

一维晶格的一种混合杂质模型

范洪义 徐之华

中国科学技术大学材料科学系, 合肥 230026

(1993 年 1 月 3 日收到; 1993 年 4 月 6 日收到修改稿)

研究紧束缚近似下一个单点对角杂质和它向左右两个近邻杂质跃迁(混合杂质)的局域态的形成与性质。在整个讨论中充分利用了矩阵 Green 函数方法。

PACC: 6300;7100;0365

一、引言

理想晶体中,由于平移对称性,其电子本征态均是扩展态;对于非晶固态,由于是长程无序、短程有序,出现了局域态。近来文献[1]讨论了一个单点对角杂质和一个近邻杂质跃迁(即非对角杂质)这种混合杂质的局域态的性质;鉴于空位、替位式原子等点缺陷,总是表现为一个单点对角杂质和两个近邻杂质跃迁,因此本文研究向两侧近邻杂质跃迁的情况。我们将充分利用 Green 函数方法求局域态的能量和波函数。

对于只在格点 m 处存在混合杂质的一维链,采用紧束缚近似,在单电子单带近似下并只考虑近邻相互跃迁,上述系统的哈密顿量可表示为

$$H = H_0 + H_1, \quad (1)$$

$$H_0 = \sum_l \epsilon_0 |l\rangle\langle l| + V_0 \sum_l (|l\rangle\langle l+1| + |l+1\rangle\langle l|), \quad (2)$$

$$H_1 = \epsilon |m\rangle\langle m| + V_1(|m\rangle\langle m-1| + |m-1\rangle\langle m|) \\ + V_2(|m\rangle\langle m+1| + |m+1\rangle\langle m|), \quad (3)$$

其中 H_0 为晶体紧束缚近似下的哈密顿量, H_1 表示在格点 m 处存在的点缺陷对系统能量的额外贡献,可以看作微扰。 $|l\rangle$ 表示中心在格点 l 处的 Wannier 态 ($\langle l|n\rangle = \delta_{ln}$), ϵ_0 为电子处于孤立的 Wannier 态的能量, V_0 为电子在相邻格点间的迁移概率幅; $\epsilon' \equiv \epsilon + \epsilon_0$ 为电子处于孤立的 Wannier 态 $|m\rangle$ 上的能量, $V'_i \equiv V_i + V_0$ ($i = 1, 2$) 分别为格点 m 上的电子向左右近邻格点上迁移的概率幅,假定 V_0 和 V'_i 均为实数。注意文献[1]只讨论了 $V_1 = 0$ 的情形,而 $V_1 \neq 0$ 的情况更物理些,因此有必要加以研究。

二、利用 Green 函数求局域态的能量

为了求解系统的离散能量本征值,分别定义如下的 Green 函数:

$$(z - H)G(z) = I, \quad (4)$$

$$(z - H_0)G_0(z) = I, \quad (5)$$

其中 I 为无限维的单位矩阵, z 为复数, $z = \sigma + i\varepsilon$, σ, ε 为实数, 且 $\varepsilon > 0$.

把 H_1 看作对 H_0 的微扰, 进行展开

$$G = (z - H_0 - H_1)^{-1} = G_0 + G_0 T G_0, \quad (6)$$

其中已定义:

$$T = H_1(1 - G_0 H_1)^{-1}. \quad (7)$$

H_0 没有离散能量本征值, 其能带对应于 G_0 的支割线, 在支割线外的复平面上, G_0 是解析的。所以 H 的离散本征值, 对应于 G 的孤立极点, 就是 T 的孤立极点 (位于支割线外); 同时在 Wannier 态所张开的空间中, H_1 只在缺陷处 $|m\rangle, |m \pm 1\rangle$ 三个态所张开的子空间中有非零矩阵元, 问题可以转化到此子空间中讨论。 G_0 和 H_1 在此子空间的矩阵表示为

$$G'_0 = \begin{pmatrix} \langle m-1 | G_0 | m-1 \rangle & \langle m-1 | G_0 | m \rangle & \langle m-1 | G_0 | m+1 \rangle \\ \langle m | G_0 | m-1 \rangle & \langle m | G_0 | m \rangle & \langle m | G_0 | m+1 \rangle \\ \langle m+1 | G_0 | m-1 \rangle & \langle m+1 | G_0 | m \rangle & \langle m+1 | G_0 | m+1 \rangle \end{pmatrix}, \quad (8)$$

$$H'_1 = \begin{pmatrix} 0 & V_1 & 0 \\ V_1 & \varepsilon & V_2 \\ 0 & V_2 & 0 \end{pmatrix}. \quad (9)$$

