

И. М. РАНГЕЛОВ

**ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР И ПЛОТНОСТЬ СОСТОЯНИЯ
ЭЛЕКТРОНОВ В ИСКАЖЕННОЙ ОДНОМЕРНОЙ РЕШЕТКЕ
С δ -ПОТЕНЦИАЛОМ**

Методом функции Грина получены энергетический спектр и матрица плотности состояния электронов, находящихся в одномерной искаженной удвоением периода цепочке силовых центров с δ -образным потенциалом. Показано, как искажение решетки, понижающее симметрию, приводит к возникновению второй ветви, смещенной на расстояние $\pi \frac{2}{b}$ в K -пространстве от первой. Вычислен матричный элемент перехода между двумя ветвями, вызванный искажением.

Для иллюстрации общих черт влияния периодического потенциала кристаллической решетки на движение электрона в металлах удобным примером является модель Кронинга и Пенни [1], для которой можно точно определить энергию E как функцию волнового вектора K .

Много металлов и сплавов, однако, имеют структуры решетки, намного сложнее простых симметричных структур. При этом оказывается, что сложные структуры можно получить путем искажения простых симметричных структур. Уменьшение симметрии кристаллической решетки приводит к появлению в энергетическом спектре электронов новых ветвей энергии как функции волнового вектора. В точках пересечения энергетических ветвей имеет место вырождение энергии, которое снимается матричным элементом потенциала возмущения, вызванным искажением.

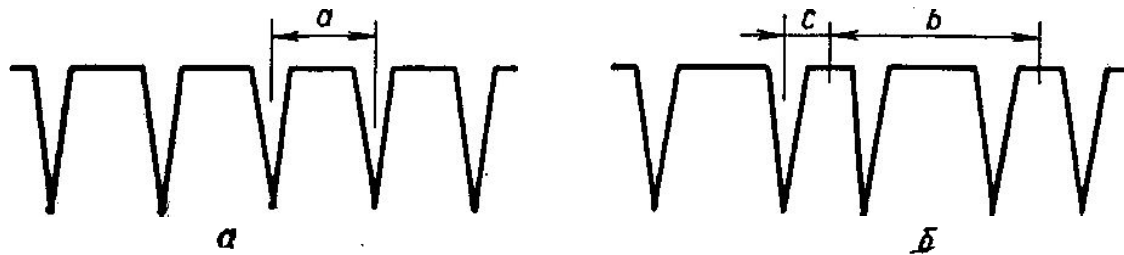
Хорошим примером для изучения общих черт изменения энергетического спектра электронов при понижении симметрии кристаллической решетки является искаженная удвоением периода модель Кронинга — Пенни.

Для определения энергетического спектра невзаимодействующих между собой электронов, находящихся в искаженной одномерной решетке с δ -потенциалом в каждом узле, можно воспользоваться методом функции Грина. Если удастся просуммировать все приближения, то можно получить точное решение этой задачи.

Потенциал одномерной решетки дается выражением

$$V(x) = -aV_0 \sum_n \delta(x - x_n). \quad (1)$$

Для неискаженной решетки $x_n = na$, a — константа решетки. Для случая искаженной удвоением периода решетки $x'_n = nb + c$ и $x''_n = nb - c$, b — новая константа решетки и c — расстояние между двумя центрами δ -потенциала в новой элементарной ячейке. Смысл всех обозначений виден из рисунка.



a — неискаженная решетка, b — искаженная решетка

Для получения решения уравнения

$$\left[E + \frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} - V(x) + i\varepsilon \right] G(x, x') = \delta(x - x') \quad (2)$$

воспользуемся формулой

$$G(x, x') = G_0(x - x') + \int G_0(x - x'') T(x'', x''') G_0(x''' - x') dx'' dx''', \quad (3)$$

где $G_0(x - x')$ является функцией Грина свободного электрона. Она удовлетворяет уравнению

$$\left(E + \frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + i\varepsilon \right) G_0(x - x') = \delta(x - x') \quad (4)$$

