})$  беруться у наближенні Хюккеля

$$\Psi_n(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N C_{jn} \varphi(\vec{r} - \vec{R}_j), \quad (26)$$

$$C_{jn} = \left( \frac{2}{N+1} \right)^{1/2} \sin \left( \frac{\pi nj}{N+1} \right), \quad n = 1, 2, \dots, N \quad (N - \text{парне}), \quad (27)$$

де  $\varphi(\vec{r} - \vec{R}_j) = |2p_z\rangle_j$  - водневоподібні АО атомів вуглецю з параметром згасання  $\alpha$ . Для подальших розрахунків взято два значення  $\alpha = 0,5 \text{ \AA}^{-1}$  та  $\alpha = 0,7 \text{ \AA}^{-1}$ . Як і у попередніх главах вважається, що ймовірність тунелювання  $W \sim |S_{DA}|^2$ .

У розділі 3.3 наводяться результати розрахунків залежності  $S_{DA}^2$  від величини зсуву однієї з молекул вздовж своєї повздовжньої осі при колінеарному (рис.4) і перпендикулярному (рис.5) розташуванні цих осей, та від зміни кута між цими осями (рис.6).

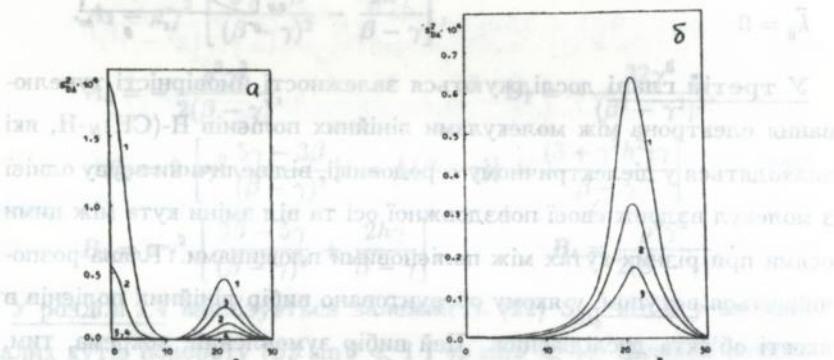


Рис.4. Залежність  $S_{DA}^2$  від величини зсуву  $m$  вздовж повздовжньої осі при колінеарному розташуванні полієнів. (а): крива 1 -  $\alpha = 0,5 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $n_D = n_A = 11$ ; крива 2 -  $\alpha = 0,7 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $n_D = n_A = 11$ ; крива 3 -  $\alpha = 0,5 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $n_D = 11$ ,  $n_A = 12$ ; крива 4 -  $\alpha = 0,7 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $n_D = 11$ ,  $n_A = 12$ . (б):  $\alpha = 0,5 \text{ \AA}^{-1}$ , крива 1 -  $n_D = 10$ ,  $n_A = 11$ ; крива 2 -  $n_D = 11$ ,  $n_A = 12$ ; крива 3 -  $n_D = 12$ ,  $n_A = 13$ .

На наведених залежностях спостерігається суттєве зростання величини  $S_{DA}^2$  при зближенні кінців цих молекул під час повздовжнього зсуву при колінеарному ( $m = 21$ ) та перпендикулярному ( $m = 11$ )

розташуванні їхніх повздожних осей.

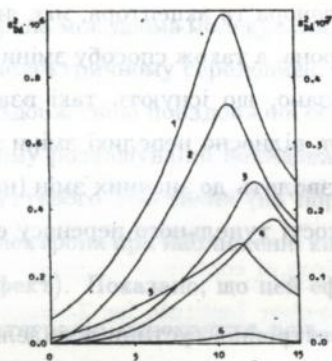


Рис. 6.