上述(5)式定义的齐次 Green 函数, 可导出其矩阵元^[2]为

$$\langle n | G_0 | l \rangle = F \rho^{|l-n|}, \quad (10)$$

其中 $F = \frac{1}{2V_0 R}$, $x = \frac{z - \varepsilon_0}{2V_0}$, ($z = \sigma + i\varepsilon$),

$$R = \sqrt{x^2 - 1}, \quad \rho = x - R. \quad (11)$$

在 $\sqrt{x^2 - 1}$ 中我们取实部与 $\text{Re}\{x\}$ 同号的那个根, 这时 R 和 x 的虚部也同号。

由(8)–(11)式经过矩阵运算得到

$$1 - G'_0 H'_1 = \begin{pmatrix} 1 - V_1 F \rho & -(\varepsilon F \rho + V_1 F + V_2 F \rho^2) & -V_2 F \rho \\ -V_1 F & 1 - (\varepsilon F + V_1 F \rho + V_2 F \rho) & -V_2 F \\ -V_1 F \rho & -(\varepsilon F \rho + V_1 F \rho^2 + V_2 F) & 1 - V_2 F \rho \end{pmatrix}. \quad (12)$$

它的行列式为

$$\begin{aligned} \Theta(x) &\equiv \det(1 - G'_0 H'_1) \\ &= 1 - \varepsilon F - 2(V_1 + V_2)F\rho + (\rho^2 - 1)F^2(V_1^2 + V_2^2). \end{aligned} \quad (13)$$

很明显, 当 $\Theta(x)$ 的零点 X 满足 $|X| > 1$ 且为实数时, 落在 G_0 的支割线段之外, X 对应于 G 的实孤立极点, 因而 $E = 2V_0 X + \varepsilon_0$ 就是 H 的离散能量本征值。为讨论方便起见, 引入参量

$$\begin{aligned} \delta &= \varepsilon/2V_0, \quad \alpha_i = V_i/V_0, \\ \alpha'_i &= \alpha_i + 1, \quad \beta = (\alpha_1'^2 + \alpha_2'^2)/2. \end{aligned} \quad (14)$$

由于 V_i, V_0 为实数, β 为正数, 利用(11), (13)和(14)式, 将 $\Theta(x) = 0$ 改写为

$$\beta R = (\beta - 1)\tau + \delta, \quad (15)$$

其解为
$$X = \frac{1}{2\beta - 1} [\delta(\beta - 1) \pm \beta \sqrt{\delta^2 + 2\beta - 1}]. \quad (16)$$

注意 R 的取值依 x 而有所选择, 对方程(15)细致地讨论, 可以得出:

当 $\delta > 1 - \beta$ 时, 解 $X^+ > 1$;

当 $\delta < \beta - 1$ 时, 解 $X^- < -1$. (17)

特别地, $\alpha'_1 = 1, \alpha'_2 \equiv \alpha'$ 时, (16)式即变为文献[1]中(23)式(注意该式的分母 α'^2 误为 α')。对于格点 m 处的点缺陷是空位或替代式杂质原子的情形, $\alpha'_1 = \alpha'_2 \equiv \alpha', \beta = \alpha'^2$, 这时有

当 $\delta > 1 - \alpha'^2$ 时, 解 $X^+ > 1$;

当 $\delta < \alpha'^2 - 1$ 时, 解 $X^- < -1$. (18)