и имеет вид

$$G_0(x - x') = -\frac{i}{2\kappa} e^{i\kappa|x-x'|} \quad \text{для} \quad \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m} = E > 0, \quad (5)$$

$$G_0(x - x') = -\frac{1}{2\kappa_1} e^{-\kappa_1|x-x'|} \quad \text{для} \quad -\frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m} = E < 0.$$

Зная мнимую часть $G(k)$ [2], мы можем определить матрицу плотности состояния электронов

$$\rho(k, E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \langle G(k) \rangle. \quad (6)$$

С помощью преобразования

$$\frac{1}{\Omega} \int G(x, x') e^{ik(x'-x)} dx dx' = G(k) \quad (7)$$

уравнение (3) можно переписать в представлении волнового вектора:

$$G(k) = G_0(k) + G_0(k) T(k) G_0(k). \quad (8)$$

Отсюда видно, что для нахождения энергетического спектра и матрицы плотности состояния электронов нам необходимо только вычислить матрицу перехода $T(k)$.

Уравнение для матрицы перехода $T(x, x')$ имеет вид

$$T(x, x') = V(x) \delta(x - x') + \int V(x) G_0(x - x'') T(x'', x') dx''. \quad (9)$$

Дальше все величины неискаженного случая будем обозначать индексом 1, а величинам искаженного случая приписывать индекс 2.

Вычисление диагональной части матрицы перехода

Легко убедиться, что для потенциала $V_1(x) = -aV_0 \sum_n \delta(x - na)$ матрица перехода имеет вид

$$T_1(x, x') = t_1 \sum_n \delta(x - na) \delta(x' - na). \quad (10)$$

Переходя в пространство волнового вектора с помощью формулы, аналогичной (7), получим

$$T_1(k) = -V_0 \cdot \left(1 + \frac{\lambda_1}{k} \frac{\sin ak}{\cos ka - \cos ka} \right)^{-1}, \quad (11)$$

где $\lambda_1 = \frac{V_0 am}{\hbar^2}$.

Используя равенство $\frac{\sin 2x}{\cos 2x - \cos 2z} = \sum_{-\infty}^{\infty} \frac{x}{(z + n\pi)^2 - x^2}$, для диагональных частей матрицы перехода и гриновой функции получаем следующие выражения:

$$T_1(k) = -V_0 \left[1 + \sum_n \frac{V_0}{E - \frac{\hbar^2}{2m} (k + k_n)^2} \right]^{-1} \quad (12)$$

и

$$G_1(k) = \left\{ E - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V_0 \left[1 + \sum_{n \neq 0} \frac{V_0}{E - \frac{\hbar^2}{2m} (k + k_n)^2} \right]^{-1} \right\}^{-1}, \quad (13)$$

где $k_n = \frac{2\pi n}{a}$.

Такие же формулы были получены аналогичным образом в работе [2]. Для случая искаженной решетки с потенциалом

$$V_2(x) = -\frac{bV_0}{2} \sum_n [\delta(x - nb - c) + \delta(x - nb + c)] \quad (1')$$

матрица перехода имеет вид

$$\begin{aligned} T_2(x, x') = & t \sum_n [\delta(x - nb - c) \delta(x' - nb - c) + \delta(x - nb + c) \delta(x' - nb + c)] + \\ & + d_1 \sum_n [\delta(x - nb - c) \delta(x' - nb + c) + \delta(x - nb + c) \delta(x' - nb - c)] + \\ & + d_2 \sum_n [\delta(x - nb - c) \delta(x' - nb + c) - \delta(x - nb + c) \delta(x' - nb - c)]. \quad (14) \end{aligned}$$

Диагональная часть Фурье-компонента $T_2(k)$ выражается формулой

$$T_2(k) = \frac{2}{b} \{t + d_1 \cos 2kc + d_2 \sin 2kc\}. \quad (15)$$

Если обозначим $\lambda_2 = \frac{bmV_0}{\hbar^2}$, то для диагональной части в обычном пространстве t , учитывающей только взаимодействие с отдельными узлами, получаем

$$t = - \frac{\frac{bV_0}{2} [1 + \lambda_2 G_k(0)]}{[1 + \lambda_2 G_k(0)]^2 - \lambda_2^2 \{ [B_0(2c)]^2 + [R_0(2c)]^2 \}}. \quad (16)$$

