Письма в ЖЭТФ, том 60, вып.4, стр.258 - 261 © 1994г. 25 августа

ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ В ОДНОМЕРНОЙ ПРОСТОЙ ЦЕПИ С ПЕТЛЕЙ

Ю.М.Абрукина, Б.Л.Оксенгендлер

Институт химии и физики полимеров АН РУз
700128 Ташкент, Республика Узбекистан

Институт ядерной физики АН РУз
702132 Ташкент, Улугбек, Республика Узбекистан

Поступила в редакцию 22 июля 1994 г.

На основе метода функции Грина рассчитано появление локализованных электронных состояний при изменении связности квазиодномерной простой цепочки за счет образования на ней петли.

Со времени известной работы Кронига – Пени [1], где был получен электронный спектр одномерной периодической однокомпанентной цепи, линейные цепи служили прекрасным объектом для анализа большого числа свойств и эффектов твердых тел [2]. Особое значение результаты этих исследований приобрели в физике и биофизике полимерных цепей [3]. В настоящей работе рассмотрено появление локального электронного состояния, обусловленного специальным видом конфигурации квазиодномерной цепи, а именно, образованием на ней петли (рис.1), что изменяет топологию системы.

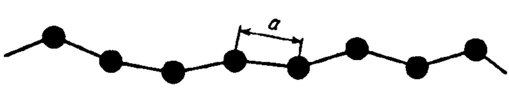

Рис.1

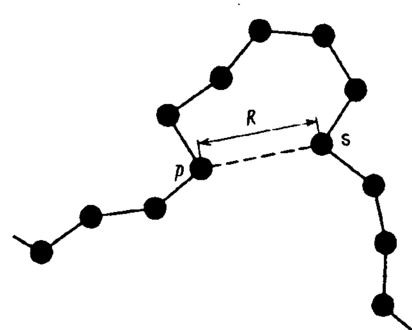

Рис.2

Рис.1. Квазиодномерная гомоатомная цепочка с периодом цепи, равным a

Рис.2. Квазиодномерная гомоатомная цепочка с самопересечением в узлах p и s. Расстояние между узлами "контакта" равно R

Рассмотрим квазиодномерную простую цепочку рис.1. Функция Грина этой системы в одноэлектронном приближении для метода сильной связи имеет вид

$$G^0(\bar{r}, \bar{r}', \omega) = \sum_k \phi_k(\bar{r}) \phi_k^*(\bar{r}') G^0(k, \omega), \tag{1}$$

где $G^0(k, \omega) = 1/(\omega - A\cos(ka))$, $\phi_k(\bar{r})$ – волновая функция электрона в цепи,

$$\phi_k(\bar{r}) = \sum e^{ikna} \phi(|\bar{r} - \bar{a}_n|)/\sqrt{N}, \quad \bar{a}_n = a \sum_i^n \bar{e}_i,$$

e_i – единичный вектор, направленный вдоль i-го сегмента, $\phi(|\bar{r}-\bar{a}_n|)$ – волновая функция электрона в изолированном атоме в s-состоянии вблизи n-го узла, нормированная на единицу; $A/2$ – резонансный интеграл связи между двум соседними атомами, $A < 0$; n – число атомов в цепи. Электронный спектр такой системы представляет собой полосу с законом дисперсии

$$\omega = A\cos(ka). \tag{2}$$

Образуем на линейной цепи петлю с расстоянием между ближайшими атомами "контакта", равным R, в результате чего изменяется связность системы (рис.2). $R \geq a$; при этом, для всех рассматриваемых расстояний R обменное взаимодействие атомов "контакта" оказывается превалирующим над остальными. Тогда функция Грина с петлей удовлетворяет уравнению Дайсона:

$$G = G^0 + G^0\hat{V}G, \tag{3}$$

где $\hat{V}$ – разница между гамильтонианом цепи с петлей и прямолинейной цепочкой:

$$\hat{V} = \hat{H} - \hat{H}_0 = \frac{t}{2}a_p^+ a_s + \frac{t}{2}a_s^+ a_p.$$

Здесь числа p и s нумеруют атомы контакта, так что $|p-s|a = ma$ – длина петли, $t/2$ – обменный интеграл между атомами "контакта".

Функцию Грина цепочки с петлей будем искать в следующем виде:

$$G(\bar{r}, \bar{r}', \omega) = \sum_{k,q} \phi_k(\bar{r})\phi_q^*(\bar{r}')G(k,q,\omega). \tag{4}$$

Подставляя (1) и (4) в (3), приходим к уравнению

$$G(k,q,\omega) = G^0(k,\omega)[\delta_{kq} + \sum_Q G(Q,q;\omega)V_{kQ}], \tag{5}$$

где V_{kQ} – матричный элемент:

$$V_{kQ} = \frac{t}{2}e^{ikpa}e^{-iQsa} + \frac{t}{2}e^{iksa}e^{-iQpa}. \tag{6}$$

Подставив (6) в (5), получим уравнение, которое сначала почленно умножим на e^{-iQpa} и просуммируем по k, а затем проделаем ту же процедуру, умножив его на e^{-iQsa}. Таким образом мы получаем систему из двух уравнений с двумя переменными типа

$$\begin{cases} a_1^0 + Xa_1^1 + Ya_1^2 = 0 \\ a_2^0 + Xa_2^1 + Ya_2^2 = 0 \end{cases}, \tag{7}$$

