

Топологические связанные состояния

А. А. Горбачевич¹⁾, М. Н. Журавлев*

[†] Санкт-Петербургский физико-технологический НОЦ РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия

* Московский государственный институт электронной техники, 124498 Москва, Россия

Поступила в редакцию 17 сентября 2009 г.

В приближении сильной связи показано, что в ветвящихся молекулах и квантовых проводниках существует особый тип электронных состояний, локализованных в окрестности точки изменения топологии. Связанные состояния данного типа присутствуют как снизу, так и сверху разрешенной зоны, то есть как для электронов, так и для дырок, что принципиально отличает их от связанных состояний, образующихся в минимуме потенциальной энергии. Декремент затухания волновой функции не зависит от зонных параметров и представляет собой инвариант, определяемый характеристикой топологии. Туннельное взаимодействие топологических связанных состояний существенным образом определяет изменение электронного спектра молекулярных систем при конфигурационных переходах.

PACS: 71.23.An

Существование связанных состояний частиц – важная особенность квантовой механики. Как известно, в одномерных и двумерных системах связанные состояния образуются на любом сколь угодно слабом притягивательном потенциале, а в трехмерном – на достаточно сильном потенциале [1]. В твердом теле, где могут существовать носители с противоположными зарядами, потенциал, создающий связанное состояние для электрона, служит рассеивающим барьером для дырки, и наоборот. Ниже показано, что в ветвящихся молекулах и квантовых проводниках могут существовать локализованные (в точке ветвления) состояния нового типа, которые образуются одновременно и для электрона, и для дырки.

Простейшей и наиболее изученной ветвящейся системой служит Y-разветвитель, образованный соединением в одной точке трех квантовых проводников, в роли которых могут выступать углеродные нанотрубки [2], электронные волноводы [3] или сложные супрамолекулярные соединения [4]. Y-разветвитель – существенно нелинейный прибор [5].

Как известно, в одномерных проводниках свойства возбуждений при низких энергиях определяются корреляционными эффектами [6]. В работах [7, 8] было показано, что наличие разветвления существенным образом модифицирует свойства латинжеровской жидкости, приводя к появлению новых неподвижных точек уравнений ренормгруппы и скейлинговых показателей. Рассмотренные в настоящей работе топологические связанные состояния расположены вне разрешенной зоны далеко от уровня Ферми, и

их существование не связано со свойствами низкоэнергетических возбуждений.

Рассмотрим Y-разветвитель, образованный соединением в одной точке трех полубесконечных атомных цепочек (рис.1а). Введем степень ветвления N

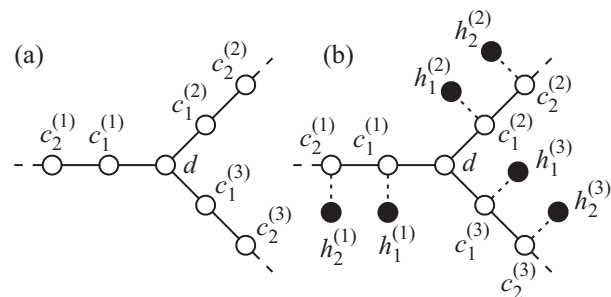


Рис.1. Условная схема Y-разветвителя, составленного из трех полубесконечных атомных цепочек (а), к каждому узлу которых присоединен дополнительный лигандный атом (б)

как число соединенных в одной точке атомных цепочек, уменьшенное на 2. В случае Y-разветвителя $N = 1$. Будем описывать данную молекулярную систему в приближении сильной связи, учитывая перескоки только между ближайшими соседями и отсчитывая номера узлов n от точки ветвления, которой соответствует $n = 0$. Уравнения для узельных амплитуд $c_n^{(i)}$ в каждой из $i = 1, 2, 3$ ветвей имеют стандартный вид:

$$\varepsilon c_n^{(i)} = \varepsilon_c c_n^{(i)} - t (c_{n-1}^{(i)} + c_{n+1}^{(i)}), \quad (1)$$