Недиагональная часть, учитывающая взаимодействие с переходами на соседний узел, имеет симметричный компонент d_1

$$d_1 = \frac{\lambda_2 t B_0(2c)}{1 + \lambda_2 G_k(0)} \quad (17)$$

и асимметричный компонент d_2

$$d_2 = \frac{-\lambda_2 t R_0(2c)}{1 + \lambda_2 G_k(0)}. \quad (18)$$

После подстановки (16), (17) и (18) в (15) диагональная часть Фурье-компонента матрицы перехода принимает окончательную форму:

$$T_2(k) = \frac{-V_0 \{ 1 - \lambda_2 [\cos 2kc B_0(2c) + \sin 2kc R_0(2c) - G_k(0)] \}}{[1 + \lambda_2 G_k(0)]^2 - \lambda_2^2 \{ [B_0(2c)]^2 + [R_0(2c)]^2 \}}, \quad (19)$$

где

$$R_0(2c) = \frac{\sin 2\kappa c \sin bk}{2\kappa (\cos bk - \cos b\kappa)}, \quad (20)$$

$$B_0(2c) = \frac{\sin 2\kappa c}{2\kappa} + \frac{\cos 2\kappa c \sin b\kappa}{2\kappa (\cos bk - \cos b\kappa)} \quad (21)$$

и

$$G_k(0) = \frac{\sin b\kappa}{2\kappa (\cos bk - \cos b\kappa)}. \quad (22)$$

Если сделаем замену $2c = \frac{b}{2} - \xi$, можно переписать (19) так:

$$T_2(k) = \frac{1 - \frac{\lambda_2}{2\kappa} \left[\frac{\sin \kappa \left(\frac{b}{2} - \xi \right) \cos k \left(\frac{b}{2} + \xi \right) + \sin \kappa \left(\frac{b}{2} + \xi \right) \cos k \left(\frac{b}{2} - \xi \right) - \sin \kappa b}{\cos bk - \cos b\kappa} \right]}{1 + \frac{\lambda_2}{\kappa} \cdot \frac{\sin \kappa b}{\cos kb - \cos \kappa b} + \frac{\lambda_2^2}{4\kappa^2} \cdot \frac{\cos b\kappa - \cos 2\kappa \xi}{\cos bk - \cos b\kappa}}. \quad (19')$$

Хотя запись (19') является самой короткой и выразительной, запишем $T_2(k)$ в последней модификации

$$T_2(k) = \frac{-V_0}{(1 + L_1) - \frac{V^2}{1 + L_2}}, \quad (19'')$$

где

$$L_1 = \frac{\lambda_2}{2\kappa} \frac{\sin \frac{b\kappa}{2}}{\cos \frac{bk}{2} - \cos \frac{b\kappa}{2}} - \frac{\lambda_2}{2\kappa} V_{00}(\kappa, k, b, \xi), \quad L_2 = L_1 \left(k + \pi \frac{2}{b} \right), \quad (23)$$

$$V = \frac{\lambda_2}{2\kappa} \frac{\sin k \left(\frac{b}{2} - \xi \right) \sin \kappa \left(\frac{b}{2} + \xi \right) - \sin k \left(\frac{b}{2} + \xi \right) \sin \kappa \left(\frac{b}{2} - \xi \right)}{\cos bk - \cos b\kappa} \quad (24)$$

и

$$V_{00}(\kappa, k, b, \xi) = \frac{\sin \kappa \left(\frac{b}{2} - \xi \right) \cos k \left(\frac{b}{2} + \xi \right) + \sin \kappa \left(\frac{b}{2} + \xi \right) \cos k \left(\frac{b}{2} - \xi \right)}{\cos bk - \cos b\kappa} - \frac{2 \sin \kappa \frac{b}{2} \cos k \frac{b}{2}}{\cos bk - \cos b\kappa} \quad (25)$$

Выражение (19'') удобно для сравнения с выражением для двух-уровневого состояния невзаимодействующих частиц [3]. Из (19'') видно, как к основной ветви, определяемой уравнением $L_1=1$, пристраивается вторая ветвь, определяемая уравнением $L_2=-1$. Вторая ветвь смещена относительно первой на величину $\pi \frac{2}{b}$ в пространстве волнового вектора.