где

$$X = \sum_k G(k,q;\omega)e^{-iksa}, \qquad Y = \sum_k G(k,q;\omega)e^{-ikpa},$$

$$a_1^0 = e^{-iqsa}G^0(q;\omega), \qquad a_2^0 = e^{-iqpa}G^0(q;\omega), \qquad a_2^1 = a_1^2 = \frac{t}{2}\frac{1}{N}\sum_k G^0(k,\omega), \tag{8}$$

$$a_1^1 = \frac{t}{2N_k}\sum G^0(k,\omega)e^{-ikma} - 1, \qquad a_2^2 = \frac{t}{2N_k}\sum G^0(k,\omega)e^{ikma} - 1.$$

Учитывая, что связанные состояния существуют тогда, когда функция Грина имеет изолированный полюс, ограничимся решением системы уравнений (7) (нахождением $\sum_k G(k,q;\omega)e^{-iksa}$ и $\sum_k G(k,q;\omega)e^{-ikpa}$, так как полюса последних совпадают с полюсами функции Грина $G(k,q;\omega)$.

Решая систему уравнений (7) относительно X, Y и учитывая (8), мы сразу можем сказать, что энергия связанных состояний цепи с петлей определяется из уравнений

$$\left(1-\frac{t}{2}\frac{1}{N}\sum_k G^0(k,\omega)e^{-ikma}\right)\left(1-\frac{t}{2}\frac{1}{N}\sum_k G^0(k,\omega)e^{ikma}\right)-\frac{t^2}{4}\frac{1}{N^2}\left(\sum_k G^0(k,\omega)\right)^2=0. \tag{9}$$

Поскольку k пробегает ряд дискретных значений, $k=2\pi\nu/Na$, где ν – целое число из интервала $-N/2<\nu<N/2$, то сумму по k мы можем заменить интегралом:

$$\sum(k)\to\frac{N}{2\pi}\int_0^{2\pi}f(ka)d(ka).$$

Вычисляя полученные интегралы в области запрещенных энергий, что соответствует действительным значениям ω ($\omega/|A|>1$, $\omega/|A|<-1$), мы получаем следующие уравнения:

для $\omega/|A|>1$

$$\left[1+\frac{|t|(-1)^m}{2(\omega^2-A^2)^{1/2}}\left(\frac{\omega-(\omega^2-A^2)^{1/2}}{|A|}\right)^m-\frac{|t|}{2}\frac{1}{(\omega^2-A^2)^{1/2}}\right]\times$$

$$\times\left[1+\frac{|t|(-1)^m}{2(\omega^2-A^2)^{1/2}}\left(\frac{\omega-(\omega^2-A^2)^{1/2}}{|A|}\right)^m+\frac{|t|}{2}\frac{1}{(\omega^2-A^2)^{1/2}}\right]=0, \tag{10а}$$

для $\omega/|A|<-1$

$$\left[1-\frac{|t|(-1)^m}{2(\omega^2-A^2)^{1/2}}\left(\frac{\omega+(\omega^2-A^2)^{1/2}}{|A|}\right)^m-\frac{|t|}{2}\frac{1}{(\omega^2-A^2)^{1/2}}\right]\times$$

$$\times\left[1-\frac{|t|(-1)^m}{2(\omega^2-A^2)^{1/2}}\left(\frac{\omega+(\omega^2-A^2)^{1/2}}{|A|}\right)^m+\frac{|t|}{2}\frac{1}{(\omega^2-A^2)^{1/2}}\right]=0. \tag{10б}$$

Уравнения (10) путем замены переменной

$$\omega=|A|(y^2+1)/2y \tag{11}$$

сводится к следующему виду при условии $y\neq\pm1$:

$$(y^2-1-gy+g(-1)^m y^{m+1})(y^2-1+gy+g(-1)^m y^{m+1})=0 \quad (y>0), \tag{12а}$$

$$(y^2-1-gy-g(-1)^m y^{m+1})(y^2-1+gy-g(-1)^m y^{m+1})=0 \quad (y<0), \tag{12б}$$

где $g=\frac{|t|}{|A|}$. Так как для каждого из уравнений (12) $y>0$ и $y<0$, то удовлетворяя последним, получаем:

$$y^2-1+gy+g(-1)^m y^{m+1}=0, \tag{13}$$

$$y^2 - 1 - gy - g(-1)^m y^{m+1} = 0. \tag{14}$$

Решения последнего уравнения удобно классифицировать по четности величины m. Ограничиваясь случаем больших m, имеем:

для $m = 2k$

$$y = \pm y_0 + gy_0^{2k+1}/(2y_0 - g - gy_0^{2k}(2k+1)),$$

для $m = 2k+1$

$$y = \pm y_0 \mp gy_0^{2k+2}/(2y_0 - g + gy_0^{2k+1}(2k+2)),$$

здесь $y_0 = \frac{g - \sqrt{g^2+4}}{2}$. Помня о том, что задача решалась для действительных значений энергий, для случая $g = 1$, при $m \to \infty$ получаем, что в системе существуют два связанных состояния, характеризующихся энергиями $\omega = \pm|A|\frac{\sqrt{5}}{2}$.

Таким образом, организация петли на квазиодномерной простой цепочке, приводящая к изменению связности системы, дает образование двух локальных состояний, располагающихся в запрещенных зонах энергий этой цепочки.

---

1. R. de L.Kronig and W.Penny, Proc. Roy. Soc. **130**, 499 (1931).
2. Mathematical Physics in One Demensional, Ed. by E.Lieb, D.Mattis. New York, London, 1966.
3. И.Б.Голованов, А.К.Пискунов, Н.М.Сергеев, Элементарное введение в квантовую биохимию. М.: Наука, 1969.