而且, 当 $\alpha'_2 = 0, \alpha'_1 \equiv \alpha'$ 时, 由(16)式得到半无穷大链的局域态能级, 与文献[1]结果相同。

值得注意的是, 由 $\beta = \frac{\alpha'^2_1 + \alpha'^2_2}{2}$ 和(16)式看出, 两个近邻杂质跃迁对局域态形成的贡献是“对称”的, 这一点在高维体系中也是如此, 从而有可能简化计算。将在后续工作中讨论。

三、局域态的波函数

用 Wannier 态来构造局域态波函数^[3]

$$\psi_x = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} b_n |n\rangle. \quad (19)$$

令 $b_m = 1$, 根据文献[2]可得

$$b_{m+r} = \alpha_2 \rho^r, \quad b_{m-r} = \alpha'_1 \rho^r. \quad (20)$$

从(11)式可以看到 $|X| > 1$ 保证了 $|\rho| > 1$, 从而能够形成稳定的局域态。以格点 n 代表 $|n\rangle$, 可以得到如图 1 所示的态的振幅:

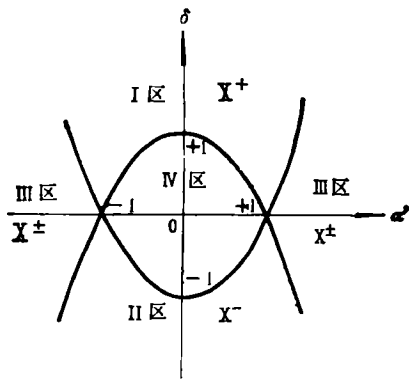


图 1

这表明, X^+ 对应的局域态是所有的 Wannier 态同相位线性组合而成, 而 X^- 对应的局域态是近邻 Wannier 态相位相差 π 线性组合而成。这与分子轨道中的成键态和反键态是很相似的, 因而可定性理解它们能量的相对高低。

四、态 密 度

根据文献[2],格点 n 处的态密度为

$$\rho(\sigma, n) = \mp \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} G_{nn}^{\pm}(\sigma), \quad (21a)$$

$$G^{\pm}(\sigma) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} G(\sigma \pm i\epsilon). \quad (21b)$$

这样,为了讨论扩展态的态密度,需要求出 G 矩阵的对角元,则依据(7)式有

$$G = G_0 + G_0(\cdots |m-1\rangle |m\rangle |m+1\rangle \cdots) T \begin{pmatrix} \vdots \\ \langle m-1| \\ \langle m| \\ \langle m+1| \\ \vdots \end{pmatrix} G_{0..} \quad (22)$$

然后利用(7)–(10)和(15)式可以得到所有的 G_{nn} , 分别为(记 $G_{nn} = G(n, n)$)

$$G(m, m) = F/\Theta, \quad (23a)$$

$$G(m-1, m-1) = F + \frac{F^2}{\Theta} [\epsilon \rho^2 + 2V_1 \rho + 2V_2 \rho^3 - V_1^2 F(\rho^2 - 1) - V_2^2 F \rho^2(\rho^2 - 1)], \quad (23b)$$

$$G(m+1, m+1) = F + \frac{F^2}{\Theta} [\epsilon \rho^2 + 2V_2 \rho + 2V_1 \rho^3 - V_2^2 F(\rho^2 - 1) - V_1^2 F \rho^2(\rho^2 - 1)], \quad (23c)$$

$$G(m \pm r, m \pm r) = F + [G(m \pm 1, m \pm 1) - F] \rho^{2(r-1)} \quad (r \geq 1). \quad (23d)$$

特别地,当 $V_1 = 0, V_2 = V$ 时,(23)式即转化为文献[1]中的(17)–(21)式. 由于 $V_1 \neq V_2$ 时,由(23)式推得的态密度公式非常繁杂,这里只给出 $V_1 = V_2 = V$ 时的态密度,这时(13),(14)和(23)式简化为

$$\beta = \alpha_1'^2 = \alpha_2'^2, \quad (24a)$$

$$\Theta = 1 - \epsilon F - 4VF\rho + 2V^2F^2(\rho^2 - 1), \quad (24b)$$

$$G(m, m) = F/\Theta, \quad (24c)$$

$$G(m \pm 1, m \pm 1) = F + \frac{F^2}{\Theta} [\epsilon \rho^2 + (1 + \rho^2)(2V\rho - V^2F(\rho^2 - 1))], \quad (24d)$$

$$G(m \pm r, m \pm r) = F + [G(m \pm 1, m \pm 1) - F] \rho^{2(r-1)} \quad (r \geq 1). \quad (24e)$$