Связывающее звено между ветвями является выражением (24), которое играет роль матричного элемента перехода между ними.

Вычисление матрицы плотности состояния электронов

Выражая матрицу плотности через функцию Грина (см. (6)) и определяя из (8) мнимую часть гриновой функции, получаем

$$\begin{aligned} \text{Im}G(k) &= \text{Im}G_0(k) \text{Re}[1 + T(k)G_0(k)] + \text{Re}G_0(k) \text{Im}[T(k)G_0(k)] = \\ &= -\pi \{1 + \text{Re}[T(k)G_0(k)]\} \delta\left(E - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right) + \frac{1}{E - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}} \text{Im}[T(k)G_0(k)]. \end{aligned} \quad (26)$$

Если напишем диагональную часть Фурье-компонента матрицы перехода в виде

$$T(k) = \frac{f(k, \kappa)}{F(k, \kappa) + i\epsilon}, \quad (27)$$

то для матрицы плотности состояния получаем

$$\begin{aligned} \rho(k, E) &= \left(1 + \frac{f(k, \kappa)}{\left(E - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right) F(k, \kappa)}\right) \delta\left(E - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right) + \\ &+ \frac{4m^2 j(k, \kappa)}{(\kappa^2 - k^2) \hbar^4} \delta[(\kappa^2 - k^2) F(\kappa, k)]. \end{aligned} \quad (28)$$

Так как $\lim_{\kappa^2 \rightarrow k^2} [(\kappa^2 - k^2) F(\kappa, k)] \neq 0$, то (28) можно переписать так:

$$\begin{aligned} \rho(k, E) &= \left(1 + \frac{f(k, \kappa)}{\left(E - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right) F(k, \kappa)}\right) \delta\left(E - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right) + \\ &+ \frac{f(k, \kappa)}{\left(E - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right)^2} \delta[F(k, \kappa)]. \end{aligned} \quad (29)$$

Если возмущение достаточно сильно, чтобы изменить спектр настолько, чтобы не было никаких следов от спектра свободных частиц, то первый член в (29) исчезает. В обоих случаях это имеет место и поэтому вклад в матрицу плотности состояния дает только второе слагаемое в (29). Таким образом энергетический спектр невзаимодействующих электронов, находящихся в искаженной одномерной решетке с δ -потенциалом на каждом узле, определяется нулями диагональной части Фурье-компонента матрицы перехода. Запишем окончательное выражение для матрицы плотности состояния

$$\rho(k, E) = \frac{V_0}{\left(E - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right)^2} \left\{ \cos bk - \cos b\kappa - \frac{\lambda_2}{2\kappa} \left[\sin \kappa \left(\frac{b}{2} - \xi \right) \times \right. \right. \\ \times \cos k \left(\frac{b}{2} + \xi \right) + \sin \kappa \left(\frac{b}{2} + \xi \right) \cos k \left(\frac{b}{2} - \xi \right) - \sin \kappa b \left. \right] \left. \right\} \times \\ \times \delta \left[\cos bk - \cos b\kappa + \frac{\lambda_2}{\kappa} \sin \kappa b + \frac{\lambda_2^2}{4\kappa^2} (\cos bk - \cos 2\kappa\xi) \right]. \quad (30)$$

Получение этого выражения не являлось, однако, конечной целью настоящей работы. Сообщение об энергетическом спектре электронов, находящихся в искаженной удвоением периода одномерной решетке, есть в работе [4] (энергетический спектр выражен в форме аргумента δ -функции по формуле (30)). Его можно получить другим способом, отличным от изложенного выше [5]. Зная энергетический спектр электронов, мы могли бы определить матрицу плотности состояния более простым методом.

