1964 г. Август *Т. LXXXIII, вып. 4*

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

530.145

О СТРУКТУРЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА И КВАНТОВЫХ СОСТОЯНИЯХ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

И. М. Лифшиц

СОДЕРЖАНИЕ

§ 1. Введение. Выбор модели 617
§ 2. Постановка задачи. Общие соображения 622
§ 3. Поведение спектральной плотности вблизи истинной границы спектра . . 625
§ 4. Поведение спектральной плотности вблизи примесных уровней. Теория концентрационного уширения уровней 628
§ 5. Структура спектра вблизи невозмущенной границы E_g^0 640
§ 6. Структура спектра в целом 650
§ 7. Некоторые другие модели неупорядоченных структур 659
Цитированная литература 663

§ 1. ВВЕДЕНИЕ. ВЫБОР МОДЕЛИ

Первый вопрос, который возникает при попытке построить квантовую теорию конденсированной системы,— это вопрос о структуре энергетического спектра такой системы.

Как известно, наинизшее энергетическое состояние любой конденсированной системы представляет собой либо кристалл, либо квантовую жидкость. Для существования кристалла в основном состоянии необходимо, чтобы энергия нулевых колебаний была меньше энергии разрушения упорядоченной решетки. Возбужденные состояния такой системы могут быть описаны как газ отдельных элементарных возбуждений — квазичастиц, природа и свойства которых зависят от конкретных характеристик системы. Так, например, простейшие возбуждения — упругие волны или фононы — существуют в любой системе. Характер других ветвей энергетического спектра существенно различен для разных тел — металлов полупроводников, изоляторов, ферро- или антиферромагнетиков и т. д.

Однако во всех этих случаях «жесткий костяк» твердого тела представляет собой идеальную периодическую структуру — кристаллическую решетку. Между тем при низких температурах времена перестройки кристаллической решетки являются огромными. Поэтому любое зафиксированное расположение атомов в относительных положениях равновесия можно условно рассматривать как основное состояние твердого тела (по отношению к элементарным возбуждениям, энергия активации которых значительно ниже энергетического барьера, связанного с перестройкой решетки). Это относится как к аморфным, стеклообразным состояниям, так и к твердым растворам, неупорядоченное состояние которых зафиксировано путем быстрого охлаждения из области высоких температур.

Существующая теория энергетических спектров строится для идеальных кристаллических структур и непригодна для подобных неупорядоченных систем. В настоящей статье исследуется вопрос об энергетическом спектре элементарных возбуждений в неупорядоченных твердых телах, для которых случайные положения равновесия атомов являются зафиксированными.

Как известно, систематика квантовых состояний и энергетический спектр элементарных возбуждений в кристалле имеет в некотором отношении достаточно простую и универсальную структуру. Эта структура связана с наличием трансляционной симметрии (периодичности) кристаллической решетки. Трансляционная симметрия приводит к существованию и сохранению квазиимпульса $\mathbf{k}$ ($\hbar = 1$) и, таким образом, энергетический спектр разнообразных элементарных возбуждений в кристаллах определяется законом дисперсии соответствующих квазичастиц $E = E(\mathbf{k})$. Соответственно, квантовое состояние, отвечающее квазиимпульсу $\mathbf{k}$, описывается модулированной плоской волной с волновым вектором $\mathbf{k}$. Подобная систематика делает очень наглядными статистическую картину элементарных возбуждений и механизм кинетических явлений, связанных с этими возбуждениями. Так, например, понятие столкновений частиц и длины свободного пробега в кинетике вводится по отношению к изменению квазиимпульса частиц $\mathbf{k}$, и вся существующая терминология целиком опирается на эти понятия.

Своеобразие структуры энергетического спектра элементарных возбуждений в конденсированных системах без пространственной периодичности связано с отсутствием квазиимпульса в таких системах и, соответственно, совершенно отличной систематикой состояний. Между тем, кинетические явления в аморфных телах часто сохраняют тот же характер, что в кристаллических средах (например, при высоких T электропроводность жидких металлов того же порядка, что и твердых); это значит, что та сторона механизма этих явлений, которая не специфична для кристаллической среды с ее характерной анизотропией, может формулироваться в других терминах.

Поэтому центральным вопросом при построении квантовой теории конденсированного состояния вещества без пространственной периодичности является исследование структуры энергетического спектра элементарных возбуждений и выяснение характера квантовых состояний, возможных в таких системах. Для исследования этого вопроса в простейшем случае естественно рассмотреть «одночастичное» приближение, отвечающее движению частицы в некотором случайном апериодическом «поле» атомов, образующих твердое тело, или, наоборот, исследовать колебания связанных осцилляторов в апериодической структуре. Первая задача характерна, в частности, для описания состояний лишнего электрона в твердом теле, а вторая — для выяснения структуры колебательного (фононного) спектра, спектра спиновых волн или спектра разнообразных экситонных возбуждений в конденсированной системе.

Несмотря на видимое физическое различие этих задач, они обнаруживают глубокое сходство по своей математической природе и, как будет показано, допускают общую формулировку в рамках единой математической модели.

С другой стороны, следует отчетливо представлять себе ограниченный характер применимости такого рода модели: в то время как в периодической структуре трансляционная и точечная симметрия дает сама по себе значительную информацию о систематике квантовых состояний и структуре спектра (вне зависимости от модели), в неупорядоченной системе существует значительно больший выбор возможностей; поэтому

нет оснований полагать, что свойства и структура спектра, обнаруженные на принятой модели, имеют вполне универсальный характер. Тем не менее, общность такой модели достаточно велика, и многие закономерности, возникающие в ней, имеют принципиальное значение.

В последнее десятилетие появилось много работ, посвященных исследованию энергетического спектра неупорядоченных систем в рамках подобной модели [12-25]. В большей части этих работ, однако, рассматриваются лишь одномерные задачи весьма специального вида. В частности, чрезвычайно красивое решение, полученное Дайсоном [12] для одного специального случая линейной цепочки осцилляторов, не дает никаких возможностей для обобщения и исследования общей задачи. В большинстве других работ использованы методы аппроксимации, неприменимые именно в тех областях спектра, где существуют особенности, исследование которых представляет главный интерес. Поэтому решение этой важной проблемы в настоящее время еще далеко от полного завершения.

Настоящая статья основана на результатах собственных исследований автора в этой области [1-11]. В ней не использованы результаты, полученные в других работах на эту тему и поэтому не излагается содержание этих работ. Часть содержащихся в статье результатов была уже опубликована автором ранее, однако значительная доля их (в частности, § 3, 5 и др.) публикуется впервые. Кроме того, некоторые новые соображения, а также иначе сформулированная постановка вопроса, в которой основой является исследование особых точек спектральной плотности позволили придать этим результатам более законченный и общий характер.

В качестве конкретной реализации твердого тела без пространственной периодичности мы рассмотрим неупорядоченный твердый раствор. В такой системе гамильтониан квазичастиц в обоих перечисленных выше случаях может быть записан в единой форме

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \sum_j \hat{U}_j, \tag{1,1}$$

где $\hat{H}_0$ — гамильтониан квазичастиц в идеальном кристалле, а $\hat{U}_j$ — гамильтониан локального возмущения, вызванного примесным атомом, расположенным в точке $\mathbf{r}_j$.

Так, например, для электрона простейшая модель неупорядоченного раствора соответствует уравнению

$$\hat{H}_0\psi + \sum_j U(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)\psi = E\psi_\nu, \tag{1,2}$$

где

$$\hat{H}_0 = -\frac{1}{2m}\Delta + V(\mathbf{r})$$

($V(\mathbf{r})$ — периодический потенциал), т. е.

$$-\frac{1}{2m}\Delta\psi + V(\mathbf{r})\psi + \sum_j U(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)\psi = E\psi.$$

В $\mathbf{k}$-представлении $\hat{H}_0 = E_s(\mathbf{k})$, т. е.

$$E_s(\mathbf{k})\psi + \sum_j U(\hat{\mathbf{r}} - \mathbf{r}_j)\psi = E\psi.$$

Как всегда, $E_s(\mathbf{k})$ — периодическая функция от $\mathbf{k}$ с периодом обратной

решетки, умноженным на 2π, s — номер зоны, а действие возмущения $U(\mathbf{r})$ распространяется на расстояния порядка атомных; при этом точки $\mathbf{r}_j$ являются случайными, расположенными со средней плотностью, определяемой концентрацией примеси c.

При исследовании колебательного спектра частот ω уравнения для поля упругих смещений атомов в одноатомной решетке имеют вид

$$\hat{L}\mathbf{u}+\sum_j \hat{\Lambda}_j\mathbf{u}=\omega^2\mathbf{u},$$
$$\mathbf{u}=u^x_{\mathbf{r}},\quad \hat{L}=L^{xx'}_{\mathbf{rr}'};\quad \hat{\Lambda}_j=\Lambda^{xx'}_{\mathbf{r}-\mathbf{r}_j,\,\mathbf{r}'-\mathbf{r}_j}, \tag{1,3}$$

т. е. в координатной форме

$$\sum_{x',\mathbf{r}'} L^{xx}_{\mathbf{r}-\mathbf{r}'}u^{x'}_{\mathbf{r}'}+\sum_j\sum_{x',\mathbf{r}'}\Lambda^{xx'}_{\mathbf{r}-\mathbf{r}_j\,|\,\mathbf{r}'-\mathbf{r}_j}u^{x'}_{\mathbf{r}'}=\omega^2u^x_{\mathbf{r}}.$$

Здесь вектор смещения $u=u^x_{\mathbf{r}}$ зависит от дискретных координат $\mathbf{r}$ узлов решетки; невозмущенная матрица упругих связей $\hat{L}$ является разностной относительно координат $\mathbf{r}$, $\mathbf{r}'$, а матрица локального возмущения $\hat{\Lambda}_j$ охватывает лишь ближайшее окружение данного узла $\mathbf{r}_j$. В $\mathbf{k}$-представлении невозмущенная матрица $\hat{L}$ является, как и в случае электронов, диагональной,

$$\hat{L}=\lambda_s(\mathbf{k})=\omega_s^2(\mathbf{k}),\quad s=1,\ 2,\ 3. \tag{1,4}$$

К аналогичной форме могут быть приведены уравнения для спиновых волн; в этом случае роль матриц упругих коэффициентов $\hat{L}$, $\hat{\Lambda}$ играют матрицы обменных интегралов I, $\hat{I}'$. Таким образом, уравнения типа (1,3) представляют собой дискретный аналог уравнения (1,2), в котором роль энергии E играет квадрат частоты ω^2 (соответственно вместо $E(\mathbf{k})$ стоит $\lambda(\mathbf{k})=\omega^2(\mathbf{k})$).

Следует подчеркнуть, что истинная энергия фонона есть, разумеется, $\varepsilon(\mathbf{k})=\hbar\omega(\mathbf{k})$. Однако для того чтобы придать уравнению для определения спектра собственных частот форму (1,2) следует заменить в (1,2) гамильтониан H_0 матрицей упругих коэффициентов $\hat{L}$, а энергию E — квадратом частоты ω^2. Во всех последующих формулах результаты полностью применимы к фононному спектру (причем наиболее точно именно к этому случаю), но с заменой $E\to\omega^2$.

Для исследования основных качественных характеристик и особенностей структуры энергетического спектра удобно возможно больше упростить принятую модель, освободив ее от излишней громоздкости, не имеющей принципиального характера, и, по возможности, сохранить общность, обеспечивающую справедливость и разумность получаемых результатов. С этой целью мы ограничимся случаем, когда невозмущенный оператор для идеального кристалла имеет лишь одну ветвь спектра (одну зону) $E(\mathbf{k})$. В общем случае это соответствует пренебрежению переходами между зонами; однако разумность подобной модели подтверждается конкретными точными примерами с такой структурой спектра.

Так, в уравнении (1,2) это соответствует, например, случаю свободных электронов $H_0=-\Delta/2m$ (т. е. $V(\mathbf{r})=0$, $E(\mathbf{k})=k^2/2m$). Для колебаний решетки (т. е. для системы связанных осцилляторов) такой случай отвечает отсутствию взаимодействия между смещениями в перпендикулярных направлениях. При этом упругие связи существуют лишь для одинаково поляризованных смещений (или колебаний); для большей общности можно считать, что упругие силы возникают не только за счет относительных смещений (т. е. разностей $\mathbf{u}_{\mathbf{r}}-\mathbf{u}_{\mathbf{r}'}$), но суще-

ствуют и непосредственные связи каждого атома с «абсолютным» положением равновесия. Такая ситуация приводит к отличным от нуля предельным частотам $\omega(0) \neq 0$ и характерна для оптических ветвей в многоатомных кристаллах; очевидно, что в рамках модели с одной ветвью колебаний существование «абсолютных» положений равновесия должны обеспечивать очень тяжелые атомы второго сорта, создающие практически неподвижный «костяк» идеальной решетки.

Таким образом, колебания идеальной решетки в этом случае описываются уравнением для смещений $\mathbf{u}_\mathbf{r} = \chi_\mathbf{k}(\mathbf{r})$ ($\mathbf{r}$ — целочисленный вектор узлов решетки):

$$\sum L_{\mathbf{r}-\mathbf{r}'}\chi_\mathbf{k}(\mathbf{r}') = \lambda\chi_\mathbf{k}(\mathbf{r}),\ \lambda = \omega^2(\mathbf{k}), \tag{1,5}$$

откуда

$$\chi_\mathbf{k}(\mathbf{r}) \sim e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}};\quad \omega^2(\mathbf{k}) = \sum L_\mathbf{r} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \tag{1,6}$$

причем в общем случае $\omega^2(0) = \Sigma L_\mathbf{r} \neq 0$. В том же приближении естественно считать собственные функции $\chi_\mathbf{k}(\mathbf{r})$ в идеальном кристалле немодулированными плоскими волнами $\chi_\mathbf{k} \sim \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$ не только в случае дискретного, но и непрерывного аргумента $\mathbf{r}$.

Что касается оператора локального возмущения $\hat{U}_0$, то в случае электронов наиболее естественной формой является, как уже говорилось, потенциал $\hat{U}_0 = U_0(\mathbf{r})$. В случае дискретного аргумента (например, в задаче о колебаниях решетки) диагональная форма $(U_0)_{\mathbf{r}\mathbf{r}'} = U(\mathbf{r})\delta_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}$, вообще говоря, не имеет места. В частности, для акустической ветви колебаний ($\omega^2(0) = \Sigma L_\mathbf{r} = 0$) существуют условия равенства нулю сил и моментов при смещении и повороте кристалла как целого:

$$\sum_{\mathbf{r}'} (U_0)_{\mathbf{r}\mathbf{r}'} = 0,\quad \sum_{\mathbf{r}'} (U_0)_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}\mathbf{r}' = 0, \tag{1,7}$$

несовместимые с диагональностью U_0 в $\mathbf{r}$-представлении. Из условия (1,7) в области длинных волн в $\mathbf{k}$-представлении следует

$$(\hat{U}_0)_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \sim k^2k'^2,\quad (\hat{U}_j)_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \sim e^{i\mathbf{r}_j(\mathbf{k}-\mathbf{k}')}k^2k'^2. \tag{1,8}$$

Это означает, что при $\mathbf{k} = 0$ возмущение не изменяет систематики волновых функций, которые остаются плоскими волнами. В предельном случае длинных акустических волн среда может рассматриваться как непрерывная, и порядок расположения примесей роли не играет.

Однако такое положение существует только для акустической ветви (в силу условий (1,7)). Для оптических ветвей, так же как и для электронов, условие (1,7) не имеет места и плоские волны не удовлетворяют уравнениям (1,2), (1,3) даже при $\mathbf{k} \to 0$. Поэтому качественно возмущение $\hat{U}_0$ можно рассматривать как точечное и описывать потенциалом $U_0(\mathbf{r}) = U_0\delta_{\mathbf{r}0}$; в $\mathbf{k}$-представлении

$$(\hat{U}_0)_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = U_0,\quad (U_j)_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = U_0 e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{r}_j}. \tag{1,9}$$

Для колебаний решетки это соответствует тому, что каждый примесный атом имеет измененную упругую связь со своим положением равновесия; к аналогичной форме возмущения приводит и изменение массы примесного атома [8]:

$$\begin{aligned}(U_0)_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} &= \frac{m'-m}{m}\,\omega(\mathbf{k})\,\omega(\mathbf{k}'),\\ (U_j)_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} &= \frac{m'-m}{m}\,\omega(\mathbf{k})\,\omega(\mathbf{k}')\,e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{r}_j}.\end{aligned} \tag{1,10}$$

При k, $k' \ll 1$,

$$(U_j)_{\mathbf{kk}'} = U_0 e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{r}_j} \qquad U_0 = \frac{m'-m}{m}\,\omega^2(0).$$

Обобщением точечного возмущения является произвольное вырожденное возмущение первого ранга (т. е. одномерный оператор проектирования) *)

$$\hat{U}_0\psi = U_0(\psi, f)\,f, \quad \hat{U}_j\psi = U_0(\psi, f_j)\,f_j, \quad f_j = f(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j).$$

В $\mathbf{k}$-представлении

$$(\hat{U}_0)_{\mathbf{kk}'} = U_0 f_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}'}, \qquad (\hat{U}_j)_{\mathbf{kk}'} = U_0 e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{r}_j} f_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}'},$$
$$f(\mathbf{r}) = \int e^{i\mathbf{kr}} f_{\mathbf{k}}\, d\mathbf{k}. \tag{1,11}$$

Как мы видим, все приведенные примеры (1,8)—(1,10) имеют как раз форму (1,11).

Таким образом, окончательно простейшая модель, описывающая спектр возбуждений в твердом растворе, может быть приведена к уравнению типа

$$(E(\mathbf{k})-E)\,\psi + \sum U_j\psi = 0, \qquad U_j = U(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j),$$
$$(\hat{H} = \hat{H}_0 + \sum \hat{U}_j, \qquad \hat{H}_0 = \hat{E}(\mathbf{k}), \qquad \hat{U}_0 = U(\mathbf{r})), \tag{1,12}$$

или

$$(E(\mathbf{k})-E)\,\psi + U_0 \sum (\psi, f_j)\,f_j = 0, \qquad f_j = f(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j),$$
$$(\hat{H}_0 = \hat{E}(\mathbf{k}), \qquad \hat{U}_0 = U_0(\cdot, f)\,f). \tag{1,13}$$

Функции локального возмущения $U(\mathbf{r})$ в (1,12) или $f(\mathbf{r})$ в (1,13) отличны от нуля лишь в небольшой области радиуса $\mathbf{r}_0$. Для точечного возмущения, т. е. $U(\mathbf{r}) = U_0\delta(\mathbf{r})$ или $f(\mathbf{r}) = \delta_{\mathbf{r}0}$, обе формы уравнений (1,12) и (1,13) совпадают. Этот случай является наиболее естественным и простейшим предположением для дискретной модели. Для непрерывного аргумента, где точечное возмущение $U(\mathbf{r}) = U_0\delta(\mathbf{r})$ приводит к расходимости, должны быть исследованы общие случаи (1,12) и (1,13).

В дальнейшем мы будем в общих формулировках исходить из гамильтониана (1,1), а в конкретных вычислениях учитывать принятую форму уравнений (1,12), (1,13).

§ 2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ. ОБЩИЕ СООБРАЖЕНИЯ

Пусть будет N — число ячеек в кристалле ($N \to \infty$); объем ячейки в дальнейшем полагается равным единице.

Определенный с помощью (1,1) или (1,12) оператор $\hat{H}$ является случайным, поскольку точки $\mathbf{r}_j$ являются случайными и задаются лишь вероятностным образом: если c есть концентрация примесей, то вероятность того, что примесный атом находится в точке $\mathbf{r}$, есть c; вероятность же того, что два примесных атома находятся соответственно в точках $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$, есть $c^2W_1(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1)$, для трех примесных атомов $-c^3W_2(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3-\mathbf{r}_1)$ и т. д. При $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k| \to \infty$ корреляционные функции $W \to 1$. При $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_k$, наоборот, $W = 0$. Вместо так определенных дискретных величин $W(\mathbf{r})$, . . ., где $\mathbf{r}$,. . . — целочисленные векторы узлов решетки, иногда удобно ввести более общую непрерывную плотность распределения $w(\mathbf{r})$, . . . На малых расстояниях $w(\mathbf{r})$, . . . имеет δ-образные максимумы в узлах решетки, а на больших расстояниях этой структурой можно пренебречь и считать $w(\mathbf{r}) = 1$.

---

*) Ранг матрицы U_0 равен единице.

В силу пространственной однородности распределения вероятностей для примесных атомов при $N \to \infty$ возникают предельные законы для спектральной плотности, которые имеют достоверный характер и являются объектом изучения. «Самоусредняющимися», т. е. достоверными для бесконечного кристалла, являются, в частности (в силу аддитивности), любые величины типа $\mathrm{Sp}\left(\frac{\Phi(H)}{N}\right)$, и в том числе спектральная плотность $\nu(E, c)$, нормированная на единицу объема (одну ячейку)

$$\nu(E, c) = \frac{dn(E, c)}{dE} = \mathrm{Sp}\,\mathrm{Im}\,\frac{\hat{G}}{\pi N}, \qquad \hat{G} = (E - \hat{H})^{-1}, \qquad E = E - i0, \quad (2,1)$$

$$\nu_0(E) = \nu(E, 0) = \mathrm{Sp}\,\mathrm{Im}\left(\frac{G_0}{\pi N}\right) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int\limits_{E(\mathbf{k})=E} \frac{d\Omega_{\mathbf{k}}}{|\nabla E(\mathbf{k})|},$$
$$n_0 = \frac{1}{(2\pi)^3}\int\limits_{E(\mathbf{k})<E} d\mathbf{k}. \quad (2,2)$$

Наряду с формулой (2,1) для $\nu(E, c)$ полезной является также формула для изменения относительного числа состояний $n(E, c)$

$$n(E, c) = \int\limits_{-\infty}^{E} \nu\, dE,$$

$$\xi(E, c) = n_0(E, c) - n(E) = \overline{\mathrm{Sp}\,\mathrm{Im}\,\{\ln \hat{G} - \ln G_0\}/\pi N} =$$
$$= \frac{1}{\pi N}\,\overline{\mathrm{Arg}\,\mathrm{Det}\left[\left(1 - \hat{G}_0 \sum_j \hat{U}_j\right)^{-1}\right]}. \quad (2,3)$$

Черта, означающая усреднение в выражении (2,3), могла бы быть опущена, поскольку эта величина все равно является асимптотически достоверной; однако при конкретных вычислениях усреднение сильно упрощает выкладки и всегда будет нами производиться. Поскольку в исходном идеальном кристалле спектр возбуждений имеет зонный характер (в нашей простейшей модели он состоит из одной зоны $E(\mathbf{k})$), добавка неупорядоченных примесей приводит, с одной стороны, к увеличению ширины и изменению спектральной плотности в зонах, а с другой, к возможности появления новых примесных зон. Последние возникают за счет «взаимодействия» между примесными уровнями в том случае, когда отдельный атом примеси в бесконечном кристалле вызывает появление изолированного локального уровня. Следует напомнить, что в то время как в одномерном случае сколь угодно малое локальное возмущение приводит к изолированному уровню, в трехмерном случае появление такого уровня требует некоторой конечной «критической» величины возмущения. Это обстоятельство существенно отличает всю картину в трехмерном случае от одномерного.

