

О.М. Возняк

Врахування впливу спіно-орбітальної взаємодії на енергетичний спектр ідеальних кристалів та неупорядкованих твердих тіл у методі сильного зв'язку

(ОГЛЯД)

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, кафедра фізики твердого тіла,
буль. Галицька 201, Івано-Франківськ, 76008, Україна*

У рамках єдиного підходу, що базується на застосуванні двочасових температурних функцій Гріна, розглянуто методику врахування впливу спіно-орбітальної взаємодії на енергетичний спектр ідеальних кристалів та неупорядкованих твердих тіл у моделі сильного зв'язку. Для ідеального кристала знайдено вирази для матричних елементів оператора спіно-орбітальної взаємодії на базисі атомних хвильових функцій s-типу (s-модель) та атомних хвильових функцій s і p-типу (sp³-модель). Для неупорядкованого твердого тіла з безладом зміщень на базисі атомних хвильових функцій s-типу, у наближенні, квадратичному за зміщеннями від вузлів ідеальної кристалічної ґратки, одержано рівняння для спектру. Розв'язки цього рівняння знайдено для безладу, що базується на лінійному ланцюжку атомів та простій кубічній ґратці.

Ключові слова: енергетичний спектр, спіно-орбітальна взаємодія, безлад зміщень.

Стаття постуила до редакції 12.03.2005; прийнята до друку 27.05.2005.

ЗМІСТ

Вступ	351
I. Спіно-орбітальна взаємодія в ідеальних кристалах	352
1.1. Оператор спіно-орбітальної взаємодії у представленні вторинного квантування (s- модель)	352
1.2. Оператор спіно-орбітальної взаємодії у представленні вторинного квантування (s-p ³ -модель)	353
1.3. Рівняння для функції Гріна і його розв'язок	354
II. Спіно-орбітальна взаємодія у неупорядкованих твердих тілах із безладом зміщень	356
2.1. Оператор спіно-орбітальної взаємодії неупорядкованого твердого тіла	356
2.2. Рівняння для функції Гріна і його розв'язок	357
2.3. Розрахунки для одновимірної ґратки з безладом зміщень	358
2.4. Розрахунки для простої кубічної ґратки з безладом зміщень	359
Висновки	360
Література	360

Вступ

У багатьох задачах квантової теорії твердих тіл виникає необхідність врахування впливу спіно-орбітальної взаємодії, оператор якої має вигляд [1]

$$\hat{H}_{s-o} = \frac{\hbar}{(2mc)^2} \left(\vec{\nabla}V(\vec{r}), \left[\hat{\vec{\sigma}}, \hat{p} \right] \right), \quad (1)$$

де $V(\vec{r})$ — потенціал, в полі якого рухається електрон, $\vec{\nabla}V(\vec{r})$ — його градієнт, \hat{p} — оператор імпульсу електрона, $\hat{\vec{\sigma}}$ — Паулі-оператор спіна електрона. Величина енергії спіно-орбітальної взаємодії залежить як від імпульсу електрона, так і від швидкості зміни потенціалу. У випадку

електронів твердого тіла, $V(\vec{r})$ – кристалічний потенціал, як суперпозиція атомних потенціалів, є швидкозмінним в області атомної щільності і повільнозмінним у міжвузловому просторі [2-3].

Одноелектронна теорія спіно-орбітальної взаємодії для електронів твердих тіл добре розвинена, але з переважаючим ухилом до математичних побудов у рамках того чи іншого методу розрахунку зонної структури. Найстрогіше спіно-орбітальна взаємодія враховується у методі ортогоналізованих плоских хвиль (ОПВ) [4]. В цьому методі виявилось, що в матричних елементах оператора спіно-орбітальної взаємодії між ОПВ-хвильовими функціями домінують вклади від ОПВ-функцій атомних щільностей, тобто тих областей кристала, де кристалічний потенціал є швидкозмінним.

Разом з тим, найпоширенішим, зокрема, для розрахунків зонної структури напівпровідників, є врахування спіно-орбітальної взаємодії в околі екстремумів зон, що переважно базується на так званому $k-p$ - методі розрахунку зонної структури [5]. В такому підході спіно-орбітальну взаємодію враховують за теорією збурень, вважаючи вклад в енергію від останньої малим.

На практиці величину вкладу від спіно-орбітальної взаємодії, виходячи з перших принципів, розрахувати складно, і тому використання експериментально визначеної константи взаємодії дає кращі результати. Такий напівемпіричний підхід доцільний при вивченні спіно-орбітальної взаємодії в так званих наноструктурах, оскільки потенціал взаємодії в квантових ямах, квантових точках та нанокристалах відомий недостатньо [6-11]. Подібні схеми використовуються і для неупорядкованих систем [12-14].