где ε – энергия носителя в цепочке, ε_c – узельная энергия (энергия электрона в изолированном атоме),

¹⁾ e-mail: aag@edu.ioffe.ru

t – интеграл перескока. Спин носителей не учитываем и обсудим его роль ниже. Для состояний непрерывного спектра уравнение (1) приводит к закону дисперсии одномерной цепочки $\varepsilon = \varepsilon(k) = \varepsilon_c - 2t \cos(ka)$, где k – волновой вектор, a – постоянная решетки. В точке ветвления ($n = 0$) имеем следующее соотношение, играющее роль граничного условия к уравнению (1):

$$\varepsilon d = \varepsilon_d d - t \left(c_1^{(1)} + c_1^{(2)} + c_1^{(3)} \right). \quad (2)$$

Здесь d – амплитуда электронной волновой функции в нулевом узле, ε_d – энергия электрона на этом узле.

Из аналогичного (1) уравнения для узельных амплитуд в узлах с $n = 1$ можно получить соотношение, связывающее узельные амплитуды в различных цепочках:

$$\tilde{c}_0^{(1)} = \tilde{c}_0^{(2)} = \tilde{c}_0^{(3)} = d, \quad (3)$$

где знак тильды обозначает экстраполированное на нулевой узел значение узельной амплитуды в цепочке, подчиняющееся уравнению (1).

В Y -разветвителе возможно существование двух типов связанных состояний, различающихся характером затухания последовательностей узельных амплитуд $c_n^{(i)}$:

$$c_{L,U} = (-1)^{pn} c e^{-\kappa a n}. \quad (4)$$

В одном случае (L : $p = 0$) последовательности атомных амплитуд $c_n^{(i)}$ являются монотонно затухающими, а в другом (U : $p = 1$) – знакопеременными и затухающими по модулю. Локализованным состояниям соответствуют энергии

$$\varepsilon_{L,U} = \varepsilon_c \mp 2t \operatorname{ch}(\kappa a). \quad (5)$$

Состояние L -типа можно трактовать как отщепившееся от дна разрешенной зоны, а состояние U -типа – как отщепившееся от потолка зоны. Далее мы их будем называть, соответственно, “нижним” и “верхним” состояниями. Из граничного условия (3) следует, что как для нижних, так и для верхних состояний амплитуды в цепочках на узлах, равноудаленных от точек ветвления, равны: $c^{(1)} = c^{(2)} = c^{(3)} = c$. В случае, если узельная энергия в точке ветвления совпадает с энергией атомов в цепочках $\varepsilon_d = \varepsilon_c$, для декремента затухания волновой функции связанного состояния (как верхнего, так и нижнего) имеем:

$$e^{-\kappa a} = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad (6)$$

что дает для энергии ионизации связанного состояния $\varepsilon_I = |\varepsilon_{s,as} - \varepsilon_c| - 2t$, отсчитанной от края зоны, следующее (одинаковое для верхнего и нижнего состояний) значение:

$$\varepsilon_I = \left(\frac{3\sqrt{2}}{2} - 2 \right) t. \quad (7)$$

Верхний уровень образует связанное состояние для дырки, а нижний – для электрона. Таким образом, изменение топологии системы, проявляющееся в наличии точки ветвления, представляет собой сильное возмущение, создающее локализованное состояние с энергией ионизации, сравнимой с шириной разрешенной зоны. Физическая причина образования топологического связанного состояния связана с выигрышем в энергии делокализации (кинетической энергии), который обусловлен наличием дополнительного, по отношению к одномерной цепочке, пути движения носителя в точке ветвления. Заметим, что, на первый взгляд, при движении носителя по одномерной траектории, образованной, например, цепочками 1 и 2, точку ветвления можно представить как узел с эффективной узельной энергией $\varepsilon_{c \text{ eff}}$ меньшей, чем исходная узельная энергия $\varepsilon_{c \text{ eff}} < \varepsilon_c$. Существенно, однако, что, в отличие от обычного потенциала, в рассматриваемой модели связанное состояние образуется как для электрона, так и для дырки. Поэтому точнее говорить о локальном изменении ширины разрешенной зоны ΔW , связанной с изменением характера кинематики носителей в окрестности точки ветвления. Из сказанного следует, что эффект локализации будет выражен тем сильнее, чем больше будет степень ветвления N . Записав аналогичное (2) соотношение для $N + 2$ цепочек, сходящихся в точке ветвления, получим для декремента затухания волновой функции