Вблизи обыкновенных точек спектра построение спектральной плотности $\nu(E, c)$ может быть произведено с помощью разложения по степеням U (теория малых возмущений) либо с помощью разложения по степеням c (газовое приближение или теория локальных возмущений). При разложении по степеням концентраций коэффициент при c^n содержит по крайней мере U^n (и более высокие степени U). Поэтому метод разложения по степеням концентраций является более общим: любое приближение, отвечающее обычной теории малых возмущений, получается из соответствующего числа первых членов ряда по c путем дополнительного разложения этих членов по степеням U. В частности, для

получения членов второго порядка теории возмущений достаточно удержать члены, квадратичные по концентрации.

Хотя метод разложения по степеням концентраций [7-10], вкратце излагаемый ниже (§ 6), дает возможность получить ряд количественных результатов, а также сделать много качественных заключений о структуре спектра, этот метод перестает быть справедливым в окрестности особых точек спектральной плотности $\nu(E, c)$. Такими точками при $c \to 0$ являются границы зоны $E(\mathbf{k})$ (и другие точки экстремума $E(\mathbf{k})$), а также точки E_0, представляющие собой изолированные уровни, возникшие от отдельного локального возмущения $U_0(\mathbf{r})$. При $c = 0$, т. е. для идеального кристалла, как хорошо известно, все особенности функции $\nu(E, c)$ имеют характер $\nu(E, 0) \sim \sqrt{E - E_g^0}$ (E_g^0 — точки экстремума $E(\mathbf{k})$). В одномерном случае, наоборот, $\nu(E, 0) \sim (E - E_g^0)^{-1/2}$. Что касается локальных уровней E_0, возникших от отдельного примесного центра, то при $c \to 0$ вблизи них будет, очевидно,

$$\left.\frac{\nu(E, c)}{c}\right|_{c=0} \to \delta(E - E_0).$$

При $c \neq 0$ во всех этих случаях особенности $\nu(E, c)$, как функции от E, размываются, и задача заключается в изучении аналитического характера $\nu(E, c)$ как функции обоих аргументов на плоскости E, c вблизи точек $(E_g^0, 0)$, $(E_0, 0)$.

Помимо точек $(E_g^0, 0)$, $(E_0, 0)$ при произвольных концентрациях особыми точками $\nu(E, c)$ являются новые границы энергетических зон E_g (как основных, так и примесных). При этом любопытным обстоятельством является то, что истинная граница зоны E_g не зависит от концентрации c. Этот факт следует из того, что при произвольной, даже сколь угодно малой концентрации существует конечная вероятность

$$W = e^{\Delta\sigma}, \qquad \Delta\sigma = -Vc' \ln \frac{c'}{c},$$

флуктуации концентрации c' в объеме V, достаточном для реализации данного квантового состояния, существующего при концентрации c'*).

Однако выражение для вероятности W показывает, что спектральная плотность в этой области спектра чрезвычайно мала и не может быть получена путем разложения по степеням концентраций; поэтому этот факт обычно ускользает от внимания при любых приближенных методах определения спектра. Таким образом, линия особенностей $\nu(E, c)$, отвечающих истинным границам зоны, представляет собой прямую $E = E_g$ на плоскости (E, c). На рис. 1, *а* и *б* схематически показано изменение структуры спектра с концентрацией.

Следует отметить, что возможно появление нескольких «истинных» границ спектра вместо одной, существовавшей при $c = 0$. Это имеет место в том случае, когда примесная зона отделена от основной участком разрыва спектра (см. § 6). В рамках принятой модели для этого, в частности, необходимо, чтобы соответствующие спектральные зоны чистых кристаллов $c = 0$ и $c = 1$ не перекрывались.

Что касается волновых функций, то они существенно зависят от конкретного расположения атомов примеси и говорить об их средних значе-

---

*) Для произвольных (не малых) c и c' вероятность P флуктуации в объеме V определяется при отсутствии корреляции (т. е. для идеальных растворов) формулой

$$\ln P = \Delta\sigma = V\left\{S(c') - S(c) - (c' - c)\frac{\partial S}{\partial c}\right\},$$

$$S(c) = -c\ln c - (1 - c)\ln(1 - c)$$

(σ — энтропия).

ниях не имеет смысла. В общем случае нас будут интересовать лишь качественные характеристики этих функций. Однако в некоторых случаях, как будет показано, в апериодической структуре возникают специфические индивидуализированные состояния с новой, своеобразной систематикой. Их систематика находит свое выражение в структуре соответствующей области энергетического спектра. Но, разумеется, эти состояния должны быть также более детально изучены сами по себе.

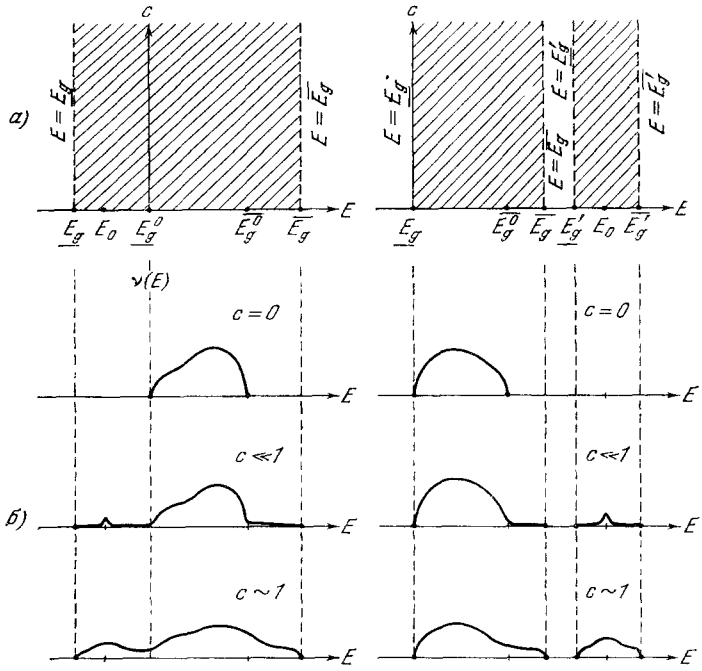


Рис. 1. Схематическое расположение особенностей $\nu(E, c)$ на плоскости E, c (*а*) и изменение $\nu(E, c)$ по мере возрастания c (*б*) в двух случаях — неотщепленной (слева) и отщепленной (справа) примесных зон.

Исследование спектра в окрестности особых точек особенно интересно еще и потому, что именно в этой области происходит полная перестройка квантовых состояний и их систематики. Вблизи этих точек возмущение уже не может считаться малым в смысле малого воздействия на состояние или на спектр, однако наличие некоторых малых параметров дает дополнительную возможность изучения этой новой систематики и возникающих асимптотик.

§ 3. ПОВЕДЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНОЙ ПЛОТНОСТИ ВБЛИЗИ ИСТИННОЙ ГРАНИЦЫ СПЕКТРА

Для изучения поведения $\nu(E, c)$ вблизи истинной границы спектра E_g мы начнем с простейшей модели, которая поможет установить характер особенности в общем случае.

Рассмотрим дискретную модель уравнения (1,12) с точечными возмущениями $U_0(\mathbf{r}) = U_0\delta_{\mathbf{r}0}$. (Для колебаний решетки это соответствует тому, что каждый примесный атом имеет измененную упругую связь со своим положением равновесия; к аналогичной форме возмущения приводит и изменение массы примесного атома [10].)

Очевидно, что при $U_0 < 0$ добавка каждого последующего примесного атома может смещать собственные значения только влево, а при $U_0 > 0$ только вправо. Это означает, что если мы не будем фиксировать концентрацию c, то левая граница спектра при $U_0 < 0$ совпадает с левой границей спектра при $c = 1$ (т. е. спектра чистой примеси $E_1(\mathbf{k}) = U_0 + E(\mathbf{k})$), $\underline{E}_g = U_0 + \underline{E}_g^0$; правая граница определяется спектром исходного идеального кристалла при $c = 0$ ($E_0(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k})$), т. е. $\bar{E}_g = \bar{E}_g^0$. При $U_0 > 0$ имеет место обратная картина

$$\underline{E}_g = \underline{E}_g^0, \qquad \bar{E}_g = U_0 + \bar{E}_g^0.$$

Рассмотрим границу $\underline{E}_g = U_0 + \underline{E}_g^0$. Ее точное значение могло бы быть достигнуто лишь для бесконечного кристалла, целиком построенного на атомах примеси. Пусть вблизи $\underline{E}_g^0$

$$E(\mathbf{k}) = \underline{E}_g^0 + \frac{k^2}{2\mu}.$$

В дальнейшем удобно будет считать энергию E, а следовательно и «массу» μ безразмерными величинами. Если характерной энергией является ширина зоны ($k \sim 1$), то $\mu \sim 1$.

Если в растворе концентрации c возникает флуктуационный участок достаточно большого объема V, целиком застроенный атомами примеси, то в этом участке существуют стоячие волны с наименьшим значением волнового числа $k \sim \pi/V^{1/3}$, что отвечает наинизшему уровню E

$$E = \underline{E}_g + \frac{\varkappa}{2\mu} V^{-2/3}. \tag{3,1}$$

Значение численного коэффициента $\varkappa$ зависит от формы области. Минимальное значение $\varkappa_0$ асимптотически достигается для сферы

$$E - \underline{E}_g = \frac{\varkappa_0}{2\mu} V^{-2/3}; \qquad \varkappa_0 = \left(\frac{4}{3}\right)^{2/3} \pi^{8/3}. \tag{3,2}$$

Относительная частота или вероятность появления такого рода сферических участков (при полном отсутствии корреляции) есть, очевидно, c^V. Выражая объем V через энергию наинизшего уровня (3,2) $V = \left(\frac{\varkappa_0}{2\mu}\right)^{3/2} \times (E - \underline{E}_g)^{-3/2}$ и учитывая, что участки меньшего объема или несферической формы не содержат столь низких уровней, а бóльшие участки имеют значительно меньшую вероятность, мы получим для вероятности уровня E вблизи $\underline{E}_g$ или, иначе, для спектральной плотности $\nu(E, c)$ оценку

$$\nu \sim \exp\{\lambda (E - \underline{E}_g)^{-3/2} \ln c\}, \qquad \lambda = \frac{\sqrt{2}}{3\mu^{3/2}} \pi^4. \tag{3,3}$$

Мы опустили предэкспоненциальный фактор, точная оценка которого затруднительна.

Вблизи правой границы, рассматривая участки, застроенные целиком из основных атомов, и полагая

$$E(\mathbf{k}) = E_g^0 - \frac{k'^2}{2\mu'}, \qquad \mathbf{k}' = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0',$$

получим

$$\nu(E, c) \sim \exp\{\lambda' (\bar{E}_g - E)^{-3/2} \ln(1 - c)\}; \quad \lambda' = \frac{\sqrt{2}}{3\mu'^{3/2}} \pi^4. \tag{3,4}$$

При $c \ll 1$ можно оценить предэкспоненциальный фактор, перейдя к пределу*) $c \to 0$, $\nu(E, 0) = a\sqrt{\bar{E}_g - E}$, $a = (2\pi)^{-2}(2\mu)^{3/2}$,

$$\nu(E, c) = a\sqrt{\bar{E}_g - E}\exp\{-\lambda'(\bar{E}_g - E)^{-3/2}c\}. \qquad (3,5)$$

Как следует из смысла вывода, полученные нами формулы (3,3)—(3,5) остаются справедливыми во всех случаях, когда границы интервалов непрерывного спектра случайного оператора $H = \hat{H}_0 + \sum \hat{U}_i$ достигаются в предельных случаях $c = 0$ или $c = 1$ (т. е. для решеток чистого вещества A или B). Это имеет место, в частности, в случае $\hat{H}_0 = -\Delta/2\mu$, если локальное возмущение $U_0(\mathbf{r})$ знакопостоянно (рис. 2). Как будет показано ниже, спектр оператора H может состоять как из одного, так и из многих интервалов и все сказанное относится к границам каждого из них. Наконец, при анизотропной зависимости $E(\mathbf{k})$ вблизи экстремума

$$E(\mathbf{k}) = \underline{E}_g^0 + \sum \frac{k_i^2}{2\mu_i}$$

оптимальная форма флуктуационного участка, обеспечивающего приближение к дну зоны, перестает быть сферической; это несколько меняет значение параметров λ, λ' в (3,3)—(3,5), но не меняет сути результата.

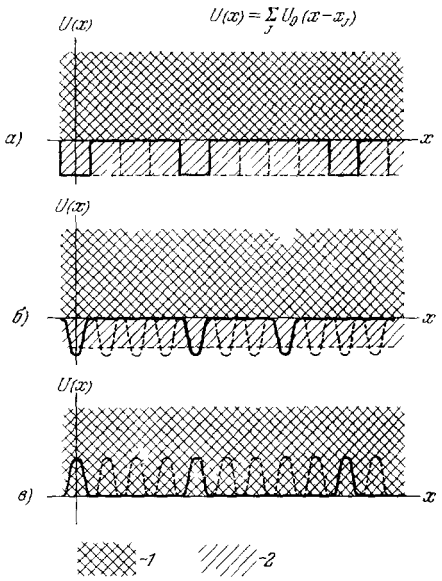


Рис. 2. Расположение допустимых уровней энергии в неупорядоченной системе. Допустимые уровни энергии: *1* — при $c = 0$; *2* — при $c \neq 0$ (нижняя граница соответствует флуктуационному скоплению с $c = 1$).

Переходя к общему случаю, следует отметить, что если самый нижний (верхний) уровень интервала непрерывного спектра оператора H достигается не для чистого кристалла A или B ($c = 0$, $c = 1$), то он обязательно соответствует какому-то случаю идеального упорядочения атомов (например, структуре $ABAB$ и т. д.). Пусть будет

$$E_I(\mathbf{k}) = \underline{E}_g^I + \frac{k^2}{2\mu_I}$$

—закон дисперсии, отвечающий этому типу упорядочения вблизи нижней границы спектра.

Тогда, как и ранее, уровень E, достаточно близкий к $\underline{E}_g = E_g^I$, достигается при флуктуационной, полностью упорядоченной застройке сферического участка минимального объема

$$V = \lambda_I(E - \underline{E}_g)^{-3/2}, \qquad \lambda_I = \frac{\sqrt{2}}{3\mu_I^{3/2}}\pi^4.$$

Вероятность такой флуктуации теперь уже не есть c^V даже в случае отсутствия корреляции (ближнего порядка), но зависит от конкретного

*) Формула (3,5) является фактически интерполяционной «сшивкой» зависимости $\nu = a(\bar{E}_g - E)^{1/2}$, справедливой при $(\bar{E}_g - E) \gg c$ и экспоненциальной зависимости (3,4) при $(\bar{E}_g - E) \ll c$ (см. § 5, п. 4).

типа упорядочения. В общем случае такая вероятность имеет вид $\exp\{-V\varphi(c)\}$ $\varphi(c) > 0$, где конкретная форма $\varphi(c)$ определяется как типом упорядочения, так и характером корреляции в каждом заданном случае. Так, например, при упорядочении $ABAB$ и отсутствии корреляции

$$\varphi(c) = -\frac{1}{2}\ln c(1-c).$$

Окончательно, в общем случае, особенность на границе спектра случайного оператора $\hat{H}$ имеет вид

$$\nu(E, c) \sim \exp\{-\lambda\varphi(c)(E-\underline{E}_g)^{-3/2}\}. \tag{3,6}$$

При этом, если только граница спектра не соответствует случаю $c = 0$, при малых c $\varphi(c) \sim \ln c$.

Для системы с частичным упорядочением $\varphi = \varphi(c, \eta)$ (η — коэффициент упорядочения). Если граница спектра отвечает полному порядку $\eta = 1$, то подобно формулам (3,4) и (3,5) мы можем получить при $(1-\eta) \ll 1$ (т. е. вблизи полного порядка)

$$\nu(E, c) = a\sqrt{E-\underline{E}_g}\exp\{-\lambda'(1-\eta)(E-\underline{E}_g)^{-3/2}\}.$$

Особым случаем является нижняя граница акустической ветви колебаний $E(\mathbf{k}) = \omega^2(\mathbf{k}) = s^2k^2$, $E(0) = 0$.

Как уже указывалось, эта граница не сдвигается никакими примесями, вблизи нее даже для произвольной неупорядоченной структуры существуют плоские волны с $\omega^2 \sim k^2$ (по отношению к акустическим колебаниям среда может рассматриваться как непрерывная) и, следовательно, при $E \to 0$ $\nu(E, c) \sim \sqrt{E}$.

В заключение этого раздела укажем, как выглядят аналогичные формулы в одномерном случае (линейная цепочка). В идеальной одномерной периодической структуре, на границе спектрального интервала, как известно, $\nu(E, 0) \sim (E-\underline{E}_g^0)^{-1/2}$. Кроме того, если L — длина флуктуационного участка, то для минимального уровня будет

$$E-\underline{E}_g^0 = \frac{\pi}{2\mu L^2}, \qquad L = \pi(2\mu)^{-1/2}(E-\underline{E}_g^0)^{-1/2}.$$

Поэтому формулы (3,3) и (3,5) записываются соответственно в виде

$$\nu(E, c) \sim \exp\{\pi(2\mu)^{-1/2}(E-\underline{E}_g)^{-1/2}\ln c\}, \tag{3,7}$$

$$\nu(E, c) \sim \alpha(\bar{E}_g-E)^{-1/2}\exp\{-\pi(2\mu')^{-1/2}(\bar{E}_g-E)^{-1/2}c\}, \tag{3,8}$$

и в общем случае

$$\nu(E, c) \sim \exp\{-\varphi(c)(E-\underline{E}_g)^{-1/2}\}. \tag{3,9}$$

§ 4. ПОВЕДЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНОЙ ПЛОТНОСТИ ВБЛИЗИ ПРИМЕСНЫХ УРОВНЕЙ. ТЕОРИЯ КОНЦЕНТРАЦИОННОГО УШИРЕНИЯ УРОВНЕЙ

1. Локальные примесные уровни

Прежде чем переходить к изучению особенностей $\nu(E, c)$ вблизи примесных уровней, следует более подробно рассмотреть всю ситуацию, связанную с их появлением. При этом в качестве простейшего примера мы снова будем исходить из случая точечного возмущения $U(\mathbf{r}) = U_0\delta_{\mathbf{r}0}$ в дискретной модели (1,12):

$$(\hat{H}_0-E)\psi + U_0\sum_j f_j\psi = 0, \qquad f_j = \delta_{\mathbf{r}\mathbf{r}_j}, \qquad \hat{H}_0 = E(\mathbf{k}). \tag{4,1}$$

Отсюда

$$\psi = U_0 \hat{G}_0 \sum \tau_j f_j = U_0 \sum_j \tau_j F(E, \mathbf{r} - \mathbf{r}_j), \quad \tau_j = \psi(\mathbf{r}_j),$$
$$G_0 = (E - \hat{H}_0)^{-1}, \qquad F(E, \mathbf{r}) = \hat{G}_0 f_0 = \frac{1}{8\pi^3} \int \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{k}}{E - E(\mathbf{k})}. \tag{4,2}$$

Полагая в (4,2) $\mathbf{r} = \mathbf{r}_j$, получим для τ_j систему

$$\tau_i - U_0 \sum F_{ij} \tau_j = 0, \qquad F_{ij} = F(E, \mathbf{r}_{ij}), \qquad \mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j. \tag{4,3}$$

Интересующие нас примесные уровни согласно (4,3) определяются из условия

$$\mathrm{Det}\,(\delta_{ij} - U_0 F(E, \mathbf{r}_{ij})) = 0. \tag{4,4}$$

Рассмотрим случай одного примесного атома в начале координат. В этом случае, как видно из (4,3) и (4,4), примесный уровень E_0, если он существует, является корнем уравнения

$$1 - U_0 F_0(E_0) = 0, \qquad F_0(E) \equiv F(E, 0) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{d\mathbf{k}}{E - E(\mathbf{k})} = \int_{\underline{E}_g^0}^{\overline{E}_g^0} \frac{\nu_0(E')\, dE'}{E - E'}, \tag{4,5}$$

а отвечающая ему волновая функция есть

$$\psi_0(\mathbf{r}) = \tau F(E_0, \mathbf{r}). \tag{4,6}$$

Поскольку $|F_0(E)|$ монотонно возрастает по мере приближения к границам области $(\underline{E}_g^0, \overline{E}_g^0)$ извне, то единственный корень уравнения (4,5) (лежащий вне области $(\underline{E}_g^0, \overline{E}_g^0)$ существует при $E < \underline{E}_g^0$, если

$$|F_0(\underline{E}_g^0)| = \int_{\underline{E}_g^0}^{\overline{E}_g^0} \frac{\nu_0(E')\, dE'}{\underline{E}_g^0 - E'} > \left|\frac{1}{U_0}\right|, \qquad U_0 < 0$$

и, соответственно, справа от границы $\overline{E}_g^0$, если $U_0 > 0$,

$$|F_0(\overline{E}_g^0)| > \frac{1}{U_0}.$$

Таким образом, критическая величина возмущения U_0 есть

$$|U_0|_{\text{кр}} = \begin{cases} 1/F_0(\underline{E}_g^0) & U_0 < 0, \\ 1/F_0(\overline{E}_g^0) & U_0 > 0. \end{cases} \tag{4,7}$$

Сходимость интеграла (4,5) при $E = \underline{E}_g^0$, т. е. конечность величин $F(\underline{E}_g^0)$, $F(\overline{E}_g^0)$, следует из того, что вблизи границы $\nu_0(E) \sim \sqrt{E - \underline{E}_g^0}$. (В одномерном случае, где $\nu_0(E) \sim (E - \underline{E}_g^0)^{-1/2}$, интегралы $F_0(\underline{E}_g^0)$ расходятся и поэтому при сколь угодно малых U_0 существуют уровни $E - \underline{E}_g^0 \sim -U_0^2$; в двумерном случае $\nu_0(\underline{E}_g^0) = \mathrm{const}$ и поэтому $\underline{E}_g^0 - E \sim \exp(-\mathrm{const}/U_0)$.)