Действительно, для матрицы плотности состояния невзаимодействующих между собой электронов, находящихся в одномерной цепочке силовых центров с потенциалом (1), методом функции Грина получаем

$$\rho(k, E) = \frac{V_0}{\left(E - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right)^2} \delta \left(1 + \sum_{n \neq 0} \frac{V_0}{E - \frac{\hbar^2}{2m} (k + k_n)^2} \right). \quad (31)$$

Из (31), учитывая свойства δ -функции, легко получить

$$\rho(k, E) = \delta [E - \varepsilon(k)], \quad (32)$$

где $\varepsilon(k)$ есть энергия электрона, определяемая из (13).

Такую же формулу для матрицы плотности состояния можно получить по определению

$$\rho(E) = \frac{\partial}{\partial E} N \Omega_0 \int \theta [E - \varepsilon(k)] \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} = N \Omega_0 \int \delta (E - \varepsilon(k)) \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3}, \quad (33)$$

где $\theta(k) = 1$ при $x \geq 0$ и $\theta(k) = 0$ при $x < 0$, Ω_0 — объем элементарной ячейки и N — число элементарных ячеек.

При дальнейшем рассмотрении выражения (30), его можно переписать в более наглядном виде

$$\rho(k, E) = \frac{V_0}{2} \left[\frac{E - \frac{\hbar^2}{2m} \left(k + \frac{\pi}{c} \right)^2}{E - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}} \right] \left[\frac{1 - \frac{\lambda_2}{2\kappa} \frac{\sin \kappa \left(\frac{b}{2} - \xi \right) \cos k \left(\frac{b}{2} + \xi \right) + \cos k \left(\frac{b}{2} - \xi \right) \sin \kappa \left(\frac{b}{2} + \xi \right) - \sin \kappa b}{\cos bk - \cos b\kappa}}{(1 + V_1)(1 + V_2) - B^2} \right]$$

$$\frac{\left[\frac{+\sin \kappa \left(\frac{b}{2} + \xi \right) \cos k \left(\frac{b}{2} - \xi \right) - \sin \kappa b}{\cos bk - \cos b\kappa} \right]}{(1+V_1)(1+V_2) - B^2} \delta [(E - E_1)(E - E_2) - V^2], \quad (34)$$

где

$$E_1 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{V_0(1+V_2)}{(1+V_1)(1+V_2) - B^2}, \quad (35)$$

$$E_2 = \frac{\hbar^2 \left(k + \frac{2\pi}{b} \right)^2}{2m} - \frac{V_0(1+V_1)}{(1+V_1)(1+V_2) - B^2}, \quad (35')$$

$$V_1 = \sum_{n \neq 0} \frac{V_0}{E_1 - \frac{\hbar^2 (k + k_n)^2}{2m}}; \quad V_2 = \sum_{n \neq 0} \frac{V_0}{E_2 - \frac{\hbar^2 \left(k + \frac{2\pi}{b} + k_n \right)^2}{2m}};$$

$$B^2 = \left(\frac{\lambda^2}{\kappa} \right)^2 \frac{\sin^2 \kappa \xi}{\cos^2 k \frac{b}{2} - \cos^2 \kappa \frac{b}{2}} \quad \text{и} \quad V^2 = \frac{V_0^2 B}{[(1+V_1)(1+V_2) - B^2]^2}. \quad (36)$$

Из (34) видно, как в основной ветви (35) пристраивается вторая ветвь (35'), которая смещена относительно первой на величину $\pi \frac{2}{b}$ в пространстве волнового вектора. Связывающее звено между ветвями является выражением (36), которое играет роль матричного элемента перехода между ними.

ЛИТЕРАТУРА

1. De L. Kronig R., Penney W. G. Proc. Roy. Soc., A 130, 499, 1931.
2. Beeby J. L., Edwards S. F. Proc. Roy. Soc., 274, 395, 1963.
3. Маттук Р. Фейнмановские диаграммы в проблеме многих тел. М., 1969.
4. Adler D., Brooks H. Phys. Rev., 155, 826, 1967.
5. Джонс Г. Теория зон Бриллюэна и электронные состояния в кристаллах. М., 1968.

Поступила в редакцию
1.6 1970 г.

Кафедра
квантовой теории