然后利用 $\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} x = \frac{1}{2V_0} (\sigma - \epsilon_0) \equiv \lambda$ 和 $\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} R = i\sqrt{1 - \lambda^2}$, (21)式得到如下态密度:

$$\rho(\lambda, m) = \frac{\beta \sqrt{1 - \lambda^2}}{2\pi V_0 Q}, \quad (25a)$$

$$\rho(\lambda, m \pm r) = \frac{1}{2\pi V_0 \sqrt{1 - \lambda^2}} \left\{ 1 - \frac{\delta + (\beta - 1)\lambda}{Q} [(\delta(2\lambda^2 - 1) + \lambda(\beta + 1 - 2\lambda^2)) \times \cos 2(r-1)\phi + \sqrt{1 - \lambda^2}(2\lambda^2 - 2\delta\lambda) \right.$$

$$- \beta) \sin 2(r-1) \phi \}, \quad (25b)$$

其中 $Q \equiv \beta^2(1 - \lambda^2) + [(\beta - 1)\lambda + \delta]^2$, ϕ 满足 $\cos \phi = \lambda$ 和 $\sin \phi = \sqrt{1 - \lambda^2}$. 可见点缺陷的存在对单点态密度有很大的影响, 也随格点、能量的不同而变化; 当固定能量时, 态密度随格点 r 的变化呈现振荡特性, 这件事在能带的中心即 $\lambda = 0$ 时最明显.

$$\rho(0, m \pm r) = \frac{1}{2\pi V_0} \left[1 + \frac{\delta^2}{\beta^2 + \delta^2} (-1)^{r-1} \right].$$

由于只存在单个点缺陷, 系统扩展态的平均态密度不受影响, 这一点可根据(21)–(23)式证明如下:

$$\begin{aligned} \rho_m(\lambda) &= \lim_{N \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{2N+1} \sum_{n=-N}^N \rho(\lambda, m+n) \right] \\ &= \text{Im} \left\{ \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2N+1} \sum_{n=-N}^N \left[-\frac{1}{\pi} G(m+n, m+n) \right] \right\} \\ &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} \{ \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} F \} = (2\pi V_0 \sqrt{1 - \lambda^2})^{-1}. \end{aligned} \quad (26)$$

这与无杂质一维链的平均态密度相同.

总之, 我们充分利用 Green 函数方法讨论了这种混合杂质模型中局域态的存在条件、能量及波函数, 并讨论了杂质对扩展态态密度的影响, 得出了比文献[1]更为一般的结果, 而且由于充分利用了 Green 函数的性质, 推导过程也比文献[1]直接.

[1] P. A. Pury and S. A. Cannas, *J. Phys. A*, **24**(1991), L1405.

[2] 郑兆勃著, 非晶固态材料引论(北京, 科学出版社, 1987).

[3] R. Brout and W. Visscher, *Phys. Rev. Lett.*, **9**(1982), 54.

A MIXED IMPURITIES MODEL OF THE ONE-DIMENSIONAL LATTICE

FAN HONG-YI XU ZHI-HUA

*Department of Material Science and Engineering, University of Science
and Technology of China, Hefei 230026*

(Received 3 January 1993; revised manuscript received 6 April 1993)

ABSTRACT

We study a tight binding model Hamiltonian of the one-dimensional Bravais lattice. This Hamiltonian contains one impurity energy site and two hopping constants between this site and its two nearest neighbours. The formation and properties of the localized states of this model is analysed by virtue of the Green function method.

PACC: 6300; 7100; 0365