В общем случае произвольного локального возмущения E_0 определяется из аналогичного уравнения

$$1 = I(E_0) = \int \frac{c(\mathbf{k})\, d\mathbf{k}}{E_0 - E(\mathbf{k})}, \tag{4,8}$$

где конкретный вид $c(\mathbf{k})$ связан с формой потенциала $U_0(\mathbf{r})$. Величина $c(\mathbf{k})$ может оказаться знакопеременной; при этом $I(E)$ уже не является

монотонной функцией по обе стороны интервала $(\overline{E}_g^0, \underline{E}_g^0)$, и уравнение (4,8) может иметь несколько корней.

В случае непрерывного аргумента $\mathbf{r}$, например, при $\hat{H}_0 = -\Delta/2m$, $E(\mathbf{k}) = k^2/2\mu$, $\overline{E}_g^0 = \infty$, любое локальное (не точечное) возмущение приводит к $c(\mathbf{k})$, быстро убывающему при $k \gg \frac{1}{r_0}$ (r_0 — радиус возмущения). Это убывание обеспечивает сходимость интеграла $I(E)$ при $k \to \infty$.

При наличии двух примесных центров на расстоянии $\mathbf{r}$ уравнение для локальных уровней согласно (4,4) имеет вид

$$\begin{vmatrix} 1 - U_0 F_0(E) & -U_0 F(E, \mathbf{r}) \\ -U_0 F(E, \mathbf{r}) & 1 - U_0 F_0(E) \end{vmatrix}. \tag{4,9}$$

При больших $\mathbf{r}$ $F(E, \mathbf{r})$ быстро убывает; если вблизи $\underline{E}_g^0$ $E(\mathbf{k}) = \underline{E}_g^0 + \frac{k^2}{2\mu}$, то

$$F(E, \mathbf{r}) = \frac{-1}{(2\pi)^3} \int \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}\, d\mathbf{k}}{\underline{E}_g^0 - E + \frac{k^2}{2\mu}} = -A\frac{e^{-\alpha r}}{r}, \quad \alpha^2 = 2\mu(\underline{E}_g^0 - E), \quad A = \frac{\mu}{2\pi}. \tag{4,10}$$

Таким образом, корни (4,9) при $r \to \infty$ стремятся к E_0. Полагая $E = E_0 - \varepsilon$ и учитывая (4,5), имеем

$$1 - U_0 F_0(E_0 - \varepsilon) \approx U_0 B \varepsilon, \qquad B = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{d\mathbf{k}}{(E(\mathbf{k}) - E_0)^2}$$

Отсюда

$$\begin{vmatrix} \varepsilon & \lambda \frac{e^{-\alpha r}}{r} \\ \lambda \frac{e^{-\alpha r}}{r} & \varepsilon \end{vmatrix} = 0, \quad \lambda = \frac{A}{B}, \tag{4,11}$$

т. е.

$$\varepsilon_{1,2}(\mathbf{r}) = \pm \lambda \frac{e^{-\alpha r}}{r}$$

Оба состояния, ψ_1, ψ_2, отвечающие этим уровням, являются «резонансными» и в равной степени принадлежат обоим примесным центрам $\mathbf{r}_1$, $\mathbf{r}_2$:

$$\psi_{1,2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{10} \pm \psi_{20}), \qquad \psi_{j0} = \psi_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j). \tag{4,12}$$

При произвольном числе n примесных центров, расположенных на больших расстояниях $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ друг от друга, уровни $E = E_0 - \varepsilon$ определяются из уравнения

$$\mathrm{Det}\left(\varepsilon\delta_{ij} + \lambda \frac{e^{-\alpha r_{ij}}}{r_{ij}}(1 - \delta_{ij})\right) = 0. \tag{4,13}$$

Систематику уровней и состояний, определенных корнями уравнения (4,13), мы рассмотрим в следующем разделе. Отметим здесь лишь то, что своеобразие этой систематики, так же как и в случае двух центров, связано с одинаковостью примесных атомов (возмущений U_j). Если же, например, один из примесных атомов, $\mathbf{r}$, отличается от других (в нашей модели амплитуда возмущений $U_1 \neq U_0$), то этому примесному центру отвечает свой уровень, $E_1(\mathbf{r}_{12}, \mathbf{r}_{13}, \ldots) = E_1 - \varepsilon_1(\mathbf{r}_{12}, \ldots)$, с предельным значением E_1

$$1 = U_1 F_0(E_1) \tag{4,14}$$

и волновой функцией, локализованной вблизи $\mathbf{r}_1$. Смещения $\varepsilon(\mathbf{r}_{12}, \ldots)$ этого уровня за счет возмущений от других примесей при больших r_{ik} определяются уравнением

$$\begin{vmatrix} U_1 B\varepsilon_1(\mathbf{r}_{12}, \ldots) & -U_0 A \dfrac{e^{-\alpha r_{12}}}{r_{12}} \ldots \\ -AU_1 \dfrac{e^{-\alpha r_{12}}}{r_{12}} & 1 - U_0 F_0(E_1) \ldots \\ \ldots & \ldots \end{vmatrix} = 0$$

и, следовательно,

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_1(r_{12}) = \lambda_1 \frac{e^{-2\alpha r_{12}}}{r_{12}^2}, \qquad \lambda_1 = \frac{A^2 U_0}{B(F_0(E_0) - F_0(E_1))}, \tag{4,15}$$

где r_{12} — расстояние до ближайшего примесного центра.

Как мы увидим ниже, для одинаковых примесей ($U_1 = U_0$) вся ситуация совершенно иная. Так как анализ этой ситуации основан на асимптотической формуле элементов детерминанта в уравнении (4,13), то следует обратить внимание, что эта форма сохраняет силу отнюдь не только для точечных возмущений $\hat{U}_0 = U_0\delta_{\mathbf{r}0}$, использованных нами при выводе, но и в случае произвольных локальных возмущений весьма общего вида. Для справедливости этого результата фактически требуется, чтобы возмущение $U_0(\mathbf{r})$ было локальным в смысле достаточно быстрого убывания на больших расстояниях (если $U_0(\mathbf{r})$ не обращается в точный нуль вне конечной области радиуса r_0). Если, наоборот, $U_0(\mathbf{r})$ убывает медленнее чем $\exp(-\alpha r)$ $\alpha = \sqrt{2\mu(E_g^0 - E)}$, весь эффект сдвига уровней при малых ε определяется чисто классическим понижением суммарного потенциала в данной точке $\mathbf{r}_i$ ($\varepsilon = \sum_{k \neq i} U_0(r_{ik})$). Квантовая или «волновая» часть, связанная с перекрытием волновых функций при этом дает лишь малую поправку (см. стр. 638, 639).

2. Систематика уровней и состояний в примесной зоне при малых концентрациях

Среднее расстояние между примесными атомами есть большая величина $\bar{r} \sim c^{-1/3}$ ($c \ll 1$). Поэтому случайные сближения примесных атомов до малых расстояний (парные, тройные и т. д. «столкновения») имеют малые вероятности c^2, c^3, ... Подавляюще вероятным окружением каждого примесного атома являются соседи на расстояниях $r \sim \bar{r} \sim c^{-1/3}$. К тому же именно случай далеко отстоящих примесей отвечает близкой окрестности основного примесного уровня E_0, в то время как малым расстояниям r_{ik} отвечают относительно большие смещения ε от этого уровня. Таким образом, подавляюще вероятные конфигурации примесных центров, которые мы будем рассматривать в этом разделе, характеризуются расстояниями $r_{ik} \sim \bar{r} \sim c^{-1/3}$. При столь больших расстояниях мы можем, очевидно, пренебречь корреляцией в расположении примесей. Так как объем, приходящийся на один примесный атом, есть c^{-1}, то, вводя координаты $\mathbf{x} = \mathbf{r}\, c^{1/3}$, мы можем считать, что атомы примеси расположены с однородной плотностью вероятности $\varrho(\mathbf{x}) = 1$ на единицу объема в x-пространстве. Наконец, вводя величину $\alpha c^{-1/3} = t \gg 1$, являющуюся большим параметром теории, имеем

$$\mathrm{Det}\left(\eta\delta_{ik} + (1 - \delta_{ik})\frac{e^{-tx_{ik}}}{x_{ik}}\right) = 0, \qquad x_{ik} = |\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_k|, \qquad \eta = \frac{\varepsilon c^{-1/3}}{\lambda} \tag{4,16}$$

или, иначе,

$$\operatorname{Det}\left(\delta_{ik}+(1-\delta_{ik})\,z\,\frac{e^{-tx_{ik}}}{x_{ik}}\right)=0, \qquad z=\frac{1}{\eta}. \tag{4,17}$$

Рассмотрим (4,17) при любом конечном числе n примесных центров. При исследовании асимптотической ($t\to\infty$) систематики уровней и состояний мы можем считать $x_{ik}\gg 1$, причем, так же как мы исключили маловероятные ситуации $x_{ik}\sim 1/t\to 0$, мы можем исключать и другие случайные совпадения типа $|x_{ik}-x_{il}|\sim 1/t\to 0$, $(k\neq l)$, обладающие в пределе нулевой вероятностью. Между тем, именно такого рода совпадения приводят к особым «резонансным» ситуациям, характерным, в частности, для периодических структур. Так, например, цепочка, состоящая из большого числа n равноотстоящих центров, приводит к почти равномерному распределению уровней в полосе $\Delta\eta\sim e^{-tx}/x$ (x — расстояние между этими центрами), а соответствующие состояния оказываются полностью коллективизированными (плоские волны). Подобные ситуации, являясь в предельном случае бесконечно мало вероятными, полностью исключаются.

Разложим определитель (4,17) по степеням z:

$$1+\sum_{m=2}^{n}\Lambda_m z^m=0. \tag{4,18}$$

Каждый из коэффициентов представляет собой сумму всевозможных слагаемых, пропорциональных $e^{-t\mathscr{L}_m}$, где

$$\mathscr{L}_m=\sum_{\Gamma} l\,(\Gamma^{(j)}), \qquad \sum j=m.$$

Здесь $\Gamma^{(j)}$ — контур многоугольника с j вершинами, построенного на точках $\mathbf{x}_k$, причем ни одна вершина не встречается дважды (многоугольники не имеют общих вершин), а $l\,(\Gamma^{(j)})$ — периметр этого контура.

Если $L_m=\min\mathscr{L}_m$, то в пределе

$$t^{-1}\ln\Lambda_m=-L_m.$$

Полагая

$$|\eta|=e^{-st}, \qquad |z|=e^{st}, \qquad s=-\frac{\ln|\eta|}{t}, \tag{4,19}$$

имеем для каждого слагаемого в (4,18) оценку

$$t^{-1}\ln|\Lambda_m z^m|=ms-L_m. \tag{4,20}$$

При произвольном s все члены имеют различный порядок малости (в смысле e^{-st}) и весь детерминант определяется одним слагаемым: $t^{-1}\ln D\,(s)=\max\,(ms-L_m)$. Поэтому уравнение (4,18) может иметь решение только в случае, когда при изменении s показатели экспоненты в каких-либо двух членах совпадают (совпадение большого числа членов одновременно бесконечно маловероятно). Рассмотрим последовательность показателей экспонент в (4,18), (4,20):

$$0,\ 2s-L_2, \qquad 3s-L_3,\ \ldots$$

Если ввести обозначения $L_{m+1}-L_m=a_m$, $L_{m+2}-L_m=2b_m$, то из геометрического смысла величин L_m вытекают неравенства

$$a_m+a_{m+1}=2b_m>0, \qquad b_{m+1}>b_m. \tag{4,21}$$

Расположение корней s становится особенно наглядным из графика, приведенного на рис. 3. При возрастании s, начиная от 0, первый корень

появляется при $2s = L_2 = 2x_{12}$ ($x_{12} = \min x_{ik}$); этот корень отвечает двум уровням:

$$\eta_{1,2} = \pm \eta, \qquad s = -\frac{\ln|\eta|}{t} = x_{12}.$$

При дальнейшем возрастании s, в силу неравенств (4,21), последующие корни возникают в точках, определяемых либо уравнением

$$ms - L_m = (m+2)\,s - L_{m+2}, \qquad 2s = 2b_m, \tag{I}$$

либо уравнением*)

$$ms - L_m = (m+1)\,s - L_{m+1}, \qquad s = a_m. \tag{II}$$

Первый случай имеет место при $b_m < a_m$ и соответствует появлению двух уровней $\eta = \pm|\eta|$ с равными $s = b_m$. Им отвечают два состояния,

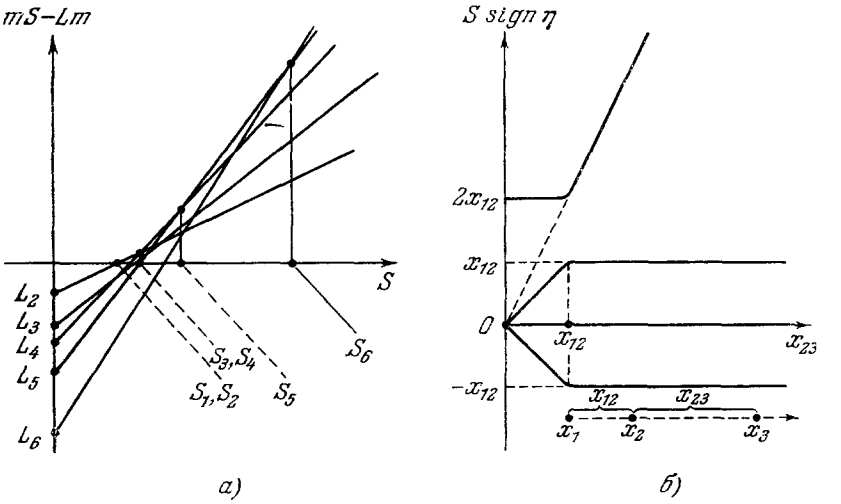


Рис. 3. *а*) Графическое решение уравнений (I)—(II) ($s_m = \min(a_m, b_m)$); *б*) положение уровней s как функция x_{23} при фиксированном x_{12}.

коллективизированных (в нулевом приближении по e^{-t}) между дополнительными примесными центрами, входящими в контур L_{m+2} и не входящими в L_m.

Во втором случае, который реализуется при обратном неравенстве $a_m < b_m$, корню $s = a_m$ отвечает локальное состояние у одного из примесных центров и энергия определенного знака. (Разумеется, это локальное состояние слегка «загрязнено» экспоненциально малыми добавками других состояний.) Уравнения (I) и (II) приводят к достаточно конструктивной геометрической систематике корней s. При их исследовании значение имеет тот факт, что минимальный контур $L_m = \min \mathscr{L}_m$ при произвольном числе вершин m с подавляющей вероятностью распадается

---

*) Последний результат вытекает также из следующих простых соображений: уравнение для корней s: $ms - L_m = (m+k)\,s - L_{m+k}$ отвечает уравнению для собственных значений η:

$$\eta^k = \exp\{-t\,(L_{m+k} - L_m)\}.$$

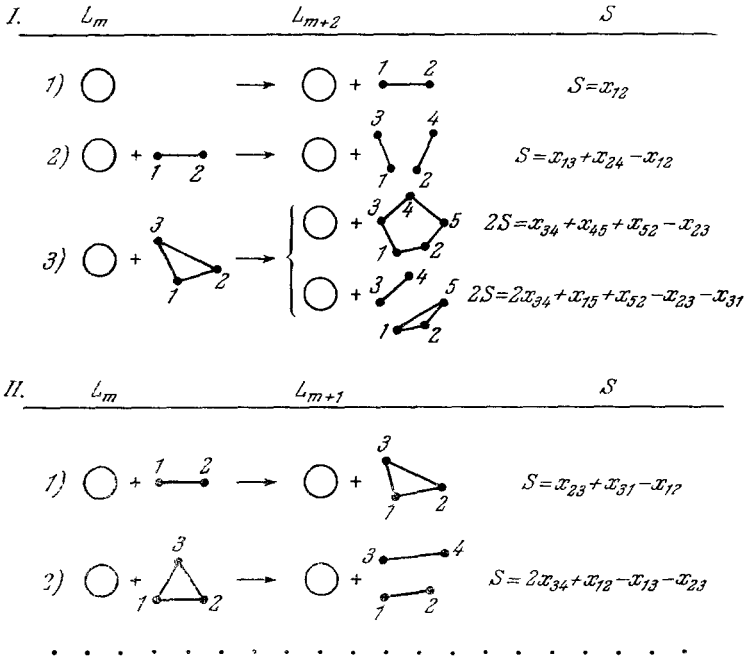
Поэтому в силу вещественности η (эрмитовости $\hat{H}$) возможны только случаи $k = 1$, $k = 2$.

на отдельные контуры, содержащие очень немного вершин: чаще всего «двуугольники» ($2x_{ik}$), реже треугольники, пятиугольники и т. д. (Контуры с четным числом вершин $2k$, $k > 1$ всегда распадаются на меньшие части; в частности, такой контур может быть разбит на сумму «двуугольников» (т. е. сторон без общих вершин), которая имеет меньший периметр.) Поэтому, например, наиболее частым случаем уравнений типа (I) является тот, когда контуры, входящие в L_{m+2} и L_m, отличаются друг от друга на один «двуугольник» $2x_{ik}$, т. е. $b_m = L_{m+2} - L_m = 2x_{ik}$, где x_{ik} представляет собой наименьший отрезок по сравнению со всеми соседними (т. е. $x_{ik} < x_{il}$, x_{kl} при всех $l \neq i$, k). Таким образом, в этом случае уровень энергии зависит лишь от одного из расстояний x_{ik} и не чувствителен ко всем остальным. В общем случае, как следует из (I) и (II), величины s, т. е. уровни энергии в логарифмическом масштабе, имеют вид

$$s = \sum a_{jk} x_{jk}, \qquad \sum a_{jk} = 1, \qquad \begin{cases} a_{jk} = 0, \ \pm\frac{1}{2}, \ \pm 1, & \text{(I)} \\ a_{jk} = 0, \ \pm 1, \ \pm 2. & \text{(II)} \end{cases} \tag{4,22}$$

Конкретные значения a_{jk} зависят от неравенств, которым удовлетворяют x_{ik} для примесных центров, окружающих данный.

Учитывая сказанное выше относительно структуры L_m, мы произведем классификацию корней s с помощью следующих ниже диаграмм. Кружком на графиках обозначается совокупность многоугольников, общая для контуров, входящих в L_m и L_{m+2} (I) или L_m и L_{m+1} (II); контуры, изменяющиеся при присоединении дополнительных вершин



и определяющие значение s, изображены на каждом графике отдельно и являются основой классификации. Мы будем условно называть «порядком» диаграммы число «перестраивающихся» вершин в первой части диаграммы.

В качестве примера на рис. 4 для группы из четырех примесных центров приведены условия (неравенства) для реализации каждого из возможных случаев для корней s.

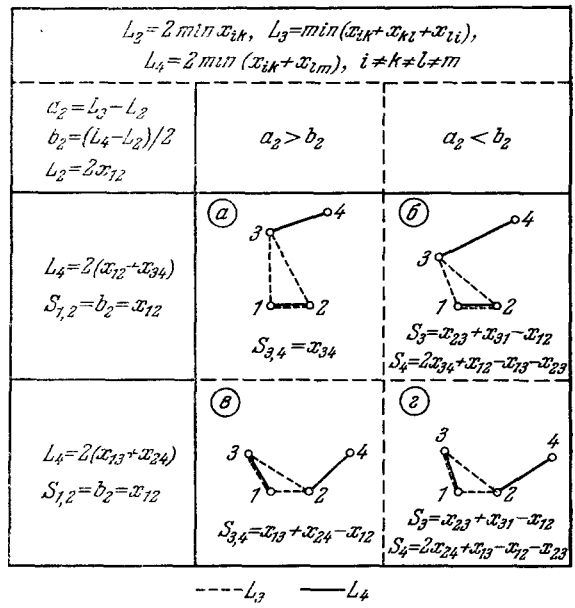


Рис. 4. Схема получения уровней s_1, s_2, s_3, s_4 в системе с четырьмя примесными центрами.

Следует особо подчеркнуть некоторое своеобразие состояний (волновых функций), отвечающих диаграммам I.2, I.3 и т. д. Так, например, в случае I.2 волновая функция, с точностью до экспоненциально малых добавок, есть

$$\psi=\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_3^0\pm\psi_4^0),$$

т. е. коллективизированы состояния вблизи сравнительно отдаленных центров 3 и 4, в то время как промежуточные центры 1 и 2 не дают вклада в ψ. Вместе с тем уровни энергии определяются всеми расстояниями x_{12}, x_{13}, x_{24} и отнюдь не связаны с туннельным эффектом на большое расстояние x_{34} (перекрытием волновых функций ψ_3^0 и ψ_4^0.) Ситуация здесь в какой-то мере напоминает то, что происходит в периодической структуре в приближении «сильной связи»: перекрытие волновых функций для ближайших центров ($\sim \exp(-\alpha r_{12})$) приводит к коллективизации состояний (конечной амплитуде волновой функции) на больших расстояниях, где никакое прямое туннелирование невозможно.