Дана робота присвячена розгляду методики врахування спіно-орбітальної взаємодії при розрахунках зонної структури в рамках методу сильного зв'язку, відомого у квантовій хімії як метод лінійної комбінації атомних орбіталей (ЛКАО). Оскільки базисними функціями для такого підходу є одноелектронні атомні функції, то це наближає його до методики, що використовується у методі ОПВ.

У першій частині роботи розглядається методика врахування спіно-орбітальної взаємодії при розрахунках зонної структури ідеальних кристалів, а друга частина присвячена розгляду спіно-орбітальної взаємодії у неупорядкованих твердих тілах. Адекватним апаратом для дослідження неупорядкованих систем є апарат функцій Гріна. У цій роботі він застосований для дослідження спіно-орбітальної взаємодії в ідеальних кристалах, що в даному випадку не дає відчутних переваг, а також у неупорядкованих твердих тілах із безладом зміщень. В останньому випадку застосування методики двочасових температурних функцій Гріна дає змогу одержати результати, які складно, або і неможливо, одержати іншими методами. Метод функцій Гріна дає змогу розглянути обидві задачі у рамках єдиного підходу, а матрична форма представлення рівнянь

для функцій Гріна дає змогу ці задачі раціоналізувати.

I. Спіно-орбітальна взаємодія в ідеальних кристалах

1.1. Оператор спіно - орбітальної взаємодії у представленні вторинного квантування (s-модель)

Враховуючи спіно-орбітальну взаємодію, гамільтоніан кристала можна записати

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{s-o}, \quad (2)$$

$$\text{де } \hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\vec{r}),$$

$$V(\vec{r}) = \sum_i V(\vec{r} - \vec{R}_i), \quad \hat{H}_{s-o} = \frac{\hbar}{4m^2c^2} (\hat{\sigma} \cdot [\vec{\nabla} V, \hat{p}]).$$

Представлення вторинного квантування побудуємо на атомних хвильових функціях, центрованих на вузлах ґратки, причому вважатимемо, що кожному вузлові відповідає лише одна атомна хвильова функція, зокрема, атомна хвильова функція s-стану. Оскільки спіно-орбітальна взаємодія визначається спіном електрона у відповідному стані, то його хвильова функція залежатиме не лише від неперервних змінних $(\vec{r} \text{ чи } \vec{p})$, але і від дискретної (α) , яка вказує на значення проекції спіна на вісь z . Тому, зважаючи на слабкість спіно-орбітальної взаємодії, базисними функціями представлення вторинного квантування будуть функції

$$\Psi(\vec{r}, \alpha) = \psi(\vec{r} - \vec{R}_i) \chi_{i,\alpha}, \quad (3)$$

де $\psi(\vec{r} - \vec{R}_i)$ – атомна хвильова функція, центрована на i -му вузлі, $\chi_{i,\alpha}$ – спінова хвильова функція, $\alpha = 1, 2$ – відповідає орієнтації спіна вздовж виділеної осі Oz при $\alpha = 1$ і проти неї при $\alpha = 2$.

У представленні вторинного квантування гамільтоніан набуває вигляду

$$\hat{H} = \sum_{i,j} \sum_{\alpha} H_{ij}^{(0)} a_{i,\alpha}^+ a_{j,\alpha} + \sum_{i,j} \sum_{\alpha,\alpha'} (\bar{T}_{ij}, \bar{\sigma}_{\alpha\alpha'}) a_{i,\alpha}^+ a_{j,\alpha'}, \quad (4)$$

$$\text{де } H_{ij}^{(0)} = \int \psi^*(\vec{r} - \vec{R}_i) \hat{H}_0 \psi(\vec{r} - \vec{R}_j) d\vec{r},$$

$$\bar{T}_{ij} = \frac{\hbar}{4m^2c^2} \int \psi^*(\vec{r} - \vec{R}_i) [\vec{\nabla} V(\vec{r}), \hat{p}] \psi(\vec{r} - \vec{R}_j) d\vec{r},$$

$$\bar{\sigma}_{\alpha\alpha'} = \langle \chi_{\alpha} | \hat{\sigma} | \chi_{\alpha'} \rangle,$$

$$\chi_1 = |\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi_2 = |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Оскільки вклад від сусідніх атомів у матричний елемент оператора спіно-орбітальної взаємодії, який містить градієнт потенціалу, є малим, то, як і роблять переважно в таких розрахунках, обмежимося лише одновузловими вкладами, тобто вкладами матричних елементів, для яких $i = j$. Тоді

$$\hat{H}_{s-o} = \sum_i \sum_{\alpha, \alpha'} (\bar{T}_{ii}, \bar{\sigma}_{\alpha\alpha'}) a_{i,\alpha}^+ a_{i,\alpha'}, \quad (5)$$

$$\text{де } \bar{T}_{ii} = \frac{\hbar}{4m^2 c^2} \int \psi^* (\bar{r} - \bar{R}_i) \left[\nabla V(\bar{r}), \hat{p} \right] \psi (\bar{r} - \bar{R}_i) d\bar{r}.$$