$$e^{-\kappa a} = \frac{N}{\sqrt{N+1}}.$$

Таким образом, декремент затухания волновой функции связанного состояния не зависит от зонных параметров и, по сути, представляет собой топологический инвариант. Энергия ионизации связанных состояний при этом равна

$$\varepsilon_I = \left(\frac{N+2}{\sqrt{N+1}} - 2 \right) t.$$

Кинематический эффект, связанный с изменением топологии системы, проявляется и при конечной длине ответвления (рис.2). На рисунке представлен график зависимости энергии связанных состояний от числа атомов в ответвлении.

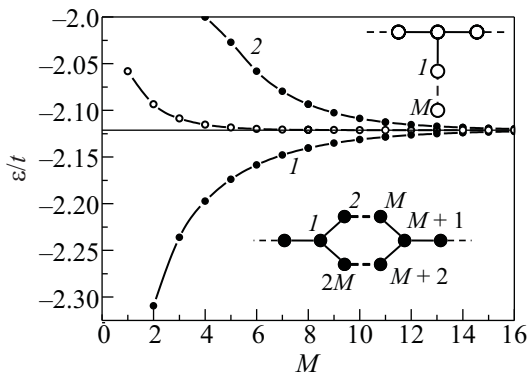


Рис.2. Зависимости энергий локализованных состояний, возникающих в точке соединения бесконечной и конечной атомных цепочек, от длины ответвления M (светлые точки) и в квантовом кольце, от длины полукольца (черные точки)

Симметрия верхних и нижних связанных состояний нарушается при узельной энергии атома в точке ветвления, не равной узельным энергиям атомов в цепочках. Введем безразмерные параметры:

$$\delta = \frac{\varepsilon_d - \varepsilon_c}{t}, \quad x = e^{-\kappa a}. \quad (8)$$

Связанным состояниям соответствуют значения $0 < x < 1$. Уравнения (1), (2) переписываются, соответственно, в виде

$$f(x) = \mp \delta, \quad f(x) = \frac{1}{x} - 2x, \quad (9)$$

где знак минус относится к нижнему, а знак плюс – к верхнему состояниям. При $\delta > 0$ верхнее состояние существует при любых значениях δ , а нижнее – только при $\delta < 1$. При $\delta < 0$, напротив, всегда существует нижнее состояние, а верхнее – только при $|\delta| < 1$. Таким образом, точка ветвления служит сильным возмущением, всегда приводящим к образованию связанного состояния.

Особенностью рассмотренной выше модели (рис.1а) и (1) служит то, что атом в точке ветвления имеет иное координационное число, чем атомы в цепочках. Таким образом, в модель уже изначально заложено химическое отличие атома в точке ветвления от атомов в цепочках. Чтобы явно продемонстрировать принципиальную роль в образовании локализованного состояния именно изменения топологии, рассмотрим более общую, чем (1), модель, в которой и атомы в цепочках, и атом в точке ветвления имеют одинаковое координационное