«Спаривание» далеких центров за счет более длинной цепочки промежуточных центров получается за счет диаграмм типа I, но с большим числом «перестраивающихся» вершин (т. е. диаграмм более высокого «порядка»). Так как неравенства относительно x_{ik}, обусловливающие реализацию таких диаграмм, определяют конечную область изменения x_{ik} в x-пространстве, то возникающие состояния являются устойчивыми относительно малых, но конечных смещений точек $\mathbf{x}_i$. Однако, как легко убедиться, вероятность, т. е. относительная доля таких состояний, численно быстро убывает по мере возрастания «порядка» графика. Наконец, заметим, что полученная систематика не зависит от числа примесных центров n и, следовательно, справедлива в предельном случае $n\to\infty$.

3. Определение спектральной плотности вблизи примесного уровня

Построенная выше систематика уровней и полученные явные выражения для s через расстояния x_{ik} сводят задачу определения $\nu(E, c)$ вблизи E_0 к вычислению плотности вероятности $\mathcal{P}(s)\,ds$. Как ясно из физического смысла ν,

$$\frac{\nu(E-\varepsilon,c)}{c}=p(\varepsilon)=\mathcal{P}(s)\frac{ds}{d\varepsilon},\qquad s=c^{1/3}\alpha^{-1}\ln\left|\frac{c^{1/3}}{\varepsilon}\right|. \tag{4,23}$$

В выражении для s, даваемом формулами (4,23), коэффициенты a_{jk} определяются численными неравенствами для x_{jk}, а точки x_i распределены с равномерной плотностью вероятности $\varrho(\mathbf{x})$ в x-пространстве. Поэтому спектральная плотность $\mathcal{P}(s)\,ds$ уже не содержит ни концентрации, ни других характеристик задачи и представляет собой некоторую универсальную функцию, определяемую ниже.

Для того чтобы сделать дальнейшие расчеты более наглядными, мы начнем с простейшей вспомогательной задачи об уширении уровня $E_1 \neq E_0$, возникшего от постороннего возмущения $U_1 \neq U_0$ в растворе примесных атомов, каждый из которых вносит возмущение $U_0(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j)$ (см. формулы (4,14) и (4,15)).

Если выбрать начало координат в точке, где расположено возмущение U_1, то, как следует из формулы (4,15), смещение этого уровня благодаря наличию примесных возмущений $\hat{U}_j = U_0\delta_{\mathbf{r}\mathbf{r}_j}$ выражается через расстояние $r_1 = x_1 c^{-1/3}$ до ближайшего примесного центра:

$$s = -t^{-1}\ln\frac{|\varepsilon_1|\,c^{-2/3}}{\lambda_1} = 2x_1, \qquad \varepsilon_1 = E - E_1, \qquad t = \alpha c^{-1/3}. \tag{4,24}$$

Вероятность того, что в сфере радиуса x с центром в начале координат нет ни одного примесного атома, есть $e^{-\Omega(x)}$, где $\Omega(x) = 4\pi x^3/3$ — объем этой сферы; поэтому вероятность того, что ближайший примесный атом находится на расстоянии x, есть $\exp[-\Omega(x)]\times d\Omega(x)/dx$, а соответствующая плотность вероятности $\mathcal{P}^*(s)$, учитывая (4,24), есть

$$\mathcal{P}^*(s) = \frac{d}{ds}\,e^{-\Omega\left(\frac{s}{2}\right)} = \frac{1}{2}\,e^{-\Omega\left(\frac{s}{2}\right)}\,\Omega'\left(\frac{s}{2}\right), \tag{4,25}$$

т. е. в переменных ε_1

$$p(\varepsilon_1)\,d\varepsilon_1 = e^{-\frac{1}{8}\Omega(s)}\,\frac{d\Omega}{d\varepsilon_1}\,d\varepsilon_1,$$

$$\Omega(s) = \frac{4\pi}{3}\,s^3 = \frac{4}{3}\,\pi c\alpha^{-3}\ln^3|\varepsilon_1|^{-1}c^{2/3}. \tag{4,26}$$

Вычисление искомой вероятности $\mathcal{P}(s)\,ds$ производится с помощью таких же выражений, с той разницей, что вместо простейшей формулы $s = 2x_1$ имеют место формулы, даваемые для каждой диаграммы типа I или II; неравенства, выражающие условия реализации каждой из возможных диаграмм, определяют вклад от этой диаграммы в суммарную вероятность. Таким образом,

$$\left.\begin{aligned} &\mathcal{P}(s) = \mathcal{P}^{\mathrm{I}}(s) + \mathcal{P}^{\mathrm{II}}(s), \qquad \int \mathcal{P}(s)\,ds = 1,\\ &\mathcal{P}^{\mathrm{I}}(s) = \sum \mathcal{P}_k^{\mathrm{I}}(s), \qquad \mathcal{P}^{\mathrm{II}}(s) = \sum \mathcal{P}_k^{\mathrm{II}}(s),\\ &\qquad \mathcal{P}_k^{\mathrm{I}}\ \mathcal{P}_k^{\mathrm{II}} > 0. \end{aligned}\right\} \tag{4,27}$$

Слагаемое $\mathcal{P}^{\mathrm{I}}(s)$ соответствует вкладам от диаграмм типа I и отвечает коллективизированным состояниям с энергиями $\varepsilon = \pm|\varepsilon|$. Эти слагаемые дают симметричный относительно точки $\varepsilon = 0$ вклад в плотность $p(\varepsilon)$.

Вторая часть $\mathcal{P}^{\mathrm{II}}(s)$ порождается слагаемыми, соответствующими диаграммам типа II, т. е. состояниями, локализованными вблизи одного из примесных центров. Эти слагаемые отвечают энергиям определенного знака и дают асимметричный вклад в спектральную плотность $p(\varepsilon)$. Таким образом, спектральная плотность при $\varepsilon > 0$ дается

выражением

$$\mathcal{P}_+(s) = \frac{\mathcal{P}_+^{\mathrm{I}}(s)}{2} + \mathcal{P}_+^{\mathrm{II}}(s),$$

а при $\varepsilon < 0$

$$\mathcal{P}_-(s) = \frac{\mathcal{P}_-^{\mathrm{I}}(s)}{2} + \mathcal{P}_-^{\mathrm{II}}(s).$$

Запишем для примера условия реализации некоторых простейших (т. е. наиболее вероятных) случаев и подсчитаем отвечающие им вероятности *):

$$\left.\begin{array}{lll} \text{(I.1)} & s = x_{12} & \text{при} \quad x_{1l},\ x_{2l} > x_{12} \quad (l > 2), \\ \text{(II.1)} & s = x_{23} + x_{31} - x_{12} & \text{при} \quad x_{12} < x_{23},\ x_{31}; \\ & x_{1l} > x_{13},\ x_{2l} > x_{23};\ x_{3l} > x_{23} + x_{31} - x_{12} = s. & \end{array}\right\} \qquad (4{,}28)$$

Неравенства в (4,28) определяют соответственно объемы $\omega_1(x_{12})$, $\omega_2(x_{12}, x_{13}, x_{23})$, ..., не содержащие других примесных центров, кроме тех, от которых зависят значения уровней s. Вероятность такого события есть $e^{-\omega}$. Поэтому для вероятностей $\mathcal{P}_1^{\mathrm{II}}(s)$, $\mathcal{P}_1^{\mathrm{I}}(s)$, ... получаем

$$\left.\begin{array}{l} \mathcal{P}_1^{\mathrm{I}}(s) = \dfrac{d}{ds} \displaystyle\int_{x<s} e^{-\omega_1(x)}\, d\mathbf{x} \qquad (x_{12} = x), \\ \mathcal{P}_1^{\mathrm{II}}(s) = \dfrac{1}{2}\dfrac{d}{ds} \displaystyle\iint_{\substack{x_{12}<x_{23},\ x_{31}, \\ x_{23}+x_{31}-x_{12}<s}} e^{-\omega_2(x_{12},\ x_{23},\ x_{31})}\, d\mathbf{x}\, d\mathbf{x}' \\ \qquad (x_{13} = x,\ x_{23} = x',\ x_{12} = |\mathbf{x} - \mathbf{x}'|). \end{array}\right\} \qquad (4{,}29)$$

Слагаемое $\mathcal{P}_1^{\mathrm{I}}(s)$ соответствует, согласно (4,28), случаю, когда в сферах радиуса $x_{12} = s$, описанных вокруг каждой из точек $\mathbf{x}_1$, $\mathbf{x}_2$, не содержится других примесных центров. Объем $\omega_1(x_{12})$, занятый этими пересекающимися сферами, равен

$$\omega_1(x_{12}) = \frac{9}{4}\pi x_{12}^3 \qquad (x_{12} = s).$$

Поэтому $\mathcal{P}_1^{\mathrm{I}}(s)$ есть (согласно (4,28))

$$\mathcal{P}_1^{\mathrm{I}}(s) = e^{-\frac{9}{4}\pi s^3}\, 4\pi s^2, \qquad (4{,}30)$$

или, в более удобных переменных, $\Omega = \frac{4}{3}\pi s^3$,

$$\varrho_1^{\mathrm{I}}(\Omega) = e^{-\frac{27}{16}\Omega},$$

$$\varrho(\Omega)\, d\Omega = \mathcal{P}(s)\, ds, \qquad \varrho(\Omega) = \sum_k \left(\varrho_k^{\mathrm{I}}(\Omega) + \varrho_k^{\mathrm{II}}(\Omega)\right). \qquad (4{,}31)$$

Заметим, что, как следует из (4,31), уже первое слагаемое $\mathcal{P}_1^{\mathrm{I}}(s)$ (или соответственно $\varrho_1^{\mathrm{I}}(\Omega)$) дает почти $^2/_3$ всей интегральной плотности $\left(\int_0^\infty \varrho_1^{\mathrm{I}}\, d\Omega = 16/27\right)$. С другой стороны, поскольку при $\Omega \to 0$ полная

*) Следует отметить, что неравенства, написанные в случае $s = x_{12}$, охватывают не все случаи реализации диаграммы типа I,1, а лишь те, когда «спариваются» волновые функции для ближайших соседей. Аналогичное ограничение имеет место в неравенствах II,1. Понять это, а также написать неравенства для других случаев можно из рассмотрения схемы составленной для четырех примесных центров на рис. 4.

вероятность $\varrho(\Omega)\,d\Omega$ просто равна объему $d\Omega$, т. е. $\varrho(0)=1=\varrho_1^{\mathrm{I}}(0)$, то все остальные слагаемые обращаются в нуль при $\Omega\to 0$. Наконец, при больших $\Omega\,(s\gg 1)$ основной вклад дают конфигурации, при которых ближайший сосед расположен на расстоянии $x=s/2$, а остальные на произвольных расстояниях друг от друга вне сферы радиуса $s/2$. Это дает $\varrho(\Omega)|_{\Omega\to\infty}\sim\exp(-\Omega/8)$. Окончательно, для $\nu(E,\,c)$ вблизи $\varepsilon=0$ имеем ($\pm$ отвечают положительным и отрицательным ε)

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{\nu(\varepsilon,\,c)}{c}=\varrho(\varepsilon)=\varrho_{\pm}(\Omega)\frac{d\Omega}{d\varepsilon}=c\,\frac{4\pi}{\alpha^3}\,\frac{\ln^2|\varepsilon|}{|\varepsilon|}\,\varrho_{\pm}(\Omega),\\
&\Omega=\frac{4}{3}\pi s^3=\frac{4\pi}{3}\,\frac{c}{\alpha^3}\ln^3\left|\frac{\lambda c^{1/3}}{\varepsilon}\right|,\\
&\varrho_{\pm}(\Omega)\sim e^{-\Omega/8}\ (\Omega\gg 1),\ \varrho_{\pm}(\Omega)\approx\frac{1}{2}e^{-\frac{27}{16}\Omega}\ (\Omega\ll 1).
\end{aligned}\right\}\qquad(4{,}32)$$

При $\varepsilon=0$, т. е. $\Omega\to\infty$, $\varrho_{\pm}(\Omega)$ обращаются в нуль, т. е. распределение $p(\varepsilon)$ имеет провал при $\varepsilon=0$ $(c\to 0)$ и максимум $p(\varepsilon)$ в окрестности $\varepsilon=0$ оказывается расщепленным. Наоборот, при $s\ll 1$, т. е. не слишком малых ε $\left(\ln\left|\frac{c^{1/3}}{\varepsilon}\right|\ll\alpha c^{-1/3}\right)$,

$$\nu(\varepsilon,\,c)=\frac{2\pi}{\alpha^3}\,c^2\,\frac{\ln^2|\varepsilon|}{|\varepsilon|}\,.\qquad(4{,}33)$$

Вся изученная нами систематика уровней и метод подсчета вероятностей сохраняется в одномерном случае [11], где все вычисления оказываются значительно проще. Однако окончательный вид спектральной плотности вблизи E_0 и характер особенности $\nu(\varepsilon,\,c)$ оказывается совершенно иным.

4. Концентрационное уширение примесного уровня в «классическом» случае

Как уже говорилось, вся исследованная выше систематика уровней относилась к случаю возмущений $U_0(\mathbf{r})$, локализованных в конечной (малой) области пространства или убывающих при $r\sim\bar{r}$ быстрее, чем $\exp(-\alpha r)$. Именно в этом случае перекрытие волновых функций локальных состояний является основным эффектом, обусловливающим сдвиги и расщепление уровней. Если $U_0(\mathbf{r})$ убывает медленнее, чем $\exp(-\alpha r)$, то основной вклад в сдвиги уровня E_0, при больших r_{ik} вносит суммарное случайное понижение потенциала в точке $\mathbf{r}_i$, где расположен данный примесный атом, со стороны всех остальных:

$$u_i=-\sum_{k\neq i}U_0(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_k).$$

В дальнейшем будем предполагать $U_0(\mathbf{r})<0$. Величина u_i представляет собой случайное смещение дна потенциальной ямы в окрестности точки $\mathbf{r}_i$. Поэтому соответствующий локальный уровень будет $E_i=E_0-u_i$, т. е. $\varepsilon=u_i$. Это означает, что спектральная плотность $p(\varepsilon)=\nu(\varepsilon,\,c)/c$ представляет собой плотность распределения случайной величины u_i. Выбирая начало координат в точке $\mathbf{r}_i$, имеем

$$u=-\sum_{\mathbf{r}_j\neq 0}U_j,\qquad U_j=U(\mathbf{r}_j).\qquad(4{,}34)$$

Как и раньше, в области больших $\mathbf{r}_j$ (которые только и являются существенными) мы можем пренебречь корреляцией и считать $\varrho(\mathbf{r})=c$. Приведем некоторые результаты, относящиеся к этому случаю.

Вычисление вероятностей $p(u)$ может быть произведено известными методами. Для производящей функции

$$F(z)=\overline{e^{-\varepsilon z}}=\int_0^\infty e^{-\varepsilon z}p(\varepsilon)\,d\varepsilon \tag{4,35}$$

имеем, учитывая независимость U_i в (4,34),

$$F(z)=e^{-c\varphi(z)},$$

$$\varphi(z)=\int(1-e^{zU_0(\mathbf{r})})\,d\mathbf{r}=z\int_0^\infty e^{-zu}V(u)\,du. \tag{4,36}$$

Здесь $V(u)$ — объем, в котором $-U_0(r)>u$.

Из (4,36) по формуле обращения следует

$$p(\varepsilon)=\frac{1}{2\pi i}\int_{-i\infty+0}^{i\infty+0}e^{\varepsilon z-c\varphi(z)}\,dz. \tag{4,37}$$

Так, например, если на больших расстояниях $U_0(r)\sim r^{-k}$, $(V(u)=(u/U_1)^{-3/k})$, то в области энергий $\varepsilon\ll U_1$ можно получить из (4,37)

$$\left.\begin{aligned}&p(\varepsilon)\,d\varepsilon=\varrho(y)\,dy,\qquad y=c\gamma\varepsilon^{-3/k},\\&\gamma=U_1^{3/k}\Gamma\left(1-\frac{3}{k}\right),\\&\varrho(y)=\frac{k}{3}\frac{i}{2\pi y}\int_{-i\infty+0}^{i\infty+0}\exp\{\zeta-y\zeta^{3/k}\}\,d\zeta,\end{aligned}\right\} \tag{4,38}$$

или, иначе,

$$p(\varepsilon)=c\frac{3}{k}\gamma\varrho(y)\,\varepsilon^{-3/k-1}. \tag{4,39}$$

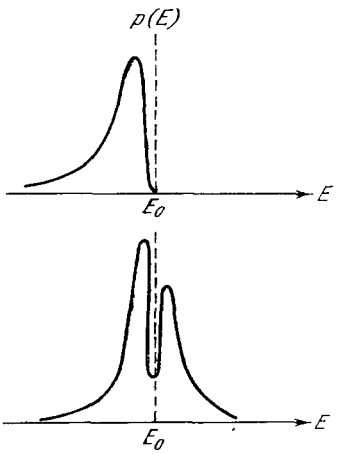


Рис. 5. Концентрационное размытие уровня E_0.

В частности, в важном случае $U_0(r)\sim r^{-6}$, характерном для сил Ван-дер-Ваальса, в формуле (4,38) $3/k=1/2$. Это дает $\varrho(y)=\frac{1}{2\sqrt{\pi}}e^{-y^2/4}$, откуда

$$p(\varepsilon)=\frac{c\sqrt{U_1}}{4}\,\frac{\exp\left\{-\frac{c^2\pi U_1}{4\varepsilon}\right\}}{\varepsilon^{3/2}}, \tag{4,40}$$

т. е. уширение уровня в этом случае $\Delta\varepsilon\sim c^2U_1\pi/4$. По поводу полученного «классического» уширения необходимо сделать одно замечание. Это уширение не связано ни с истинным затуханием, ни с коллективизацией состояний. Поэтому состояния остаются локальными, и полученное размытие никак не связано с вероятностями перехода; в частности, оно не дает вклада в подвижность соответствующих квазичастиц.

§ 5. СТРУКТУРА СПЕКТРА ВБЛИЗИ НЕВОЗМУЩЕННОЙ ГРАНИЦЫ E_g^0

1. «Сдвиг» и размытие границы E_g^0

Внутри спектральной зоны идеального кристалла малая добавка примесей $c \ll 1$ лишь незначительно влияет на решение уравнений (1,2), (4,1) в любой конечной (не слишком большой) области пространства. Это означает, что существует решение, мало отличающееся в этой области от плоской волны. Физически такое решение отвечает волне (или квазичастице), частично рассеиваемой отдельными, редко расположенными атомами примеси, что, как известно, сводится к некоторому «эффективному затуханию». Так как существуют и другие причины конечного времени жизни отдельного возбуждения, то постановка вопроса о подобных решениях уравнений (1,2) физически оправдана, несмотря на то, что во всем пространстве никакая собственная функция уравнения (1,2) не имеет, даже приближенно, вида плоской (стоячей или бегущей) волны. Строго говоря, конкретный вид точных волновых функций «в целом» существенно зависит от граничных условий (нулевые граничные условия и циклические условия дают, разумеется, совершенно разные картины, хотя ни те, ни другие решения не имеют характера стоячих или бегущих волн). С другой стороны, физически очевидно, что спектральная плотность не может быть чувствительна к выбору граничных условий (при стремлении размеров к бесконечности) и поэтому исследование точных собственных функций, имеющих совершенно случайный характер, представляет собой в значительной степени бесполезную задачу. В не слишком большой области пространства можно, однако, говорить о некоторых усредненных характеристиках решения и это можно положить в основу исследования энергетического спектра.

Как мы уже говорили, особый интерес представляет изучение спектра вблизи особых точек (при $c \to 0$), где возмущение вызывает полную перестройку систематики состояний и, с этой точки зрения, не может рассматриваться как малое. Такими точками являются границы исходной спектральной зоны идеального кристалла; к их изучению мы сейчас и перейдем.

Не ограничивая общности, мы будем отсчитывать E от невозмущенной границы E_g^0; для определенности будем говорить о левой границе, т. е. положим $E(\mathbf{k}) = k^2/2\mu$ (при $k \ll 1$).

Мы рассмотрим, как уже делали ранее, простейший случай возмущений $\hat{U}_0\psi = U_0(\psi, f)f$ (в частности, точечное возмущение $f(\mathbf{r}) = \delta_{\mathbf{r}0}$). Функцию $f(\mathbf{r})$ нормируем условием $\int f(\mathbf{r})\,d\mathbf{r} = 1$; $(\Sigma f(\mathbf{r}) = 1)$. Отсюда в k-представлении $|f_\mathbf{k}|^2 = (2\pi)^{-3}$ (при $k \ll 1$).

Для анализа ситуации вблизи точки $E = 0$ удобнее всего исходить из уравнения (4,3) для волновых функций в представлении $f_j = f(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$. Это уравнение мы запишем, выделив диагональные члены, в форме

$$[1 - U_0F_0(E)]\tau_j = U_0\sum_{l\neq j} F(E, \mathbf{r}_{jl})\tau_l, \quad \tau_j = (\psi, f_j). \tag{5,1}$$

Коэффициенты $F(E, \mathbf{r}_{jl})$ представляют собой интегралы, введенные уже ранее:

$$F(E, \mathbf{r}) = \int \frac{e^{i\mathbf{kr}}|f_\mathbf{k}|^2\,d\mathbf{k}}{E - E(\mathbf{k})}, \qquad E = E - i0,$$

$$F_0(E) = F(E, 0) = \int \frac{I(E')\,dE'}{E - E'}, \qquad I(E) = \int\limits_{E(\mathbf{k})=E} \frac{|f_\mathbf{k}|^2\,d\Omega_\mathbf{k}}{|\nabla E(\mathbf{k})|}. \tag{5,2}$$

При малых E имеем

$$F_0(E)=\int\frac{I(E')\,dE'}{E-E'}+i\pi I(E)=-\frac{1}{U_{\text{кр}}}(1+a_1E+\ldots)+i\gamma\sqrt{E}+\ldots\,(E>0),$$

$$F_0(E)=-\frac{1}{U_{\text{кр}}}+\gamma\sqrt{-E}+\ldots\,(E<0),\qquad \gamma=\frac{\mu^{3/2}}{\pi\sqrt{2}}.$$

Здесь $U_{\text{кр}}=-1/F_0(0)$ есть, согласно (4,7), критическое значение возмущения, начиная с которого возникает отщепленный локальный примесный уровень.