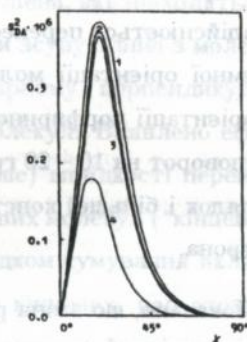


Рис.5. Залежність  $S_{DA}^2$  від величини зсуву  $m$  при перпендикулярному розташуванні полієнів.  $\alpha = 0,5 \text{ \AA}^{-1}$ : крива (1) -  $n_D = n_A = 11$ ; (2) -  $n_D = 11, n_A = 12$ ; (3) -  $n_D = n_A = 12$ ; (4) -  $n_D = 12, n_A = 11$ ; (5) -  $n_D = n_A = 13$ ; крива (6) -  $\alpha = 0,7 \text{ \AA}^{-1}, n_D = n_A = 11$ . Криві (3) і (4) відносяться до правої координатної осі.

У розділі 3.4 обговорюються результати отриманих залежностей  $S_{DA}^2$  від взаємного розташування та орієнтації молекул.

В заключній частині **Основні результати** сформульовані основні результати і висновки дисертаційної роботи. У додатку наведені вирази для водневоподібних атомних орбіталей.

## Основні результати роботи, що виносяться на захист

1. Досліджена орієнтаційна залежність константи швидкості неадіабатичного донорно-акцепторного переносу електрона між порфіриновими молекулами (залізорпорфіринами, порфінами), що знаходяться в однорідному діелектричному середовищі. Знайдено,

що в одноелектронному наближенні її характер залежить від симетрій молекулярних орбіталей донора та акцептора, між якими здійснюється перенесення електрона, а також способу зміни взаємної орієнтації молекул. Показано, що існують такі взаємні орієнтації порфіринових молекул, відносно невеликі зміни яких (поворот на 10 – 20 градусів) призводять до значних змін (на порядок і більше) константи швидкості тунельного переносу електрона.

2. Показано, що зміна розподілу електронної густини в модельних змішаних молекулярних орбіталах залізорпорфірина (її зменшення на іоні заліза і відповідне збільшення на порфіриновому кільці без зміни симетрії орбіталі) впливає на швидкість тунельного переносу електрона. Перехід електронної густини з  $3d$  атомних орбіталей іона заліза на орбіталі атомів порфіринового кільця приводить, як правило, лише до зменшення амплітуди змін в орієнтаційних залежностях константи швидкості тунелювання електрона без суттєвих змін їх форми та відносного орієнтаційного ефекту.

3. Побудована модель, яка дозволяє аналітично дослідити орієнтаційні залежності ймовірності неадиабатичного тунельного переносу електрона між плоскою кільцевою молекулою, яка має спряжену систему  $\pi$ -електронів, та поверхнею кристалу. Показано, що в одноелектронному наближенні ймовірність тунельного переносу електрона залежить від орієнтації кільцевої молекули відносно поверхні кристалу, характеристик і симетрії хвильових функцій початкового та кінцевого станів електрона, що переноситься, поляризаційних властивостей середовища, яке розділяє молекулу і поверхню кристалу.

4. Досліджена залежність ймовірності тунельного переносу електрона між двома молекулами лінійного полієна, які знаходяться у діелектричному середовищі, від величини зсуву однієї з молекул вздовж своєї повздовжньої осі при колінарному і перпендикулярному розташуванні повздовжніх осей молекул. Виявлено ефект суттєвого зростання (на порядок і більше) швидкості переносу електрона при наближенні кінців полієнових молекул ("кінцевий" ефект). Показано, що цей ефект є наслідком сумування вкладів інтегралів перекриття всіх, а не тільки кінцевих, пар атомних орбіталей атомів вуглецю. Величина зростання ймовірності переносу електрона залежить від симетрії молекулярних орбіталей початкового та кінцевого станів електрона, що переноситься.
5. Показано наявність сильних орієнтаційних залежностей ймовірності тунелювання електрона між лінійними полієнами при зміні кута між повздовжніми осями полієнових ланцюжків при різних кутах між полієновими площинами. Виявлено, що відносний орієнтаційний ефект слабо залежить від зміни симетрії молекулярних орбіталей початкового та кінцевого станів електрона.