число (рис.1б). Уравнения для узельных амплитуд в цепочках имеют вид

$$\begin{aligned} \varepsilon c_n^{(i)} &= \varepsilon_c c_n^{(i)} - t (c_{n-1}^{(i)} + c_{n+1}^{(i)}) - \tau h_n^{(i)}, \\ \varepsilon h_n^{(i)} &= \varepsilon_h h_n^{(i)} - \tau c_n^{(i)}. \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь $h_n^{(i)}$ и $\varepsilon_h^{(i)}$ – узельная амплитуда и узельная энергия лигандного атома, связанного с n -м узлом в i -й цепочке, τ – интеграл перескока между атомом цепочки и лигандом. Энергетический спектр цепочек (4) (рис.1б) состоит из двух зон, разделенных щелью, обращаемой в нуль при $\tau = 0$. Уравнение для атома в точке ветвления сохраняет свой вид (4). Из уравнений (4) и (10) получим соотношение для определения декремента затухания x волновой функции соответственно нижнего и верхнего связанных состояний (4):

$$f(x) = \frac{\nu^2}{\mp \delta - 3x}. \quad (11)$$

Здесь x , $f(x)$, δ (с заменой ε_d на ε_h) те же, что и в (8), (9), $\nu = \tau/t$. Пусть, например, $\delta > 0$. Графическое решение уравнения (11) при $\delta = 3$, $\nu = 1.3$ представлено на рис.3. Левая часть уравнения (11) $f(x)$

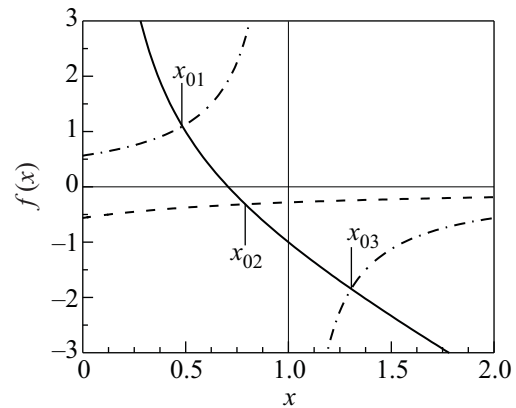


Рис.3. Графическое решение уравнения (11)

изображена сплошной, а правые части, соответственно, для нижнего и верхнего состояний – штриховой и штрих-пунктирной линиями. Поскольку график $f(x)$ пересекает ось x в точке $1/\sqrt{2}$, то при $\delta > 0$ уравнение (11) имеет физическое решение при любых значениях параметров модели (точка пересечения графиков $x_{01} < 1/\sqrt{2} < 1$), и, следовательно, всегда существует верхнее связанное состояние. При условии

$$\nu^2 < 3 - \delta \quad (12)$$

верхних связанных состояний будет два (точка пересечения графиков x_{02} на рис.3). Второе верхнее

связанное состояние располагается при этом внутри запрещенной зоны. Нижнее связанное состояние существует (точка x_{03}) при условии

$$\nu^2 < 3 + \delta. \quad (13)$$

В случае, если $\delta < 0$, всегда существует по крайней мере одно “нижнее” состояние. Соотношение (13) при этом определяет условие появления второго нижнего состояния, а соотношение (12) – единственного верхнего состояния.

Топологически более сложной системой по сравнению с одиночным Y-разветвителем служит квантовое кольцо, сформированное соединением ветвей двух Y-разветвителей (вставка на рис.2). Рассмотрим кольцо, составленное из $2M$ атомов, к которому симметрично прикреплены две полубесконечные атомные цепочки. Занумеруем атомы кольца как показано на вставке рис.2. Пусть a_n – узловая амплитуда в n -м узле кольца. Уравнения для амплитуд в узлах, отличных от точек ветвления, и граничные условия будут соответственно иметь вид (1), (2) с точностью до переобозначения $c_n^{(j)}$ на a_n для атомов в кольце. При этом $j = 1$ соответствует левой присоединенной цепочке, а $j = 2$ – правой.

В квантовом кольце в результате туннельного взаимодействия состояний, локализованных вблизи каждого из Y-разветвлений, образуются локализованные состояния, которые, в отличие от одиночного разветвителя, характеризуются четной или нечетной по отношению к центру симметрии системы волновой функцией.