Мы выясним прежде всего, при каких значениях E (вблизи $E=0$) и с какой точностью сохраняется прежняя систематика состояний (плоские волны). Так как при $E=-\alpha^2/2\mu<0$ $F(E,\mathbf{r})$ убывает как $\exp(-\alpha r)/r$, то при $\alpha r\ll 1\,(r\sim\tilde{r}\sim c^{-1/3})$ правая часть (5,1) определяется суммарным (и, следовательно, в первом приближении усредненным) вкладом от большого числа слагаемых ($n\sim c\,|E|^{-3/2}$). В соответствии с пространственной однородностью этих средних мы будем искать решения, представляющие собой «в среднем» плоские волны, т. е. положим

$$\tau_j=\tau e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_j}(1+\xi_j),\qquad \overline{\xi}_j=0 \tag{5,3}$$

(усреднение производится по пространственному участку с линейными размерами $L\gg\tilde{r}$). Подстановка (5,3) в (5,1) дает

$$\begin{gathered}1+\xi_j=\beta(E)\sum_{l\neq j}F(E,\mathbf{r}_{jl})\,e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{jl}}+\beta(E)\sum_{l\neq j}F(E,\mathbf{r}_{jl})\,e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{jl}}\xi_l,\\ \beta(E)=[1-U_0F_0(E)]^{-1}U_0,\ \beta_0=\beta(0)=U_{\text{кр}}/\Delta,\ \Delta=\frac{U_{\text{кр}}+U_0}{U_0}.\end{gathered} \tag{5,4}$$

Среднее значение суммы $\sum F_{jl}e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{jl}}$ есть *)

$$\sum_{l\neq j}F(E,\mathbf{r}_{jl})\,e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{jl}}=c\int w(\mathbf{r})\,F(E,\mathbf{r})\,e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}\,d\mathbf{r}=\frac{c}{E-E(\mathbf{k})}+cA,$$

$$A=\int F(E,\mathbf{r})\,e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}(w(\mathbf{r})-1)\,d\mathbf{r}\cong$$

$$\cong\int F(E,\mathbf{r})\,(w(\mathbf{r})-1)\,d\mathbf{r}\sim|F(0,0)|=\frac{1}{U_{\text{кр}}}. \tag{5,5}$$

Поэтому, усредняя уравнение (5,4) и учитывая требование $\overline{\xi}=0$, мы получим в первом приближении по $c\beta_0$ условие, связывающее E и $\mathbf{k}$,

$$1=\frac{c\beta(E)}{E-(k^2/2\mu)},\qquad c\beta\ll 1. \tag{5,6}$$

В первом приближении по c мы получим

$$E=\frac{k^2}{2\mu}+c\beta\left(\frac{k^2}{2\mu}\right). \tag{5,7}$$

---

*) При усреднении (5,5) мы положили $w(r)|_{r\to\infty}=1$. Замена дискретной плотности $\left(w(\mathbf{r})=\sum\delta(\mathbf{r}-\mathbf{n}),\ \mathbf{n}\text{ — целочисленные векторы решетки}\right)$ непрерывной $w(\mathbf{r})=1$ не влияет на результаты усреднений. Это связано с тем, что фурье-компоненты обоих выражений

$$w(\mathbf{r})=\sum_{\mathbf{n}}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{n})\div\frac{1}{8\pi^3}\sum\delta(\mathbf{k}-2\pi\mathbf{n}^*),$$

$$w(\mathbf{r})=1\div\frac{1}{8\pi^3}\delta(\mathbf{k}),$$

совпадают внутри области изменения $\mathbf{k}$ (внутри ячейки обратной решетки $2\pi\mathbf{n}^*$). Периодическое продолжение $w(\mathbf{k})$ нигде не проявляется.

Согласно (5,2) и (5,4) при небольших k

$$\beta\left(\frac{k^2}{2\mu}\right)=\beta_0+i\beta_0^2\gamma_1 k, \qquad \gamma_1=\frac{\mu}{2\pi}, \tag{5,8}$$

откуда следует

$$E=\frac{k^2}{2\mu}+c\beta_0+ic\beta_0^2\gamma_1 k. \tag{5,9}$$

Следует напомнить, что в примененной нами процедуре комплексное значение E означает наличие затухания плоской волны вследствие рассеяния*). Таким образом, новый закон дисперсии есть

$$E(\mathbf{k})=E_c^*+\frac{k^2}{2\mu}, \qquad E_c^*=c\beta_0=\frac{cU_0U_{\text{кр}}}{U_0+U_{\text{кр}}}, \tag{5,10}$$

а затухание $ic\beta_0^2\gamma_1 k$ обращается в нуль на границе E_c^*. Это означает, что в первом приближении по $c\beta_0$ происходит только сдвиг границы на величину $E_c^*=c\beta_0$.

Как видно из (5,10), при $U_0>0$ эта граница смещается вправо. При $U_0<0$ граница смещается влево, если $|U_0|<U_{\text{кр}}$ (т. е. примесные уровни отсутствуют), и вправо, если $|U_0|>U_{\text{кр}}$ (т. е. при появлении примесных уровней).

В случае $U_0>0$ истинной границей спектральной зоны является точка $E=0$ (см. § 3). В случае $U_0<0$ истинная граница спектра лежит на конечном расстоянии E_g, которое не зависит от концентрации. Наконец, при $|U_0|>U_{\text{кр}}$ истинная граница зоны может снова находиться в точке $E=0$, если только «примесная зона» не перекрывается с основной (см. следующий раздел).

В случае, когда истинная граница совпадает с точкой $E=0$, то, как было показано в § 3, вблизи этой точки будет

$$\nu(E,\ c)\sim\exp\{-c\lambda' E^{-3/2}\},$$

а при $E\cong c\beta_0$ эта зависимость «сшивается» со смещенной спектральной плотностью

$$\nu(E,\ c)=\frac{\gamma}{\pi}\sqrt{E-c\beta_0} \qquad \left(\gamma=\frac{\mu^{3/2}}{\pi\sqrt{2}}\right). \tag{5,11}$$

В противоположном случае истинная граница E_g и «перенормированная» граница $E_c^*=c\beta_0$ находятся на конечном расстоянии друг от друга, а ход зависимости $\nu(E,\ c)$ в этой области чувствителен к конкретному виду локального возмущения, корреляционных функций и закона дисперсии $E(\mathbf{k})$.

Если $-U_0$ подходит достаточно близко к $U_{\text{кр}}$, то условие $c\beta_0\ll 1$ нарушается ($\beta_0\to\infty$) и формула (5,10) становится неприменимой. Исследование этого случая см. ниже.

На рис. 6, *а* — *г* схематически изображен ход спектральной плотности $\nu(E,\ c)$ вблизи границы $E=0$ во всех перечисленных случаях.

Как уже было сказано, появление мнимой добавки в выражении (5,9) для E означает затухание плоской волны, т. е. что истинные состояния (отвечающие вещественным E) на достаточно больших участках

*) В развиваемом формализме вещественной энергии E отвечает комплексное k; мнимая часть k определяет пространственное затухание плоской волны. Поэтому волновые функции могут иметь форму (5,3) лишь на не слишком больших участках.

Уравнение (5,6) еще раз выводится ниже (5,12)—(5,14), а смещение перенормированной границы E_c^* (5,10), (5,11) независимо получается из других соображений в § 6 (формула (6,20)).

даже «в среднем» отличаются от плоских волн. Найденная в первом приближении перенормированная «граница» $E_c^* = c\beta_0$ представляет собой энергетическую границу подобных состояний (типа плоских волн). Ясно, что по существу такая граница не представляет собой точного понятия и ее уточнение (в смысле членов высшего порядка по $c\beta_0$) не имеет особого смысла. Для выяснения поведения спектральной плотности в окрестности «перенормированной границы» E_c^* и слева от нее необходимо понять природу состояний, ответственных за эту область спектра.

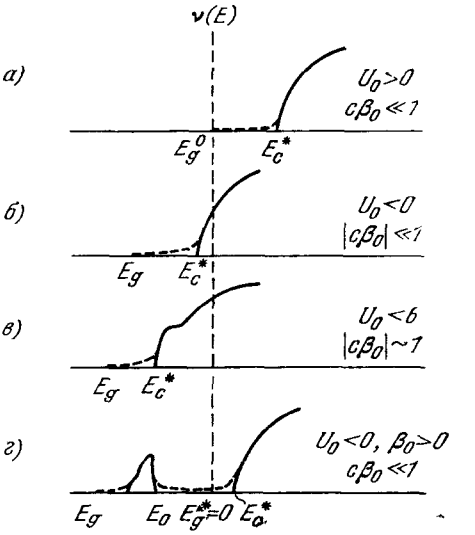


Рис. 6. Поведение $\nu(E, c)$ вблизи невозмущенной границы $E_g^0 = 0$ при фиксированном c и различных значениях U_0.

Как мы сейчас покажем, уровни, примыкающие к этой границе и обусловливающие ее размытие, являются уровнями «флуктуационного» происхождения и не отвечают состояниям типа плоских волн. Обратим прежде всего внимание на тот факт, что формула (5,10) для смещения границы перестает быть справедливой тогда, когда возмущение — U_0 достаточно близко к $U_{кр}$ ($c\beta_0 \gtrsim 1$), т. е. когда у границы появляется или «почти» появляется локальный уровень. Такой случай сам по себе является на первый взгляд совершенно исключительным. Однако даже тогда, когда отдельный примесный центр не приводит к образованию локального примесного уровня, такие уровни обязательно появляются при флуктуационном скоплении нескольких примесных центров рядом или на малых расстояниях друг от друга. Меняя расположение примесных центров во флуктуационном участке (учитывая и его дальнее окружение), можно переместить эти уровни, в частности, к «границе» E_c^* или к истинной границе $\underline{E}_g$. Именно такие скопления достаточно большого размера и обусловливают экспоненциальную зависимость (3,1), (3,6) вблизи истинной границы спектра. Промежуточная область между E_c^* и $\underline{E}_g$ при малых концентрациях содержит главным образом вклады от сравнительно малых скоплений и потому весьма индивидуализирована.

Спектральная плотность у «границы» E_c^* определяется суммарной вероятностью флуктуаций, приводящих к локальному уровню у этой границы (практически — наиболее вероятной флуктуацией). Как уже говорилось, в общем случае это выражение не имеет простого вида, хотя при $|\beta_0| \sim 1$ вероятность пропорциональна некоторой невысокой степени c. Мы вычислим эти вероятности в качестве примера в двух предельных случаях $|\beta_0| \ll 1$ и $|\beta_0| \gg 1$.

2. Размытие примесного уровня вблизи границы непрерывного спектра

Выясним прежде всего, как размывается примесный уровень E_0, отвечающий изолированному примесному центру, когда этот уровень находится вблизи невозмущенной спектральной зоны ($\beta_0 \gg 1$). С этой целью мы снова обратимся к уравнению (5,1). При условии $\alpha_0 \bar{r} \ll 1$,

$\left(\frac{\alpha_0^2}{2\mu} = -E_0,\ \bar{r} \sim c^{-1/3}\right)$ сумма в правой части слабо зависит от расположения примесных атомов на расстояниях $r_{jl} \sim \bar{r}$; поэтому размытие уровня E_0 $(1 - U_0F_0(U_0) = 0)$ определяется не случайным расположением нескольких ближайших соседей (как это было при $\alpha_0 \bar{r} \gg 1$), а усредненным расположением всех остальных центров. Это означает, что уравнение (5,1) в первом приближении может быть заменено уравнением

$$(1 - U_0F_0(E))\,\tau(\mathbf{r}) = cU_0 \sum_{\mathbf{r}'} F(E,\ \mathbf{r}' - \mathbf{r})\, W(\mathbf{r}' - \mathbf{r})\, \tau(\mathbf{r}')$$

($\mathbf{r}$, $\mathbf{r}'$ — целочисленные векторы узлов решетки, $\tau(\mathbf{r})$ — достаточно плавная функция $\mathbf{r}$) или, в том же приближении, его непрерывным аналогом — интегральным уравнением

$$[1 - U_0F_0(E)]\,\tau(\mathbf{r}) = cU_0 \int F(E,\ \mathbf{r}' - \mathbf{r})\, w(\mathbf{r}' - \mathbf{r})\, \tau(\mathbf{r}')\, d\mathbf{r}'. \qquad (5,12)$$

Это уравнение возникает при замене случайных точек $\mathbf{r}_l$ средней плотностью $cw(\mathbf{r}' - \mathbf{r})$-распределения примесных атомов в точке $\mathbf{r}'$ при условии, что один из них находится в точке $\mathbf{r}$.

В $\mathbf{k}$-представлении это уравнение имеет вид

$$\begin{gathered}\{1 - U_0F_0(E) - cU_0\Phi(E,\ \mathbf{k})\}\, T(\mathbf{k}) = 0,\\ T(\mathbf{k}) \div \tau(\mathbf{r}), \qquad \Phi(E,\ \mathbf{k}) \div w(\mathbf{r})\, F(E,\ \mathbf{r})\end{gathered} \qquad (5,13)$$

и, следовательно, отвечает закону дисперсии

$$F_0(E_0) - F_0(E) = c\Phi(E,\ \mathbf{k}), \qquad 1 - U_0F_0(E_0) = 0. \qquad (5,14)$$

Полученное уравнение (5,14), по существу, совпадает с написанным ранее уравнением (5,6), однако рассматривается в другой области — вблизи локального уровня $E_0 < 0$, $(-U_0 > U_{\text{кр}})$. При малых $\mathbf{k}$ $\Phi(E, \mathbf{k}) = [E - E(\mathbf{k})]^{-1}$; кроме того, при малых отрицательных E

$$F_0(E) = -\frac{1}{U_{\text{кр}}} + \gamma\sqrt{|E|} \qquad (E < 0), \qquad (5,15)$$

откуда

$$\sqrt{|E|} = \sqrt{|E_0|} + \frac{c\gamma^{-1}}{|E| + E(\mathbf{k})}, \qquad |E_0| = \frac{2\pi^2}{\mu^3\beta_0^2}. \quad \beta_0 \gg 1. \qquad (5,16)$$

Если $2\mu|E_0| \gg c^{2/3}$, то

$$\begin{gathered}\varepsilon = E_0 - E = \frac{2\gamma^{-1}\sqrt{|E_0|}}{(E_0) + k^2/2\mu} = \frac{4\pi c\alpha_0}{\mu(\alpha_0^2 + k^2)} > 0, \qquad \alpha_0 = \frac{2\pi}{\mu\beta_0},\\ k^2 = \alpha_0^2\left(\frac{2c\beta_0}{\varepsilon} - 1\right).\end{gathered} \qquad (5,17)$$

Это означает, что спектральная плотность в окрестности E_0 есть

$$p(\varepsilon,\ c) = \frac{\nu(E,\ c)}{c} = \frac{k^2}{2\pi^2}\left|\frac{dk}{d\varepsilon}\right| = \frac{4\pi c}{\mu^3\beta_0^2}\,\varepsilon^{-5/2}(2c\beta_0 - \varepsilon)^{1/2}. \qquad (5,18)$$

Как следует из (5,17), выражение (5,18) для $p(\varepsilon,\ c)$ справедливо при $\alpha_0^2 \ll \varepsilon/2c\beta_0 < 1$; $(\alpha_0 \ll 1)$ и обрезается при $\frac{\varepsilon}{2c\beta_0} \sim \alpha_0^2$ $(k \sim 1)$.

При $2\mu|E_0| = \alpha_0^2 \gg c^{2/3}$ ширина размытия $\delta\varepsilon \sim c/\alpha_0$, т. е. $\frac{\delta E}{|E_0|} \sim \frac{c}{\alpha^2} \ll 1$, и можно говорить о «размытом уровне». Наоборот, при

$\alpha^2 \lesssim c^{2/3}$ будет $\delta\varepsilon \sim c^{2/3}$, т. е. $\frac{\delta E}{|E_0|} \gtrsim 1$ (в частности, при $E_0 = 0$, $\varepsilon_{\max} = -E|_{\mathbf{k}=0} = (c/\gamma)^{2/3}$). Наконец, при $-U_0 < U_{\text{кр}}$ полоса $\varepsilon(\mathbf{k})$ соединяется с основной зоной и постепенно переходит в единый закон дисперсии $E^*(\mathbf{k})$. Таким образом, при приближении примесного уровня к краю невозмущенного спектра сдвиг и размытие «границы» состояний типа плоских волн происходит на величину $\sim c^{2/3}$.

3. Спектральная плотность слева от E_c^* при $U_0 < 0$

Вернемся теперь к флуктуационному появлению примесных уровней у границы спектра при условии $-U_0 < U_{\text{кр}}$, т. е. $|F_0(0)| < \left|\frac{1}{U_0}\right|$. При наличии второго примесного центра на расстоянии $\mathbf{r}$ от первого уровень E_1 согласно (4,9) находится из условия

$$[1 - U_0 F_0(E_1)]^2 = F(E_1, \mathbf{r})^2 U_0^2,$$

т. е.

$$U_{\text{кр}} F_0(0) + U_0 F_0(E_1) = -U_0 F(E_1, \mathbf{r}). \tag{5,19}$$

При малом $\Delta = \frac{U_{\text{кр}} + U_0}{U_0} \ll 1$ корни появляются при $\bar{r} \gg r \gg 1$; при этом

$$F(E_1, r) = \frac{Ae^{-\alpha r}}{r} \cong \frac{A}{r}, \qquad A = \frac{\mu}{2\pi} \quad (\alpha\bar{r} \ll 1).$$

Уравнение (5,19) дает

$$\frac{1}{\beta_0} + \gamma\sqrt{E_1} = \frac{A}{r} \qquad \left(\frac{1}{\beta_0} = \frac{U_0 + U_{\text{кр}}}{U_0 U_{\text{кр}}} \ll 1\right). \tag{5,20}$$

Уровень у границы появляется при $r = r_{\text{кр}} = A\beta_0$; при $r < r_{\text{кр}}$ будет

$$-E_1 = \frac{1}{2\mu}\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_{\text{кр}}}\right)^2. \tag{5,21}$$

Вероятность того, что ближайший примесный центр находится на расстоянии r от данного, есть $c \cdot 4\pi r^2\, dr \cdot e^{-\frac{4}{3}\pi r^3 C}$.

Поэтому вероятность флуктуационного появления локального уровня E_1 у данного примесного центра есть

$$\varrho(E_1)\, dE_1 = c\chi'(E_1)\, e^{-c\chi(E_1)}\, dE_1 \cong c\chi'(E_1)\, dE_1,$$

$$\chi(E) = \frac{4\pi A^3}{3}\left(\frac{1}{\beta_0} + \gamma|E|^{1/2}\right)^{-3}. \tag{5,22}$$

Эта вероятность и определяет в основном спектральную плотность слева от перенормированной «границы» при $|\Delta| \ll 1$ ($\beta_0 \gg 1$)

$$\nu(E, c) = c\varrho(E) = c^2 \cdot 2\pi\gamma A^3 |E|^{-1/2}\left(\frac{1}{\beta_0} + \gamma|E|^{1/2}\right)^{-4}. \tag{5,23}$$

При $|E|^{1/2} \ll \Delta$ имеем

$$\nu(E, c) = Bc^2|E|^{-1/2}, \qquad B = \beta_0^4 \mu^{9/2}\sqrt{2}. \tag{5,24}$$

Как мы видели ранее, учет «среднего» распределения примесных атомов приводит в первом приближении к перенормировке закона дисперсии, т. е. замене выражений $E - (k^2/2\mu)$ на

$$E - \frac{k^2}{2\mu} - c\beta\left(\frac{k^2}{2\mu}\right).$$

Это дает основание полагать, что влияние «примесного фона» на положение изолированных флуктуационных уровней, подобных рассмотренным, сводится к изменению начала отсчета энергии E, т. е. замене E на $E - E_c^*$:

$$\nu(E, c) = Bc^2 (E_c^* - E)^{-1/2}, \qquad E_c^* = c\beta_0.$$

Поскольку концентрация x интересовавших нас «двухчастичных» флуктуаций $x \sim c^2$, а говорить о расширенных «уровнях» можно, как было сказано выше, только на расстояниях $E \sim x^{2/3} \sim c^{4/3}$, то формула (5,24) пригодна, по-видимому, начиная с расстояний $E_c^* - E \gg c^{4/3}$; ($E_c^* = c\beta_0$); с другой стороны, справа от этой границы, при $E - E_c^* \gg \gg c^{4/3}$ уже должна быть справедлива формула

$$\nu(E, c) = \frac{\gamma}{\pi}\sqrt{E - E_c^*}\,.$$

Таким образом, в области $|E - E_c^*| \sim c^{4/3}$ происходит сшивка этих двух зависимостей, причем на этом участке $\nu(E, c)$ падает от значения $\sim c^{2/3}$ (справа) до $\nu \sim c^{4/3}$ (слева). Детальный анализ области сшивания требует других методов.

При меньших значениях $|U_0|$ двухчастичной флуктуации недостаточно для появления примесного уровня, и соответствующие вероятности определяются более высокими степенями c.