## **Матеріали дисертації опубліковані в наступних роботах:**

1. Толох И.С. Ориентационно-зависимое тунелирование электрона между железопорфиринами // Докл. АН УССР, Сер. А - 1989. - № 12, С. 49-52.
2. Демиденко А.А., Петров Э.Г., Толох И.С. Ориентационно-зависимое тунелирование электрона в фотосинтезе. - В кн.: Спектроскопия неметаллических кристаллов / Под ред. М.Т.Шпака /

- Киев : Наукова думка, 1990. – С. 152-156.
3. Petrov E.G., Tolokh I.S., Demidenko A.A. and Gorbach V.V. Electron transfer properties of quantum molecular wires // Chem. Phys. – 1995. – V. 193, N 1. – P. 237-253.
  4. Tolokh I.S. Orientation dependent tunnel electron transfer between plane ring molecule and crystal surface. – In: International Conference “Physics in Ukraine”. Proceedings of contributed papers. Radiophysics and electronics. – Bogolyubov Institute for Theoretical Physics, Kiev, 1993, P. 254-257.
  5. Толох І.С. Ориентаційно-залежне тунелювання електрона між залізопорфіринами. – Препринт ІТФ-89-39Р, Інститут теоретичної фізики АН України, Київ, 1989, 44 с.
  6. Толох І.С. Тунелювання електрона між залізопорфірином і порфіном. Ефект орієнтації. – Препринт ІТФ-89-48Р, Інститут теоретичної фізики АН України, Київ, 1989, 20 с.
  7. Demidenko A.A., Petrov E.G., Tolokh I.S. Orientation-dependent electron tunneling between linear polyenes. – Препринт ІТФ-89-87Е, Інститут теоретичної фізики АН України, Київ, 1990, 17 с.
  8. Толох І.С. Тунельний перенос електрона між плоскою кільцевою молекулою і поверхнею кристала. Ефект орієнтації. – Препринт ІТФ-91-3Р, Інститут теоретичної фізики АН України, Київ, 1991, 23 с.
  9. Tolokh I.S., Petrov E.G., Demidenko A.A. Electron-transfer properties of quantum molecular wires. II. Orientation-dependent electron tunneling. – Препринт ІТФ-94-32Е, Інститут теоретичної фізики НАН України, Київ, 1994, 24 с.

## Tolokh I.S. Orientation-dependent electron tunneling in macromolecular systems

The thesis for the scientific degree of candidate of physical and mathematical sciences, speciality 01.04.02 – theoretical physics, Bogolyubov Institute for Theoretical Physics, Nat. Acad. Sci. of Ukraine, Kiev, 1996.

Nine scientific works which contain a theoretical study of orientation effects at nonadiabatic tunnel electron transfer between embedded in dielectric medium porphyrin molecules, linear polyenes, plane ring molecule and surface of crystal are presented. It is shown that tunnel electron transfer rate can essentially depend on mutual orientation of electron-transfer system components, characteristics of their one-particle electronic states.

## Толох І.С. Орієнтаційно-залежне тунелювання електрона в макромолекулярних системах

Дисертація на соискание ученої ступені кандидата фізико-математических наук по спеціальності 01.04.02 – теоретическа фізика, Інститут теоретическої фізики ім. Н.Н.Боголюбова НАН України, Київ, 1996.

Защищається 9 научних робіт, котріє содержат теоретическе дослідження орієнтаційних ефектів при неадіабатическом тунелесном переносе електрона между находящимися в діелектрической среде молекулами порфіринов, лінейних полієнов, плоской кільцевой молекулой и поверхностью кристалла. Показано, что скорость тунелесного переноса електрона может существенно зависеть от взаимной орієнтації компонентів електронно-транспортной системы, характеристик их одночастичных електронных состояний.

Ключові слова: Тунелювання, електрон, орієнтація, заліпорфірин, порфін, полієн, поверхня кристалу.

43880

*Толох Ігор Степанович*

Орієнтаційно-залежне тунелювання електрона в макромолекулярних системах. (Автореферат дисертації на здобуття вченого ступеня кандидата фізико-математичних наук.)

---

Зам. – 103

Формат 60 × 90/16

Обл.-вид.арк. – 1,0

Підписано до друку

12.11.96 р.

Тираж 100 прим.

---

Поліграфічна дільниця ІТФ ім. М.М. Боголюбова НАН України.