На рис.2 представлены результаты численного расчета спектра энергий нижних локализованных состояний в зависимости от числа атомов, образующих полукольцо M (спектр верхних состояний имеет аналогичную структуру с точностью до замены ϵ на $-\epsilon$). Из графика видно, что спектр имеет вид дублетов, формирующихся в результате туннельного расщепления энергетических уровней в Y-разветвителях, образующих кольцо. С ростом числа узлов в полукольце M величина расщепления уменьшается, энергии локализованных состояний стремятся к пределу, которым служит энергия локализованного состояния в одиночном Y-разветвителе. С уменьшением числа узлов в полукольце M величина расщепления увеличивается. При некотором критическом значении длины полукольца $M = M_c = 4$ верхний (нечетный) уровень локализованного состояния выходит в непрерывный спектр.

Интересным представляется проследить изменение энергии локализованных состояний при резком изменении топологии, вызванном разрывом одной

связи в кольце. В простейшем случае трансформации кольца из $2M = 4$ узлов в бесконечную атомную цепочку с одним присоединенным атомом энергии, например, нижних локализованных состояний до (ϵ_{Lc}) и после (ϵ_{Lb}) разрыва равны, соответственно,

$$\epsilon_{Lc} = -\frac{4}{\sqrt{3}}t \approx -2.31t, \quad \epsilon_{Lb} = -t\sqrt{2 + \sqrt{5}} \approx -2.06t.$$

Таким образом, малое возмущение, вызвавшее разрыв одной химической связи, приводит к заметному изменению энергий локализованных состояний $\Delta\epsilon_{Lbc} = \epsilon_{Lb} - \epsilon_{Lc}$ на $\Delta\epsilon_{Lbc} \approx 0.25t$ или 11 % от первоначального значения. В более общем случае разрыв кольца из произвольного числа атомов с образованием бесконечной атомной цепочки с двумя присоединенными атомными цепочками из N_1 и N_2 узлов, разность энергий локализованных состояний может быть найдена только численно. На рис.4 приведены результаты расчетов для симметричного разрыва, то

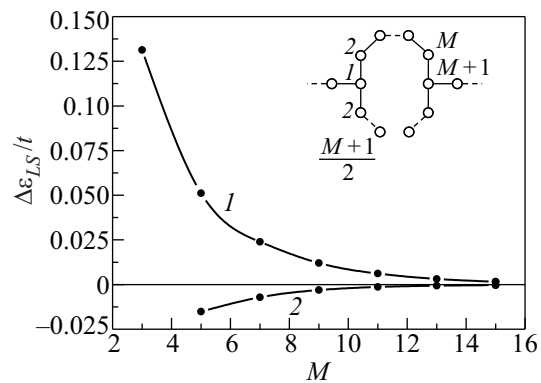


Рис.4. Зависимость разности энергий локализованных состояний $\Delta\epsilon_{LS}$, возникающих в разорванном и целом квантовом кольце, от величины параметра M . Линия 1 соответствует разности энергий первых локализованных состояний, а линия 2 – вторых

есть когда в кольце удаляется одна связь, расположенная посередине между точками крепления полубесконечных атомных цепочек. В этом случае для нечетных M $N_1 = N_2 = (M + 1)/2$, а для четных M $N_1 = M/2$, $N_2 = 1 + M/2$. Из графика видно, что наблюдаемый эффект наиболее хорошо выражен в кольцах, состоящих из малого числа узлов, что имеет место в молекулах циклических нуклеотидов и ароматических углеводородов. При увеличении длины разрываемого полукольца M величина разности энергий локализованных состояний $\Delta\epsilon_{LS}$ уменьшается. Это связано с ослаблением туннельной связи между электронами, локализованными на Y-разветвителях, объединенных в кольцо. Как следствие, энергии локализованных состояний в разорванном и целом кольцах

стремятся к общему пределу, равному энергии локализованных состояний в одиночном Y-разветвителе.