Рассмотрим теперь противоположный случай $|U_0| \ll U_{\text{кр}}$. Это может быть сделано на основании соображений, аналогичных изложенным в § 3. При $|U_0| \ll 1$ расстояние между «истинной» границей E_g и невозмущенной $E_g^0 = 0$ есть $E_g - E_g^0 \cong |U_0|$. Поэтому любое состояние $E = E_c^* - \varepsilon|U_0|$, лежащее слева от $E_c^* = cU_0$, должно быть связано со значительной флуктуацией концентрации c' на достаточно большом участке объема $V_{c'}$; поскольку перенормированная граница при концентрации c' есть $E_{c'}^* = c'U_0$, то флуктуация концентрации должна превышать значение $c' - c = \varepsilon$. Как мы сейчас покажем, при $U_0 < 0$ наиболее вероятная флуктуация, вызывающая появление уровня $E = E_c^* - \varepsilon|U_0|$ (при достаточно малых $|U_0|$), есть флуктуационное образование сферического участка, построенного из атомов примеси и имеющего объем

$$V = \lambda(1 - c - \varepsilon)^{-3/2}|U_0|^{-3/2}, \qquad \lambda = \varkappa_0^{3/2} = \frac{\pi^4\sqrt{2}}{3\mu^{3/2}}. \tag{5,25}$$

Рассмотрим сферический участок объема V с концентрацией c'. Наинизшим не флуктуационным уровнем E на таком участке будет

$$E = E_{c'}^* + \varkappa_0 V^{-2/3}, \qquad \varepsilon = c' - c - \varkappa_0|U_0|^{-1}V^{-2/3}.$$

(В частности, при $c' = 1$, $c \ll 1$, $\varepsilon = 1 - \varkappa_0|U_0|^{-1}V^{-2/3}$.)

Минимальный объем $V_{c'}$, обеспечивающий появление уровня $\varepsilon = (E_c^* - E)/|U_0|$, равен, таким образом, величине

$$V_{c'} = V_1(c' - c - \varepsilon)^{-3/2}, \qquad V_1 = \lambda|U_0|^{-3/2}, \qquad c' - c > \varepsilon. \tag{5,26}$$

При малых c вероятность флуктуации c' в объеме $V_{c'}$ есть

$$\left.\begin{aligned} &P_{c'} \sim \exp\{-V_{c'}\varphi(c', c)\} = \exp\{-V_1\varphi(c', c)(c' - c - \varepsilon)^{-3/2}\}, \\ &\varphi(c', c) = c'\ln\frac{c'}{c} - (c' - c) = \begin{cases} (c' - c)^2/2c, & c' - c \ll c, \\ -c'\ln c, & c' \gg c \end{cases} \end{aligned}\right\} \tag{5,27}$$

(см. примечание на стр. 624; при произвольных c' формула (5,27) справедлива при отсутствии корреляции между расположением атомов в различных узлах).

Показатель экспоненты в выражении для вероятности $p_{c'}$ имеет вид

$$\frac{\varphi(c', c)}{(c'-c-\varepsilon)^{3/2}} = \begin{cases} \dfrac{(\varepsilon+x)^2}{2cx^{3/2}}, & \varepsilon+x=c'-c \ll c, \\ -\dfrac{(\varepsilon+x)\ln c}{x^{3/2}}, & \varepsilon+x=c'-c \gg c. \end{cases}$$

Нетрудно убедиться, что при $\varepsilon \gg c^2 \ln^2 c$ наибольшая вероятность отвечает значению $c' = 1$ $(x = 1 - c - \varepsilon)$, т. е. флуктуационному скоплению чистой примеси в объеме $V_1 (1 - c - \varepsilon)^{-3/2}$. Поэтому спектральная плотность $\nu(E, c)$ слева от границы E_c^* определяется в основном вкладом от таких флуктуаций и по порядку величины будет равна

$$\nu(E, c) \sim \exp\{V_1 (1-c-\varepsilon)^{-3/2} \ln c\} = \exp\{\lambda |\underline{E}_g - E|^{-3/2} \ln c\}, \quad (5,28)$$

$$\varepsilon = \frac{E_c^* - E}{\underline{E}_g}, \quad \underline{E}_g = U_0.$$

Полученное выражение справедливо при $\varepsilon \gg c^2 \ln^2 c$, т. е. практически вплоть до перенормированной границы.

4. Спектральная плотность внутри интервала $0 < E < E_c^*$ при $U_0 > 0$

Полученные нами формулы (5,26) и (5,28) относились к случаю потенциала притяжения $U_0 < 0$. В случае чисто отталкивательных сил $U_0 > 0$ ситуация становится несколько иной. По-прежнему слева от перенормированной «границы» $E_c^* = cU_0$ располагаются состояния «флуктуационного типа», однако они построены на флуктуациях концентрации $c' < c$ (вплоть до $c' = 0$) и потому всегда «размазаны» на больших участках (даже при больших U_0). Кроме того, в этом случае, как мы сейчас покажем, наиболее вероятные флуктуации, определяющие спектральную плотность слева от E_c^*, отвечают не скоплениям чистого вещества A (т. е. $c' = 0$), а лишь малым отклонениям от средней концентрации c.

Действительно, при $U_0 > 0$, $E = E_c^* - \xi c U_0 = cU_0(1 - \xi)$ минимальная флуктуация концентрации $c - c' > \xi c$ должна произойти в объеме

$$V_{c'} = V_1 (c - c' - c\xi)^{-3/2}, \qquad 0 < c' < c(1-\xi).$$

Вероятность $p_{c'}$ такой флуктуации, как и в (5,27), дается формулой

$$-\frac{c^{1/2}}{V_1} \ln p_{c'} = h(y, \xi) = \frac{(1-y)\ln(1-y)+y}{(y-\xi)^{3/2}},$$

$$y = \frac{c-c'}{c}, \qquad \xi = \frac{E_c^* - E}{E_c^*},$$

$$h(y, \xi) = \begin{cases} \dfrac{y^2}{2(y-\xi)^{3/2}}, & y \ll 1, \\ (1-\xi)^{-3/2}\left\{1 + x\ln x + \dfrac{3x}{2(1-\xi)} - x\right\}, & x = 1 - y \ll 1. \end{cases}$$

Главный член в выражении $\ln \nu(E, c)$ определяется наиболее вероятной флуктуацией, т. е.

$$\left.\begin{aligned} &-\frac{c^{1/2}}{V_1} \ln \nu(E, c) = g(\xi), \qquad \xi = \frac{E_c^* - E}{E_c^*} = 1 - \frac{E}{cU_0}, \\ &g(\xi) = \min h(y, \xi)|_{\xi<y<1}; \qquad \left(y = \frac{c-c'}{c}\right). \end{aligned}\right\} \quad (5,29)$$

Элементарный расчет дает для $g(\xi)$

$$g(\xi)=\begin{cases}\dfrac{8}{3\sqrt{3}}\xi^{1/2}, & \xi\ll 1,\\ (1-\xi)^{-3/2}, & 1-\xi\ll 1 \qquad (E\ll E_c).\end{cases} \tag{5,30}$$

Соответственно наиболее вероятные значения флуктуации концентрации будут в этих случаях

$$\frac{c'}{c}=1-y_m=\begin{cases}1-4\xi; & \xi\ll 1,\\ \exp\left\{-\dfrac{3}{2(1-\xi)}\right\}, & (1-\xi)\ll 1.\end{cases} \tag{5,31}$$

Таким образом, получаем выражение для $\nu(E,\ c)$

$$\nu(E,\ c)\sim\exp\{-V_1c^{-1/2}g(\xi)\}, \tag{5,32}$$

$$\nu(E,\ c)\sim\begin{cases}\exp\left\{-\dfrac{8}{3\sqrt{3}}\lambda\dfrac{(E_c^*-E)^{1/2}}{c}\right\}, & E_c^*-E\ll E_c^*,\\ \exp\{\lambda E^{-3/2}c\}, \quad E\ll E_c^*, \quad \lambda=\dfrac{\pi^4\sqrt{2}}{3\mu^{3/2}}.\end{cases} \tag{5,33}$$

При $\xi\to 0$ флуктуация концентрации $(c-c')/c=4\xi\to 0$ и весь флуктуационный подход теряет смысл: формула (5,32) справедлива, пока $E_c^*-E\gg c^2/\lambda^2$.

Легко видеть, что формулы типа (5,25), (5,32) не могут быть получены ни путем разложения по степеням U_0 (теория возмущений), ни путем разложения по степеням концентрации.

В стандартной технике вычисление спектральной плотности сводится к вычислению $\overline{\mathrm{Sp}\,\mathrm{Im}\,G/\pi N}$. Вместо функции Грина, как следует из (5,1), может вычисляться эквивалентная ей величина $\overline{G^*}$:

$$\overline{G^*}=\overline{(1-\beta\hat{F})^{-1}}=\sum\beta^n\overline{\hat{F}^n}, \qquad \hat{F}=F_{ik}=F(E,\ r_{ik}), \qquad \hat{G}=\hat{G}^*\beta\hat{G}_0.$$

Как видно из результатов этого и предыдущих параграфов, вблизи особенностей необходимо точное суммирование всех тех графиков, которые ответственны за новую систематику состояний, возникающих в окрестности этих особенностей. Между тем структура этих состояний такова, что конструировать их из плоских волн, отвечающих стандартной технике, весьма неудобно. Этим и объясняется тот факт, что сравнительно простое исследование окрестностей особых точек удается получить, лишь выяснив предварительно характер и систематику новых состояний.

5. Влияние упорядочения

Как мы видели, в первом приближении по $c\beta_0$ изменение спектральной плотности внутри первоначальной (невозмущенной) области спектра определяется усредненным влиянием всех примесных центров и описывается уравнением (5,12). Это изменение оказывается значительным и качественно важным при малых $c\beta$ лишь вблизи границ области E_g^0. Как легко понять, это связано с тем, что усредненная плотность распределения примесей имеет симметрию исходной решетки. Поэтому ситуация изменяется при наличии упорядочения, когда усредненная бинарная плотность распределения $\varrho(\mathbf{r})=cw(\mathbf{r})$ имеет более низкую трансляционную симметрию. Например, неупорядоченная средняя плотность $w_0(\mathbf{r})=\Sigma\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ переходит при упорядочении по двум эквивалент-

ным трансляционным сверхрешеткам $\mathbf{n}^{\mathrm{I}}$, $\mathbf{n}^{\mathrm{II}}$ в частично упорядоченную

$$w^*(\mathbf{r}) = (1+\eta)\sum \delta(\mathbf{r}-\mathbf{n}^{\mathrm{I}}) + (1-\eta)\sum \delta(\mathbf{r}-\mathbf{n}^{\mathrm{II}}),$$
$$\{\mathbf{n}\} = \{\mathbf{n}^{\mathrm{I}}\} + \{\mathbf{n}^{\mathrm{II}}\}. \tag{5,34}$$

Если решетка $\mathbf{n}^{\mathrm{I}}$ построена на базисных векторах: $\mathbf{e}_i' = \mathbf{e}_k + \mathbf{e}_l$, где $\mathbf{e}_k$ — единичные векторы исходной решетки, $i \neq k \neq l$ (упорядочение в шахматном порядке, типа решетки NaCl), то обратная решетка становится объемноцентрированной, т. е. фурье-преобразование внутри области изменения $\mathbf{k}$ имеет вид *)

$$(w^*)_{\mathbf{k}} = \delta(\mathbf{k}) + 2\eta\delta(\mathbf{k}-2\pi\mathbf{u}), \qquad \eta > 0,$$
$$\mathbf{u} = \frac{\mathbf{e}_1^* + \mathbf{e}_2^* + \mathbf{e}_3^*}{2}. \tag{5,34'}$$

Это означает, что уравнение (5,13) приобретает форму

$$1 - U_0 F_0(E) = U_0 c \left\{ \frac{1}{E - E(\mathbf{k})} + \frac{2\eta}{E - E(\mathbf{k}+2\pi\mathbf{u})} \right\},$$
$$[E - E(\mathbf{k})][E - E(\mathbf{k}+2\pi\mathbf{u})] = \tag{5,35}$$
$$= c\beta(E)\{(1+2\eta)E - E(\mathbf{k}+2\pi\mathbf{u}) - 2\eta E(\mathbf{k})\}.$$

Решение этого уравнения приводит к хорошо известному факту расщепления зоны $E = E(\mathbf{r})$ на две зоны в соответствии с новой, более низкой симметрией усредненной плотности:

$$E_{1,2}(\mathbf{k}) = \frac{E(\mathbf{k}) + E(\mathbf{k}+2\pi\mathbf{u}) + \gamma_1 \pm \sqrt{(E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k}+2\pi\mathbf{u}) + \gamma_2)^2 + \delta^2}}{2},$$
$$\gamma_1 = c\beta(E)(1+2\eta), \quad \gamma_2 = c\beta(E)(1-2\eta), \quad \delta^2 = (\beta c)^2 8\eta \quad (\eta > 0). \tag{5,36}$$

Областью сильного возмущения являются лишь окрестности точек разрыва зон, т. е. точек

$$E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k}+2\pi\mathbf{u}) + \gamma_2 = 0. \tag{5,37}$$

Величина разрыва δ — первого порядка по $c\beta_0$. Во всей остальной области $E_1(\mathbf{k}) \cong E(\mathbf{k})$, $E_2(\mathbf{k}) \cong E(\mathbf{k}+2\pi\mathbf{u})$, т. е. совпадает с точностью до переобозначения с первоначальным законом дисперсии.

При достаточно малых $c\beta$ вследствие угловой зависимости $E(\mathbf{k})$ зоны неизбежно перекрываются и никакого разрыва спектральной плотности $\nu(E, c)$ не возникает. Иное положение существует в одномерном случае, где расщепление закона дисперсии при сколь угодно малом $c\beta$ означает разрыв в спектральной плотности (рис. 7). Такой разрыв спектральной плотности в трехмерном случае может возникнуть лишь при достаточно больших U_0 и $c \sim 1$. Однако и в этом случае разрыв существует, разумеется, лишь в приближении уравнения (5,12), в действительности же этот разрыв заполнен уровнями «флуктуационного» типа и никаких особенностей $\nu(E, c)$ не возникает. Возможность количественных оценок и расчетов области допустимого «провала» спектральной плотности возникает, как всегда, в случае присутствия малых параметров. Таким малым параметром может быть в этом случае малое отклонение от полного порядка. Как легко сообразить, в этом случае, выбрав полностью упорядоченный кристалл в качестве исходной идеальной структуры, мы можем рассматривать границы расщепленных зон как

*) См. примечание на стр. 641;

$$(w^*)_{\mathbf{k}} = \sum \delta(\mathbf{k} - 2\pi\mathbf{n}^*) + 2\eta \sum \delta(\mathbf{k} - 2\pi\mathbf{n}^* - 2\pi\mathbf{u}).$$

невозмущенные границы E_g^0, после чего вся предыдущая теория полностью переносится и на этот случай. В частности, поскольку истинные границы областей непрерывного спектра в неупорядоченном растворе не могут зависеть ни от концентрации, ни от степени порядка, а при полном беспорядке «провал» $\nu(E, c)$ между расщепленными зонами отсутствует, то он отсутствует и при малых отклонениях от полного порядка.

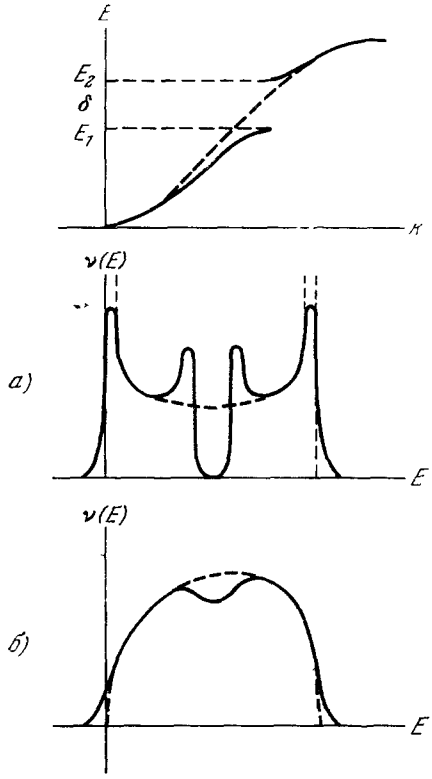


Рис. 7. Изменение спектра при частичном упорядочении.

В одномерном случае, где «расщепление» $\nu(E, c)$ (в усредненном уравнении (5,12)) возникает при сколь угодно малых U_0 и расстояние между «перенормированными» границами $\sim U_0$, из соображений, подобных развитым в предыдущем разделе этой главы, получаем для $\nu(E, c)$ в «провале»:

$$\nu(E, c) \sim \exp\{\varphi(c, \eta) U_0^{-1/2}\}.$$

§ 6. СТРУКТУРА СПЕКТРА В ЦЕЛОМ

1. Метод разложения по степеням концентраций. Общие соображения и формулы

Исследование спектральной плотности вдали от особых точек $\nu(E, c)$ наиболее удобно производить с помощью метода разложения по степеням концентрации c. Этот метод является особенно эффективным для количественного построения разнообразных статистических (термодинамических) средних типа

$$\varphi(c) = \mathrm{Sp}\frac{\Phi(\hat{H})}{N} = \int \Phi(E)\nu(E, c)\,dE,$$
$$\varphi(c) - \varphi(0) = \int \Phi'(E)\xi(E, c)\,dE, \quad -\xi(E, c) = n(E, c) - n(E, 0). \tag{6,1}$$

Однако он предоставляет много возможностей и для качественного исследования структуры спектра в целом.

Поскольку в качестве нулевого приближения используется гамильтониан идеальной решетки и, соответственно, невозмущенная спектральная плотность $\nu_0(E)$, то как сама математическая процедура разложения по степеням c, так и физический смысл получаемых аппроксимаций является совершенно различным в двух случаях:

а) когда E лежит внутри зоны исходного спектра $\nu_0(E)$;

б) когда E лежит вне этой зоны.

В первом случае исходные состояния являются плоскими волнами с квазиимпульсом $\mathbf{k}$ и с симметрией исходного кристалла. Возмущенные состояния в любом конечном порядке по c представляют собой суперпозицию исходной волны и рассеянных на примесных центрах волн. При малых c такая картина отвечает истинной физической ситуации. При произвольных концентрациях, но малых возмущениях U_0 любой конеч-

ный порядок n приближения по U_0 содержит, как уже говорилось в § 2, концентрацию c в степени не выше n, и также отвечает волнам, частично рассеянным на флуктуациях концентрации.

Во втором случае первое приближение по c отвечает локальным примесным уровням, а последующие — расщеплению и смещению этих уровней благодаря взаимодействию. Поэтому здесь исходное приближение отвечает «газовой» модели и дает возможность проследить формирование энергетического спектра неупорядоченной (аморфной) структуры по мере уменьшения средних расстояний между атомами. С этой точки зрения структура примесной зоны и ее эволюция при увлечении концентрации представляет особый интерес.

Разумеется, заранее очевидно, что вблизи особых точек $\nu(E, c)$, в частности, вблизи границ E_g^0 невозмущенной спектральной зоны, разложение по степеням c перестает быть справедливым. Тем не менее, характер формального разложения в окрестности E_g^0 позволяет сделать некоторые качественные выводы.

Введем вспомогательные величины

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= \mathrm{Sp}\,\{\Phi(\hat{H}_1) - \Phi(\hat{H}_0)\}, \quad \hat{H}_1 = \hat{H}_0 + \hat{U}_0, \\ \varphi_2 &= \mathrm{Sp}\,\{\Phi(\hat{H}_2^{\mathbf{r}}) - \Phi(\hat{H}_0)\}, \quad \hat{H}_2^{\mathbf{r}} = \hat{H}_0 + \hat{U}_0 + U_{\mathbf{r}}, \end{aligned} \tag{6,2}$$

представляющие собой изменение $\mathrm{Sp}\,\Phi(H)$ при включении одного, двух или более примесных центров.

С их помощью можно построить разложение функционала $\varphi(c)$ по степеням концентрации

$$\varphi(c) = \varphi(0) + \sum \alpha_n c^n, \quad \alpha_n = \alpha_n\{\Phi\}, \tag{6,3}$$

$$\left.\begin{aligned} &\alpha_1 = \varphi_1, \quad \alpha_2 = \frac{1}{2}\int w(\mathbf{r})\,[\varphi_2(\mathbf{r}) - 2\varphi_1]\,d\mathbf{r}, \\ &\alpha_3 = \frac{1}{3!}\int\int w_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\,\{\varphi_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \varphi_2(\mathbf{r}_1) - \varphi_2(\mathbf{r}_2) - \varphi_2(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) + \\ &\qquad\qquad + 3\varphi_1\}\,d\mathbf{r}_1\,d\mathbf{r}_2. \end{aligned}\right\} \tag{6,4}$$

Форма функционалов $\alpha_1, \alpha_2, \ldots$ имеет простой физический смысл и получается предельным переходом:

$$\alpha_1 = \left.\frac{\partial\varphi}{\partial c}\right|_{c=0} = \lim_{N\to\infty}\frac{\mathrm{Sp}\,\{\Phi(H_1) - \Phi(H_0)\}/H}{1/N} = \varphi_1,$$

$$\alpha_2 = \left.\frac{\partial^2\varphi}{\partial c^2}\right|_{c=0} = \lim_{N\to\infty}\frac{\overline{\{\varphi_2(\mathbf{r}) - 2\varphi_1\}/N}}{1/N^2} = \frac{1}{2}\int w(\mathbf{r})\,\{\varphi_2(\mathbf{r}) - 2\varphi_1\}\,d\mathbf{r}.$$

При $\Phi(x) = \frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im}\ln(E - x)$ получаем

$$-\xi(E, c) = \sum_1^\infty \mu_n(E)\,c^n, \tag{6,5}$$

$$\left.\begin{aligned} &-\mu_1 = \xi_1(E), \quad -\mu_2(E) = \frac{1}{2}\int w(\mathbf{r})\,\{\xi_2(E, \mathbf{r}) - 2\xi(\mathbf{E})\}\,d\mathbf{r}, \\ &-\mu_3 = \frac{1}{3!}\int\int w_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\,\{\xi_3(E, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \xi_2(E, \mathbf{r}_2) - \xi(E, \mathbf{r}_1) - \\ &\qquad\qquad - \xi_2(E, \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) + 3\xi_1(E)\}\,d\mathbf{r}_1\,d\mathbf{r}_2, \\ &\xi_1(E) = \frac{1}{\pi}\,\mathrm{Arg\,Det}\,\{1 - \hat{G}_0(E)\,\hat{U}_0\}^{-1}, \\ &\xi_2(E) = \frac{1}{\pi}\,\mathrm{Arg\,Det}\,\{1 - \hat{G}_0(\hat{U}_0 + \hat{U}_{\mathbf{r}})\}^{-1}. \end{aligned}\right\} \tag{6,6}$$

Очевидно, что по мере увеличения расстояния $\mathbf{r}$ между примесными центрами $\xi_2(E, \mathbf{r}) \to 2\xi_1(E)$, $(\varphi_2(\mathbf{r}) \to 2\varphi_1)$ и т. д. Это обеспечивает сходимость интегралов в (6,4) и (6,5).