Аналогом топологического связанного состояния, рассмотренного выше в рамках приближения сильной связи, в континуальной модели могут служить локализованные моды в волноводах с расщеплением или ответвлением [9–11], существование которых обычно связывают с возникновением в области расщепления потенциальной ямы (квантовой точки) [12]. В континуальной модели, однако, спектр не ограничен сверху, верхние связанные состояния выпадают из рассмотрения и необычное топологическое состояние, действительно, можно принять за обычное состояние, локализованное в потенциальном минимуме.

Отметим, что специфическая топология молекулярного кольца с ответвлениями тесно связана с механизмом реализации особого вида магнитного упорядочения в органических соединениях – топологического ферромагнетизма [13, 14]. Топологический ферромагнетизм обусловлен возникновением в центре энергетического спектра вырожденных несвязывающих орбиталей, заполнение которых происходит по правилу Хунда. Можно показать, что такие несвязывающие орбитали присутствуют и в случае длинных ответвлений (рис. 2, 4) при условии, что ответвления разделяет нечетное число атомов кольца, и число атомов в ответвлении также нечетно. Таким образом, топологический ферромагнетизм связан со структурой спектра вблизи его середины и наличие топологических связанных состояний, которым соответствуют крайние (сверху и снизу) уровни энергии в спектре, не меняет его физическую картину. Заметим, что уровни энергии, соответствующие топологическим связанным состояниям и расположенные за границами спектра бесконечной цепочки ($\pm 2t$), возникают (по одному или по два ниже энергии $-2t$ и выше $2t$, в зависимости от размера кольца), начиная уже с количества атомов в ответвлении $M = 1$. При увеличении M вновь возникающие уровни энергии располагаются внутри интервала $\pm 2t$.

В проводящих системах заряд локализованных состояний будет экранироваться. Каждый уровень топологического связанного состояния в отсутствие

кулоновского взаимодействия двукратно вырожден по спину. Кулоновское взаимодействие приводит к снятию вырождения. При этом, в случае достаточно сильного отталкивания носителей, на уровне локализованного состояния возможно образование состояния с локализованным спином, аналогично состоянию с локализованным моментом в модели Андерсона. Наличие локализованных топологических состояний может быть обнаружено с помощью ЭПР измерений в сочетании с химическим анализом, гарантирующим отсутствие в системе примесей с неспаренными валентными электронами.

Авторы признательны В. В. Капаеву и Н. В. Агринской за полезные обсуждения. Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований и программы ОНИТ РАН.

1. А. И. Базь, Я. Б. Зельдович, А. М. Переломов, *Рассеяние, реакции и распады в нерелятивистской квантовой механике*, М.: Наука, 1971.
2. J. Li, Ch. Papadopoulos, and J. Xu, *Nature* **402**, 253 (1999).
3. I. Shorubalko, H. Q. Xu, I. Maximov et al., *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1384 (2001).
4. J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry – Scope and Perspectives Molecules – Supermolecules – Molecular Devices*, Нобелевская лекция 8 Декабря 1987 г.
5. K. Hieke and M. Ulfward, *Phys. Rev. B* **62**, 16727 (2000).
6. J. Voit, *Rep. Prog. Phys.* **58**, 977 (1995).
7. S. Das, S. Rao, and D. Sen, *Phys. Rev. B* **70**, 085318 (2007).
8. X. Barnabé-Thériault, A. Sedeki, V. Meden et al., *Phys. Rev. B* **71**, 205327 (2005).
9. P. Exner and P. Seba, *J. Mat. Phys.* **30**, 2574 (1989).
10. R. L. Schult, D. G. Ravenhall, and H. W. Wyld, *Phys. Rev. B* **39**, 5476 (1989).
11. F. M. Peeters, *Superlatt. Microstruct.* **6**, 217 (1989).
12. В. А. Ткаченко, З. Д. Квон, О. А. Ткаченко и др., *Письма в ЖЭТФ* **76**, 850 (2002).
13. N. Mataga, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **10**, 372 (1968).
14. A. A. Ovchinnikov, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **47**, 297 (1978).