Как ясно из (6,2), (6,6), $\varphi_1, \ldots$ и $\xi_1, \ldots$ связаны между собой формулой следов

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= \int \Phi'(E)\,\xi_1(E)\,dE, \\ \varphi_2(\mathbf{r}) &= \int \Phi'(E)\,\xi_2(E, \mathbf{r})\,dE. \end{aligned} \tag{6,7}$$

Величины $\xi_1(E)$, $\xi_2(E, \mathbf{r})$, ... имеют крайне простую форму в случае, когда $\hat{U}_0$ — одномерный оператор проектирования $\hat{U}_0 = U_0(;f)f$; в частности, в случае точечного возмущения $f(\mathbf{r}) = \delta_{\mathbf{r}0}$. Учитывая, что $\hat{G}_0\hat{U}_0$ — матрица первого ранга, причем элементы $\hat{G}_0$ в $\mathbf{r}$-представлении есть

$$(\hat{G}_0)_{\mathbf{r}\mathbf{r}'} = \int \frac{e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}}{E - E(\mathbf{k})}\,d\mathbf{k},$$

получаем*)

$$\left.\begin{aligned} &-\xi_n(E, \mathbf{r}_1 \ldots \mathbf{r}_n) = \frac{1}{\pi}\operatorname{Arg} D_n(E, \mathbf{r}_1 \ldots \mathbf{r}_n), \quad E = E - i0, \\ &D_n = \operatorname{Det}|\delta_{ik} - U_0 F(E, \mathbf{r}_{ik})| \quad (1 \leqslant i,\ k \leqslant n), \\ &F(E, \mathbf{r}) = \int \frac{|f_{\mathbf{k}}|^2 e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}\,d\mathbf{k}}{E - E(\mathbf{k})} = \int \frac{I(E', \mathbf{r})\,dE'}{E - E'}, \\ &I(E, \mathbf{r}) = \int\limits_{E(\mathbf{k})=E} \frac{|f_{\mathbf{k}}|^2 e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}\,d\Omega_{\mathbf{k}}}{|\nabla E(\mathbf{k})|} \end{aligned}\right\} \tag{6,8}$$

(интеграл $I(E)$ берется по поверхности $E(\mathbf{k}) = E$). В частности,

$$\begin{aligned} -\xi_1 &= \frac{1}{\pi}\operatorname{Arg}(1 - U_0 F_0), \\ -\xi_2 &= \frac{1}{\pi}\operatorname{Arg}\begin{vmatrix} 1 - U_0 F_0 & -U_0 F_{\mathbf{r}} \\ -U_0 F_{-\mathbf{r}} & 1 - U_0 F_0 \end{vmatrix}, \quad F_{\mathbf{r}} = F(E, \mathbf{r}). \end{aligned} \tag{6,9}$$

Таким образом, коэффициенты разложения $\mu_n(E)$ есть

$$\begin{aligned} \mu_1(E) &= \frac{1}{\pi}\operatorname{Im}\ln[1 - U_0 F_0(E)], \\ \mu_2(E) &= \frac{1}{2\pi}\int w(\mathbf{r})\operatorname{Im}\ln\left\{1 - \frac{U_0^2 F_{\mathbf{r}} F_{-\mathbf{r}}}{(1 - U_0 F_0)^2}\right\} d\mathbf{r}. \end{aligned} \tag{6,10}$$

В разложении спектральной плотности

$$\nu(E, c) = \nu_0(E) + \sum_1^\infty \nu_n(E)\,c^n \tag{6,11}$$

коэффициенты $\nu_n(E)$, как ясно из определения $\xi(E, c)$, равны производным

$$\nu_n(E) = \frac{d}{dE}\mu_n(E). \tag{6,12}$$

Форма выражений $\mu_n(E)$ показывает, что $\nu_n(E)$ отлично от нуля, во-первых, внутри области (I) спектра $\hat{H}_0$ (т. е. области значений $E(\mathbf{k})$),

*) Как легко понять, форма детерминантов в (6,8) совпадает с (4,4) и могла бы быть непосредственно получена из системы (4,3).

а во-вторых, во всех точках (II) вне этой области, в которых при каких-либо $\mathbf{r}$ обращаются в нуль величины, стоящие под знаком логарифма в (6,10). Последние точки являются, как нетрудно понять, корнями уравнений (4,3), т. е. примесными уровнями при наличии одного, двух или более примесных центров. Анализ мы проведем раздельно для этих случаев. Соответственно при вычислении статистических средних $\varphi(c)$ нам будет удобно разбивать коэффициенты ряда (6,3), т. е. функционалы $\alpha_n\{\Phi\}$, на две части:

$$\alpha_n\{\Phi\} = \alpha_n^{\mathrm{I}}\{\Phi\} + \alpha_n^{\mathrm{II}}\{\Phi\},$$

порожденные значениями E в области I или II.

2. Спектральная плотность $\nu(E, c)$ внутри зоны спектра невозмущенного оператора

При E, лежащем внутри области спектра $\hat{H}_0$ (т. е. области значений $E(\mathbf{k})$), будет, очевидно,

$$F_0(E) = \int \frac{I(E')\,dE'}{E-E'} = K(E) + i\pi I(E),$$

$$K(E) = \fint \frac{I(E')\,dE'}{E-E'}, \quad I(E) = \int\limits_{E(\mathbf{k})=E} \frac{|f_{\mathbf{k}}|^2\,d\Omega_{\mathbf{k}}}{|\nabla E(\mathbf{k})|} \tag{6,13}$$

(символ $\fint$ означает главное значение интеграла). Это дает, например, согласно (6,10)

$$\mu_1 = -\frac{1}{\pi}\operatorname{arctg}\frac{\pi U_0 I(E)}{1-U_0 K(E)}. \tag{6,14}$$

В дальнейшем мы будем интересоваться поведением спектральной плотности в окрестности границы невозмущенного спектра E_g^0. Не ограничивая общности, условимся отсчитывать E от этой границы (для определенности будем говорить о левой границе), т. е. положим $E_g^0 = 0$. Функцию локального возмущения $f(\mathbf{r})$ нормируем условием

$$\int f(\mathbf{r})\,d\mathbf{r} = 1, \quad \left(\sum f(\mathbf{r}) = 1\right)$$

(в $\mathbf{k}$-представлении $|f_{\mathbf{k}}|^2_{k\to 0} \to (2\pi)^{-3}$).

Как следует из (6,13), вблизи $E=0$

$$I(E) = \nu_0(E) = a\sqrt{E},$$
$$K(E) = -\frac{1}{U_{\text{кр}}}(1 + a_1 E). \tag{6,15}$$

Здесь $U_{\text{кр}}$ согласно (4,7) есть критическое значение возмущения, начиная с которого возникает отщепленный локальный примесный уровень. Подстановка (6,15) в (6,14) дает вблизи $E=0$

$$\mu_1(E) = -\beta_0\nu_0(E), \quad \beta_0 = \frac{U_0 U_{\text{кр}}}{U_{\text{кр}}+U_0}. \tag{6,16}$$

Переходя к членам $\mu_2(E)$, $\mu_3(E)$, ..., следует в первую очередь выделить в (6,8), (6,10) вклад от слагаемых с большими $\mathbf{r}$, которые определяют особенности вблизи $E=0$. При больших $\mathbf{r}$, очевидно,

$$w(\mathbf{r}) = 1, \quad \ln\left[1 - \frac{U_0^2 F_{\mathbf{r}} F_{-\mathbf{r}}}{(1-U_0F_0)^2}\right] \approx -\frac{U_0^2 F_{\mathbf{r}} F_{-\mathbf{r}}}{(1-U_0F_0)^2};$$

с другой стороны, при малых E

$$\int F(\mathbf{r})\,F(-\mathbf{r})\,d\mathbf{r} = \int\int \frac{\int e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{r}}\,d\mathbf{r}\,|f_{\mathbf{k}}|^2\,|f_{\mathbf{k}'}|^2\,d\mathbf{k}\,d\mathbf{k}'}{(E-E(\mathbf{k}))\,(E-E(\mathbf{k}'))} =$$

$$= 8\pi^3 \int \frac{|f_{\mathbf{k}}|^4\,d\mathbf{k}}{[E-E(\mathbf{k})]^2} = -\frac{d}{dE}\int \frac{g(E')\,dE'}{E-E'} = L_1 + i\pi\nu_0'(E),$$

$$g(E) = (2\pi)^3 \int \frac{|f_{\mathbf{k}}|^4\,d\Omega_{\mathbf{k}}}{|\nabla E|}, \quad \int \frac{g(E')\,dE'}{E-E'} = -\frac{1}{U_{\text{кр}}} + L_1 E + \ldots$$

Поэтому, учитывая (6,10), (6,12), имеем вблизи границы

$$\begin{aligned} \nu_1(E) &= -\beta_0\nu_0'(E) = -a\beta_0\left(\sqrt{E}\right)', \\ \nu_2(E) &= \frac{\beta_0^2}{2}\nu_0''(E) = a\frac{\beta_0^2}{2}\left(\sqrt{E}\right)''. \end{aligned} \tag{6,17}$$

Точно так же для $\nu_3(E)$, $(\mu_3(E))$ главные по E члены получаются за счет суммирования в области больших $\mathbf{r}_1$, $\mathbf{r}_2$. Это дает

$$\xi_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \xi_2(\mathbf{r}_1) - \xi_2(\mathbf{r}_2) - \xi_2(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2) + 3\xi_1 \approx$$

$$\approx \operatorname{Im}\frac{F_{\mathbf{r}_1}F_{\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1}F_{-\mathbf{r}_2} + F_{\mathbf{r}_2}F_{\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2}F_{-\mathbf{r}_1}}{\pi(1-U_0F_0)^3}\,U_0^3,$$

$$\sum_{\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2} F_{\mathbf{r}_1}F_{\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1}F_{-\mathbf{r}_2} = \int \frac{d\mathbf{k}}{[E-E(\mathbf{k})]^3} = \frac{d^2}{dE^2}\{K(E) + i\pi\nu_0(E)\},$$

откуда, вблизи $E=0$,

$$\nu_3(E) = -\frac{\beta_0^3}{3!}\nu_0'''(E).$$

Как легко убедиться, при произвольном n будет

$$\nu_n(E)\,c^n = E^{1/2}\left(\frac{c}{E}\right)^n\{A_{n0} + A_{n1}E + \ldots\}, \tag{6,18}$$

причем с точностью до главных по E членов

$$\nu_n(E)\,c^n = (-1)^n\frac{\beta_0^n c^n}{n!}\nu_0^{(n)}(E) = a(-1)^n\frac{\beta_0^n c^n}{n!}\frac{d^n}{dE^n}\sqrt{E}. \tag{6,19}$$

Расходимость коэффициентов ряда $\nu_n(E)$ вблизи точки $E = E_g^0 = 0$ связана с тем, что при $c \neq 0$ особенность $\nu_0(E)$ смещается и размывается. В первом приближении по c смещение особенности можно получить суммированием главных по E членов в (6,18):

$$\nu(E, c) = \sum(-1)^n\frac{\beta_0^n c^n}{n!}\nu_0^{(n)}(E) = \nu_0(E - \beta_0 c),$$

т. е. вблизи $E=0$, в соответствии с результатом § 5, будет

$$\nu(E, c) = a\sqrt{E-\beta_0 c}, \quad \beta_0 = \frac{U_0U_{\text{кр}}}{U_0+U_{\text{кр}}}, \quad \beta_0 c \ll 1. \tag{6,20}$$

Что касается исследованного ранее размытия «перенормированной» особенности, то, как следует из полученного результата, оно возникает лишь в более высоком порядке по концентрации c и требует суммирования всех расходящихся членов в разложении (6,11).

Вернемся теперь к вычислению статистических средних и сконструируем функционалы $\alpha_n\{\Phi\}$. Простая подстановка выражений (6,18) для $\nu_n(E)$ в формальное равенство

$$\alpha_n^{\mathrm{I}}\{\Phi\} = \int_{\mathrm{I}} \nu_n(E)\,\Phi(E)\,dE$$

недопустима из-за расходимости интегралов $\int E^{\frac{1}{2}-n}\Phi(E)\,dE$. Поэтому следует, исходя из выражений (6,5) и (6,7), до перехода к пределу $E=E-i0$ произвести интегрирование по частям в выражениях типа

$$\lim\int\Phi(E)\frac{d^n}{dE^n}\left\{\int\frac{\nu_0(E')\,dE'}{E-E'-i\gamma}\right\}dE=(-1)^n\int\{K(E)+i\pi\nu_0(E)\}\Phi^n(E)\,dE. \tag{6,21}$$

Таким образом, получим

$$\left.\begin{aligned}\varphi^{\mathrm{I}}(c)&=\varphi(0)+\sum_{n=1}^{\infty}c^n\int\nu_0(E)\sum_{k=1}^{n}a_{nk}(E)\Phi^{(k)}(E)\,dE=\\&=\int\nu_0(E)\{\Phi(E)+c(a_{11}+ca_{21}+\ldots)\Phi'(E)+\\&\qquad+c^2(a_{22}+\ldots)\Phi''(E)+\ldots\}\,dE,\\a_{11}&=-\frac{1}{\pi\nu_0(E)}\operatorname{arctg}\frac{\pi I(E)U_0}{1-U_0K(E)},\\a_{22}&=\frac{U_0^2g(E)}{2\pi\nu_0(E)}\operatorname{Re}\frac{1}{[1-U_0F_0(E)]^2}.\end{aligned}\right\} \tag{6,22}$$

Все коэффициенты $a_{jk}(E)$ в разложении (6,22) остаются конечными вблизи границы $E=0$

$$a_n(0)=-\beta_0,\qquad a_{22}(0)=-\frac{\beta_0^2}{2}.$$

Полученные формулы сильно упрощаются, если считать U_0 малой величиной. С точностью до членов U_0^2, при произвольных концентрациях будет

$$\begin{aligned}\varphi(c)&=\varphi(0)-U_0c\int I(E)\Phi'(E)\,dE+\\&\quad+U_0^2\int\left\{c(1-c)I(E)K(E)\Phi'(E)-\frac{c^2}{2}g(E)\Phi''(E)\right\}dE\ldots\end{aligned} \tag{6,23}$$

Для точечного возмущения

$$\left.\begin{aligned}&I(E)=g(E)=\nu_0(E),\quad K(E)=\fint\frac{\nu_0(E')\,dE'}{E-E'},\\&\varphi(c)=\int_{\mathrm{I}}\nu_0(E)\left\{\Phi(E)-cU_0\Phi'(E)+\right.\\&\qquad\left.+U_0^2\left[c(1-c)K(E)\Phi'(E)-\frac{c^2}{2}\Phi''(E)\right]+\ldots\right\}dE.\end{aligned}\right\} \tag{6,24}$$

При достаточно малых U_0, как уже говорилось выше, примесные уровни появляются лишь при числе примесных центров $n\sim U_0^{-3/2}$ и поэтому для любого конечного числа n членов разложения по U_0 $\varphi^{\mathrm{I}}(c)$ совпадает с $\varphi(c)$, если только $U_0\ll n^{-2/3}$.

3. Спектральная плотность вне области невозмущенного спектра. Структура примесной зоны

При разложении по степеням концентрации формулами (6,4) и (6,12) можно пользоваться и вне области $(\underline{E}_g^0,\ \overline{E}_g^0)$, однако непосредственное применение выражений (6,10) является мало удобным. Значительно более простую форму эти формулы получат, если учесть, что каждая

группа из n примесных атомов на расстояниях r_{ik} друг от друга приводит к появлению отдельных дискретных уровней $E_i(r_{12}, \ldots)$ (в нашем случае не более n таких уровней). Таким образом, данная группа дает в спектральную плотность вклад

$$\sum_i \delta(E - E_i(r_{12} \ldots)).$$

Для введенных ранее по формуле (6,2) величин $\varphi_n(r_{12} \ldots)$ это дает (вне области $\underline{E}_g^0$, $\overline{E}_g^0$)

$$\varphi_n(r_{12} \ldots) = \sum_i \Phi(E_i(r_{12} \ldots)). \tag{6,25}$$

Так, например, если отдельный примесный атом приводит к появлению уровня E_0, то коэффициент $\alpha_1^{\mathrm{II}}\{\Phi\}$ в разложении $\varphi^{\mathrm{II}}(c)$ (6,3) будет

$$\alpha_1^{\mathrm{II}}\{\Phi\} = \varphi_1^{\mathrm{II}} = \Phi(E_0).$$

Для двух примесных центров на расстоянии r друг от друга возникают уровни $E_{1,2} = E_0 + \varepsilon_{1,2}(\mathbf{r})$. Поэтому

$$\varphi_2^{\mathrm{II}}(\mathbf{r}) = \Phi(E_0 - \varepsilon_1(\mathbf{r})) + \Phi(E_0 - \varepsilon_2(\mathbf{r})) \tag{6,26}$$

и

$$\varphi^{\mathrm{II}}(c) = c\Phi(E_0) + \frac{c^2}{2}\int w(\mathbf{r})\{\Phi(E_0 - \varepsilon_1) + \Phi(E_0 - \varepsilon_2) - 2\Phi_0(E_0)\}\, d\mathbf{r} + \ldots$$

Благодаря быстрому убыванию $\varepsilon(\mathbf{r})$ ($\varepsilon(\mathbf{r}) \sim \exp(-\alpha r)/r$) интегралы в (6,26) сходятся, и написанное разложение является весьма эффективным для любой достаточно гладкой функции $\Phi(z)$. Этому разложению отвечает формальное разложение спектральной плотности в области II:

$$\nu(E, c) = \\ = c\delta(E - E_0) + \frac{c^2}{2}\int w(\mathbf{r})\{\delta(E - E_0 - \varepsilon_1) + \delta(E - E_0 - \varepsilon_2) - 2\delta(E - E_0)\}\, d\mathbf{r} + \ldots \tag{6,27}$$

Такое разложение не имеет смысла в непосредственной близости от E_0, однако уже на небольших расстояниях $\varepsilon = E_0 - E$ от этой точки мы имеем

$$\nu(E_0 - \varepsilon, c) = \frac{c^2}{2}\psi(\varepsilon) + \ldots,$$

$$\psi(\varepsilon) = \frac{d}{d\varepsilon}(\Omega_1 + \Omega_2), \qquad \Omega_i(E) = \int\limits_{\varepsilon_i(\mathbf{r}) > \varepsilon} w(\mathbf{r})\, d\mathbf{r}. \tag{6,28}$$

Для малых ε, т. е. больших расстояний r, $w(\mathbf{r}) = 1$. Если взаимодействие сферически-симметрично (т. е. $\varepsilon_i = \varepsilon_i(r)$), то

$$\psi(\varepsilon) = -\frac{4\pi}{3}\frac{d}{d|\varepsilon|}(r_1^3 + r_2^3), \qquad \varepsilon_i(r_i) = \varepsilon. \tag{6,29}$$

В случае короткодействующего возмущения (в частности, точечного) $\varepsilon_i(r) \sim e^{-\alpha r}/r$, т. е. $r_i \sim -\alpha^{-1}\ln|\varepsilon|$, и, следовательно, при малых ε будет

$$\nu(E_0 - \varepsilon, c) = \frac{2\pi}{3}c^2\frac{\ln^2|\varepsilon|}{\alpha^3|\varepsilon|}, \tag{6,30}$$

т. е. результат, полученный ранее (4,33). Формула (6,30) имеет место лишь при достаточно малых ε, отвечающих бо́льшим расстояниям $\alpha r \gg 1$. С другой стороны, если ε становится порядка $\varepsilon_i(c^{-1/3})$, т. е. порядка сдвига уровня от соседнего центра на среднем расстоянии $\overline{r} \sim c^{-1/3}$, то все расстояния между примесями оказываются одного порядка и

«парные столкновения» уже не дают главного вклада в спектральную плотность. Поэтому в области $|\varepsilon| \lesssim \varepsilon\,(c^{-1/3})$ разложение (6,27) уже не имеет смысла и спектральная плотность в области концентрационного размытия уровня E_0 описывается полученными ранее формулами § 4. Это означает, что не только уровень E_0, но и каждый дискретный уровень, даже происходящий от «парного столкновения» двух центров $\varepsilon_1(\mathbf{r})$, имеет концентрационную ширину Δ ($\ln(1/\Delta) \sim \alpha c^{-1/3}$).

Учитывая дискретность значений $\mathbf{r}$, мы приходим, таким образом, к следующей структуре примесной зоны, возникшей от расщепления уровня E_0 ($\varepsilon = 0$). При $c \to 0$ точка $\varepsilon = 0$ отвечает уровням отдельных примесных центров и имеет «интенсивность» c. Точки $\varepsilon_{1,2}(\mathbf{r})$ представляют собой дискретные уровни «интенсивности» c^2 (т. е. дают в $\nu(\varepsilon, c)$ вклад $c^2\delta(\varepsilon - \varepsilon(\mathbf{r}))$; эти уровни имеют предельную точку сгущения $\varepsilon = 0$. В свою очередь каждый уровень $\varepsilon_{1,2}(\mathbf{r})$ является предельной точкой для уровней $\varepsilon(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, отвечающих «тройным столкновениям» примесей и имеющих «интенсивность» c^3 и т. д. (рис. 8, *а*). Однако, как мы видели, взаимодействие с дальними примесями (учет которых лежит вне рамок приближения (6,27)) приводит к концентрационному уширению каждого дискретного уровня и размывает такого рода «тонкую структуру» зоны. Очевидно, что тонкая структура расщепленных уровней сохраняется только в той области энергий, где расстояния между соседними дискретными «парными» уровнями $\delta\varepsilon \gg \Delta$ (Δ — концентрационная ширина уровня). Расстояние между соседними уровнями находится из условия

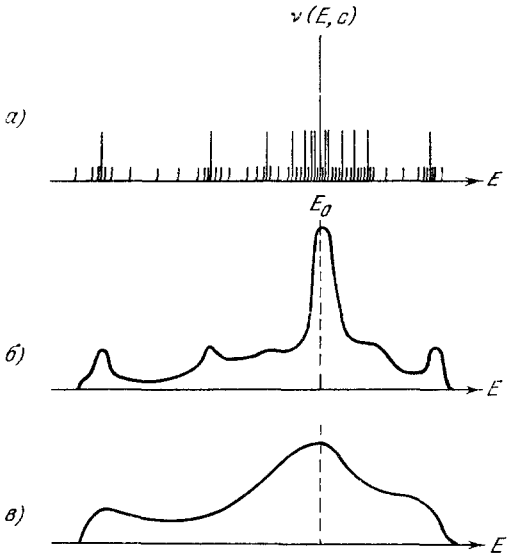


Рис. 8. Схематическое изменение структуры примесной зоны с концентрацией.

$$4\pi r^2 \frac{dr}{d\varepsilon}\,\delta\varepsilon \sim 1.$$

Поэтому тонкая структура зоны существует пока

$$\Delta 4\pi r^2 \frac{dr}{d\varepsilon} \ll 1.$$

При $\varepsilon \sim e^{-\alpha r}$ получаем условие разрешимости максимумов в форме

$$\varepsilon \gtrsim E_0 e^{-x} x, \qquad x = \alpha c^{-1/3} \gg 1. \tag{6,31}$$

При степенном убывании энергии локального возмущения $U(\mathbf{r})$ имеем $\varepsilon(r) \approx U(r) \sim U_1 r^{-k}$, $r(\varepsilon) \sim \left(\frac{U_1}{\varepsilon}\right)^{1/k}$; условие разрешимости максимумов имеет вид $\varepsilon > U_1 c^{2/3(k-3)}$.

По мере возрастания концентрации максимумы «заплывают» и тонкая структура зоны исчезает (см. рис. 8, *б* и *в*).

Все предыдущие количественные оценки и формулы относились к случаю сравнительно далеких «столкновений» примесных центров $r \gg 1$. Обсудим несколько детальнее ситуацию, связанную с малыми

расстояниями $r \sim 1$. Особенность малых расстояний связана с тем, что сильное влияние близкого соседства примесных центров может привести как к исчезновению части уровней, возникших от расщепления E_0, так и, наоборот, к появлению дискретных уровней в тех случаях, когда отдельный примесный атом не дает локального состояния. Последняя ситуация уже обсуждалась в § 5 в связи с вопросом об уровнях «флуктуационного» типа. Рассмотрим снова уравнение (4,9) для уровней при наличии двух центров на расстоянии r (по-прежнему, для определенности, мы предполагаем $U_0 < 0$ и рассматриваем уровни слева от $\underline{E}_g^0 = 0$):

$$1 - U_0 F_0(E) = \pm U_0 F(E, r). \tag{6,32}$$

При $|U_0| > U_{\text{кр}}$ и $r \gg 1$ существуют два вещественных корня этого уравнения. Один из этих корней при уменьшении r приближается к границе $\underline{E}_g^0 = 0$ и исчезает при $r < r_k$, где

$$|F(0, r_k)| = \frac{1}{U_{\text{кр}}} - \left|\frac{1}{U_0}\right|. \tag{6,33}$$

Написанное уравнение для r_k имеет всегда решение, поскольку $|F(0, 0)| = \frac{1}{U_{\text{кр}}}$, а $|F(0, \infty)| = 0$. Однако в силу дискретности возможных значений r полученное решение имеет смысл только, если $r_k > 1$.

При $|U_0| < U_{\text{кр}}$, наоборот, первый вещественный корень уравнения (6,32) появляется при $r < r_k'$, где

$$|F(0, r_k')| = \left|\frac{1}{U_0}\right| - \frac{1}{U_{\text{кр}}} \qquad (U_0 < 0). \tag{6,34}$$

Это уравнение (6,34) имеет решение, если $U_{\text{кр}}/2 < |U_0| < U_{\text{кр}}$; при $|U_0| < U_{\text{кр}}/2$ дискретный уровень появляется лишь для скопления трех или более примесных центров.

Из этих простейших замечаний вытекает ряд следствий качественного характера о структуре спектра. Если уравнение (6,33) и аналогичные уравнения для большого числа центров не имеют решения $r_k > 1$, то все уровни, возникшие от расщепления и сдвига E_0, остаются вне области I и, следовательно, примесная зона отделена от основной зоны. Поскольку влияние последующих добавочных центров на сдвиг уровней быстро уменьшается с увеличением их числа, то, вообще говоря, вопрос о существовании отщепленной примесной зоны практически решается путем анализа уровней с двумя-тремя примесными центрами. При $r_k > 1$ примесные уровни могут подойти к границе области (I) и в этом случае разрыва между зонами не существует.

При $|U_0| < U_{\text{кр}}$, как уже говорилось, примесные уровни возникают лишь от целой группы из двух или большего числа примесных центров. Качественно, к каждому из таких уровней E_1 применимы все соображения относительно их расщепления и размытия, высказанные ранее относительно уровня E_0. Отличие заключается в том, что отдельные удаленные примесные центры, обусловливающие сдвиги и расщепление «коллективного» уровня E_1, являются по отношению к этому уровню «посторонними» примесями, поэтому расщепление и размытие уровня определяется значительно более простыми формулами (4,26) (разумеется, ширина размытия имеет тот же порядок). Очевидно, что такие уровни могут также привести к появлению отщепленной примесной зоны; это, однако, значительно менее вероятно, поскольку минимальное скопление примесных центров, порождающее примесный уровень, определяется уровнем, расположенным близко от границы (только благодаря дискретности r этот уровень не подходит к самой границе). Поэтому наиболее вероятно, что влияние

более далеких соседей приведет к перекрытию этих зон. Если все же зона, порожденная таким коллективным уровнем, оказывается отщепленной, то ее интегральная спектральная плотность оказывается порядка более высокой степени концентрации (для «двухчастичного» уровня $\sim c^2$). Наконец, принципиально, как в случае $|U_0| < U_{кр}$, так и в случае $|U_0| > U_{кр}$ возможны, как следует из сказанного, случаи, когда несколько дискретных «двухчастичных» уровней образуют свои неперекрывающиеся зоны интегральной «интенсивности» c^2, наряду с главной зоной, содержащей уровень E_0 и имеющей интенсивность $\sim c$.

§ 7. НЕКОТОРЫЕ ДРУГИЕ МОДЕЛИ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУР

Обсудим в заключение вопрос о некоторых других приближениях и моделях неупорядоченных и аморфных структур, также возможных в рамках предположения о случайном хаотическом потенциале внешнего поля (или случайных параметрах в системе связанных осцилляторов).

Мы начнем с анализа физического смысла и роли приближений, использованных в принятой нами модели твердого раствора. Не останавливаясь на качественно несущественных деталях (например, на предположении об отсутствии взаимной «поляризации» примесных центров, т. е. предположении, что $U_j = U_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$), мы остановимся лишь на том обстоятельстве, что сама возможность представления гамильтониана $\hat{H}$ в форме (1) $\hat{H} = \hat{H}_0 + \sum \hat{U}_j$ на первый взгляд означает предположение, что замещение части атомов неупорядоченно расположенными примесными центрами не меняет геометрического расположения узлов решетки. В действительности, однако, дело обстоит не так плохо: в трехмерном кристалле, где флуктуации смещений ограничены, $\hat{H}_0$ может быть взято в соответствии с новым, усредненным параметром ячейки раствора, и речь должна идти лишь об учете местных флуктуационных искажений решетки вблизи примесных центров. Очевидно, что эти искажения могут быть включены в определение потенциала U_0; например, удобным способом является просто переопределение координатной сетки в соответствии с искаженными кристаллическими плоскостями. Очевидно, что подобное уточнение не приводит к качественным изменениям модели; в частности, это видно и из того, что размытие дискретной плотности $w(\mathbf{r}) = \sum \delta(\mathbf{r} - \mathbf{n})$ на больших расстояниях (т. е. замена $w(\mathbf{r})|_{r \to \infty}$ непрерывным распределением $w(\mathbf{r}) = 1$) не меняет результатов в наиболее чувствительной области — окрестности особых точек.

Следует отметить, что «затравочная» кристаллическая структура определяет лишь структуру спектра и расположение особых точек при $c \to 0$, а при $c \sim 1$ вообще не проявляется. Это видно хотя бы из того факта, что когда исходный гамильтониан изотропен (например, $\hat{H}_0 = -\Delta/2\mu = k^2/2\mu$), характер структуры и особенностей спектра является тем же. Поскольку, однако, все исследование достаточно полно проводится лишь для малых концентраций, или малых возмущений U_0, то интерес представляют и другие модели неупорядоченной, или аморфной, структуры, поддающиеся простому анализу.

В некотором отношении противоположной моделью апериодической (аморфной) структуры является система, которая в каждой малой области представляет собой почти кристалл, однако его параметры (величина и направление векторов решетки, распределение потенциала и т. д.) медленно меняется от точки к точке. По существу, такая модель допускает разную расшифровку:

а) «топологически» существует единая кристаллическая решетка, которая может быть выбрана в качестве основной (целочисленной) координатной сетки; эта сетка, однако, криволинейна и не изометрична, существенно изменяясь на больших расстояниях (рис. 9, *а*). В такой сетке могут существовать точечные дефекты (дырки, лишние атомы и т. д.), которые не нарушают топологической структуры сетки. Подобная система, в сущности, является деформированным кристаллом и не представляет собой особого интереса как модель аморфного тела.

б—в) Изменение кристаллической структуры от точки к точке происходит за счет нарушения «топологии» кристаллической (координатной)

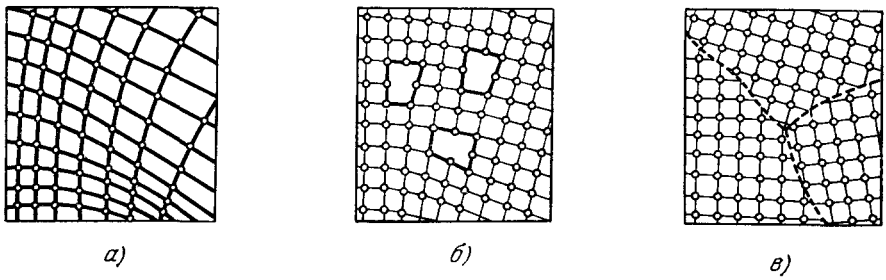


Рис. 9. Модели «медленного» изменения кристаллической структуры.

сетки. Такие нарушения могут осуществляться с помощью б) — одномерных дефектов типа дислокационных петель, или в) — двумерных, типа поверхностей разрыва между слегка отличающимися по ориентации и параметрам участками (см. рис. 9, *б* — *в*). Первый из этих двух типов наиболее близко качественно имитирует аморфную структуру; постепенный переход к общему случаю аморфной структуры получается за счет увеличения плотности и уменьшения диаметра дислокационных петель. Второй тип нарушений характерен для мелкодисперсного поликристалла с малой дезориентацией соседних кристаллитов. По мере уменьшения размеров таких «кристаллитов» различие между этими двумя случаями, естественно, стирается. Именно последние два случая, б) и в), представляют интерес в качестве модели «аморфизованной» структуры.

Малым параметром в этой модели является величина $1/\mathscr{L}$, где $\mathscr{L}$ — характерная длина, на которой происходит существенное изменение структуры. Поэтому в «нулевом» приближении по этому параметру во всех трех случаях (а) — (в) гамильтониан элементарного возбуждения может быть записан в виде

$$H = \varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r}), \quad \mathbf{p} = \mathbf{k} \qquad (\hbar = 1), \tag{7,1}$$

где $\varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ — периодический по $\mathbf{p}$ закон дисперсии квазичастицы в той кристаллической решетке, которая существует в окрестности точки $\mathbf{r}$. Зависимость от координаты $\mathbf{r}$ входит через векторы периодов решетки и другие параметры, характеризующие кристаллическую структуру в окрестности $\mathbf{r}$. Не останавливаясь на анализе многих интересных свойств такого рода частиц, мы сформулируем лишь некоторые необходимые для нас простейшие результаты, очевидные практически без вычислений.

При $p \gg 1/\mathscr{L}$, $\mathbf{p}$, $\mathbf{r}$ могут в нулевом приближении рассматриваться как *c*-числа. Поэтому возможные уровни энергии такой системы определяются областью значений функции $\varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ (рис. 10), а состояния —

классической механикой частицы с гамильтонианом (7,1):

$$\mathbf{v}=\dot{\mathbf{r}}=\frac{\partial\varepsilon}{\partial\mathbf{p}}, \quad \mathbf{p}=-\frac{\partial\varepsilon}{\partial\mathbf{r}}. \tag{7,2}$$

В первом (квазиклассическом) приближении волновые функции также определяются классическим видом $\varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ и порядок расположения некоммутирующих операторов $\mathbf{p}$ и $\mathbf{r}$ в сложной функции $\varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ не имеет значения. Так, например, в одномерном случае, где классические уравнения (7,2) легко интегрируются,

$$\begin{gathered}\varepsilon(p, x)=E=\text{const},\\ \frac{dx}{v(p, x)}=dt, \quad p=p(x, E),\end{gathered} \tag{7,3}$$

волновая функция в первом приближении есть, очевидно,

$$\psi=c(x)e^{iS},$$

$$c(x)=v^{-1/2}(p(x, E), x), \qquad S=\int p(x, E)\,dx \tag{7,4}$$

(S — действие). Это равенство вытекает из того, что в классически допустимой области вероятность $|\psi|^2$ есть

$$|\psi|^2 dx \sim dt,$$

откуда и следует (7,4). Например, если

$$\varepsilon(p, x)=A+B\cos ap; \quad A,\ B,\ a=A(x),\ B(x),\ a(x), \tag{7,5}$$

то $v(p, x)=a\sqrt{B^2-(E-A)^2}$, откуда

$$\begin{gathered}\psi\sim a^{-1/2}(x)\{B^2(x)-(E-A(x))^2\}^{-1/4}e^{iS(x)},\\ S=\int \arccos\left(\frac{E-A}{B}\right)\frac{dx}{a}.\end{gathered} \tag{7,6}$$

В соответствии с квазиклассическим характером движения, плотность уровней определяется объемом фазового пространства для данного интервала энергий (см., например, рис. 10). Поэтому если для данной кристаллической структуры (α) плотность есть $\nu_\alpha(E)$, то в усредненную спектральную плотность

$$\nu(E)=\overline{\nu_\alpha(E)}=\int \nu_\alpha(E)\,\varrho(\alpha)\,d\alpha=$$

$$=\lim_{V\to\infty}\frac{1}{V}\int_V \nu(E, \mathbf{r})\,d\mathbf{r}$$

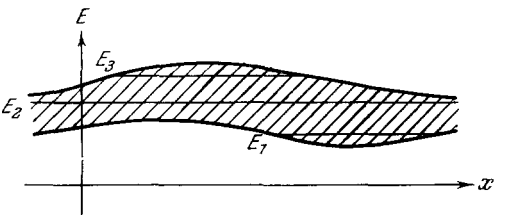


Рис. 10. Зона разрешенных значений энергии как функция одной из координат (при «медленном» изменении кристаллической структуры).

E_1, E_2 отвечают финитному движению.

$\nu_\alpha(E)$ входит с весом $\varrho(\alpha)$, равным относительному объему областей, занятых этой структурой. При усреднениях по объему (т. е. по α) первоначально разделенные энергетические зоны могут оставаться разделенными, а могут и перекрыться.

Как ясно из уравнения $\varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r})=E$, среди возможных классических движений могут существовать как финитные, так и инфинитные (см. рис. 10). Для финитных движений правила квантования в первом (квазиклассическом) приближении также не требуют уточнения смысла функции

$\varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ от некоммутирующих операторов (в общем случае это утверждение следует из того, что уровни энергии вещественны, а в условия коммутации $\hbar$ входит в чисто мнимой комбинации). Это квантование может оказаться существенным практически лишь вблизи состояний, отвечающих экстремумам энергии в зонах. При усреднениях вклад от этих уровней исчезающе мал всюду, за исключением окрестности истинной границы спектра. Поведение спектральной плотности у этой границы связано с финитными движениями у дна зоны на участке с наиболее глубоким расположением этой зоны. Определение вида $\nu(E)$ у этой границы требует конкретных предположений о распределении участков с данным кристаллическим порядком. Так, если E_g представляет собой указанную границу (т. е. дно наиболее глубоко опущенной зоны), а $V \sim \sim L^3$ — размеры участка со структурой, отвечающей такой зоне, то соответствующий уровень есть, как уже указывалось ранее,

$$E - E_g \sim \frac{1}{L^2}.$$

Поэтому если $p(V)$ есть вероятность того, что участок нужной структуры имеет объем V, то вблизи E_g по порядку величины по-прежнему будет

$$\nu(E) \sim p(\varkappa(E_g - E)^{-3/2}),$$

а при $p(V) \sim e^{-\gamma V}$

$$\nu(E) \sim \exp\{-\lambda(E_g - E)^{-3/2}\}, \quad \lambda = \varkappa\gamma.$$

Таким образом, вся сформулированная выше программа исследования классических движений, квазиклассических состояний и определения усредненной спектральной плотности в нулевом и, частично, первом приближении по $1/\mathscr{L}$ может быть выполнена, если конкретизовать задание структур (α) и принять определенные предположения о распределении этих структур (т. е. вероятностей $\varrho(\alpha)$).

До сих пор мы говорили лишь о следствиях, вытекающих из одного только «классического» задания гамильтониана $\varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r})$, связанного с локальной структурой и не требующего расшифровки микроскопической картины изменения этой структуры (варианты а), б) и в)), а также знания генезиса этого локального закона дисперсии. И то, и другое необходимо для уточнения смысла оператора $\varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ в неквазиклассическом приближении и для определения поправок к нему. Такое уточнение необходимо для определения рассеяния и затухания волн, отвечающих квазиклассическому движению, и весьма важно, если интересоваться не только термодинамическими, но и кинетическими задачами. Разумеется, по отношению к рассеянию и затуханию варианты а), б) и в) представляют кардинальное различие: вариант а), описывающий деформированный кристалл, соответствует «адиабатическому» (по отношению к малому параметру $1/\mathscr{L}$) изменению характеристик периодического поля и приводит к экспоненциально малому затуханию. Затухание в наиболее интересных моделях б) и в) имеет степенной порядок и требует отдельного рассмотрения.

Особым и, по-видимому, одним из наиболее интересных случаев является тот, когда в нулевом приближении кристаллическая структура в различных точках отличается лишь ориентацией, а повороты реализуются с помощью тех одномерных и двумерных нарушений, о которых шла речь выше. Поскольку спектральная плотность не может зависеть от ориентации кристалла, то в нулевом приближении $\nu(E, \mathbf{r})$ не зависит от $\mathbf{r}$ и совпадает со спектральной плотностью идеального кристалла $\nu_0(E)$. Поэтому в этом случае отличие $\nu(E)$ от $\nu_0(E)$ целиком опреде-

ляется именно отличием гамильтониана $\hat{H}$ от квазиклассического гамильтониана ε (p, r).

Все содержание этого раздела является крайне схематическим и имеет целью главным образом разъяснить ситуацию, связанную с применением подобной модели аморфного тела, а отнюдь не построить детальную теорию такой модели. Поэтому в настоящей статье мы ограничимся сказанным и воздержимся от дальнейшего анализа как этой, так и других возможных моделей.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. И. М. Лифщиц, ЖЭТФ **12**, 117 (1942).
2. И. М. Лифшиц, ЖЭТФ **12**, 137 (1942).
3. И. М. Лифшиц, ЖЭТФ **12**, 156 (1942).
4. И. М. Лифшиц, ЖЭТФ **17**, 1017 (1947).
5. И. М. Лифшиц, ЖЭТФ **17**, 1076 (1947).
6. И. М. Лифшиц, ЖЭТФ **18**, 293 (1948).
7. И. М. Лифшиц, УМН **7**, 170 (1952).
8. И. М. Лифшиц, Г. И. Степанова, ЖЭТФ **30**, № 5 (1956).
9. И. М. Лифшиц, Г. Я. Степанова, ЖЭТФ **31**, № 1 (1956).
10. И. М. Лифшиц, Nuovo cimento, Suppl. al vol. 3, Ser. X 716 (1956).
11. И. М. Лифшиц, ЖЭТФ **44**, № 5 (1963).
12. F. J. Dyson, Phys. Rev. **92**, 133 (1953).
13. E. W. Montroll and R. B. Potts, Phys. Rev. **100**, 525 (1955).
14. A. A. Maradudin, T. Mazur, E. W. Montroll and G. H. Weiss, Rev. Mod. Phys. **30**, 175 (1958).
15. C. Domb, A. A. Maradudin, E. W. Montroll and G. H. Weiss, Phys. Rev. **115**, 18 (1959).
16. C. Domb, A. A. Maradudin, E. W. Montroll and G. H. Weiss, Phys. Rev. **115**, 24 (1959).
17. E. H. Kerner, Proc. Phys. Soc. **69**, 234 (1956).
18. M. Lax and J. C. Phillips, Phys. Rev. **110**, 41 (1958).
19. H. L. Frisch and S. P. Lloyd, Phys. Rev. **120**, 1175 (1960).
20. J. S. Langer, J. Math. Phys. **2**, 584 (1961).
21. J. S. Faulkner and J. Korringa, Phys. Rev. **122**, 390 (1961).
22. S. F. Edwards, Phil. Mag. **6**, 617 (1961).
23. Takeno, Prog. Theor. Phys. **28** (4), 631 (1962).
24. Takeno, Prog. Theor. Phys. **29** (2), 191 (1962).
25. Dawber, Elliot, Proc. Roy. Soc. **273**, 222 (1963).