В цьому випадку у вираз для \hat{H}_{s-o} можна ввести оператор спіна електрона, який знаходиться на вузлі i – \hat{S}_i . Розглянемо для цього скалярний добуток $(\bar{T}_{ii}, \bar{\sigma}_{\alpha\alpha'})$, враховуючи, що

$$\begin{aligned} \bar{T} &= T_x \bar{i} + T_y \bar{j} + T_z \bar{k}, \quad \hat{\sigma} = \hat{\sigma}_x \bar{i} + \hat{\sigma}_y \bar{j} + \hat{\sigma}_z \bar{k}, \\ \hat{\sigma}_x &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Тоді, якщо $\alpha = \alpha' = 1 \equiv \uparrow$, то

$$(\bar{T}_{ii}, \bar{\sigma}_{11}) = T_{ii}^x \sigma_{11}^x + T_{ii}^y \sigma_{11}^y + T_{ii}^z \sigma_{11}^z = T_{ii}^z.$$

Якщо $\alpha = \alpha' = 2 \equiv \downarrow$, то

$$(\bar{T}_{ii}, \bar{\sigma}_{22}) = T_{ii}^x \sigma_{22}^x + T_{ii}^y \sigma_{22}^y + T_{ii}^z \sigma_{22}^z = -T_{ii}^z.$$

Якщо $\alpha = 1 \equiv \uparrow$, $\alpha' = 2 \equiv \downarrow$, то

$$(\bar{T}_{ii}, \bar{\sigma}_{12}) = T_{ii}^x \sigma_{12}^x + T_{ii}^y \sigma_{12}^y + T_{ii}^z \sigma_{12}^z = T_{ii}^x - iT_{ii}^y.$$

Якщо $\alpha = 2 \equiv \downarrow$, $\alpha' = 1 \equiv \uparrow$, то

$$(\bar{T}_{ii}, \bar{\sigma}_{21}) = T_{ii}^x \sigma_{21}^x + T_{ii}^y \sigma_{21}^y + T_{ii}^z \sigma_{21}^z = T_{ii}^x + iT_{ii}^y.$$

Тоді

$$\begin{aligned} &\sum_{\alpha, \alpha'} (\bar{T}_{ii}, \bar{\sigma}_{\alpha\alpha'}) a_{i,\alpha}^+ a_{i,\alpha'} = \\ &= (\bar{T}_{ii}, \bar{\sigma}_{11}) a_{i,1}^+ a_{i,1} + (\bar{T}_{ii}, \bar{\sigma}_{22}) a_{i,2}^+ a_{i,2} + \\ &+ (\bar{T}_{ii}, \bar{\sigma}_{12}) a_{i,1}^+ a_{i,2} + (\bar{T}_{ii}, \bar{\sigma}_{21}) a_{i,2}^+ a_{i,1} = \\ &= T_{ii}^z a_{i,1}^+ a_{i,1} - T_{ii}^z a_{i,2}^+ a_{i,2} + (T_{ii}^x - iT_{ii}^y) a_{i,1}^+ a_{i,2} + \\ &+ (T_{ii}^x + iT_{ii}^y) a_{i,2}^+ a_{i,1} = \\ &= T_{ii}^z (a_{i,1}^+ a_{i,2} - a_{i,2}^+ a_{i,1}) + T_{ii}^x (a_{i,1}^+ a_{i,2} + a_{i,2}^+ a_{i,1}) - \\ &- iT_{ii}^y (a_{i,1}^+ a_{i,2} - a_{i,2}^+ a_{i,1}). \end{aligned}$$

Якщо ввести оператори

$$\hat{S}_i^+ = a_{i,1}^+ a_{i,2}, \quad \hat{S}_i^- = a_{i,2}^+ a_{i,1},$$

$$\hat{S}_i^z = \frac{1}{2} (a_{i,1}^+ a_{i,1} - a_{i,2}^+ a_{i,2}),$$

які пов'язані з операторами \hat{S}_i^x , \hat{S}_i^y і \hat{S}_i^z співвідношенням

$$\hat{S}_i^{\pm} = \hat{S}_i^x \pm i \hat{S}_i^y, \quad \hat{S}_i^z = \hat{S}_i^z,$$

то

$$\begin{aligned} &\sum_{\alpha, \alpha'} (\bar{T}_{ii}, \bar{\sigma}_{\alpha\alpha'}) a_{i,\alpha}^+ a_{i,\alpha'} = \\ &= T_{ii}^x (\hat{S}_i^+ + \hat{S}_i^-) - iT_{ii}^y (\hat{S}_i^+ - \hat{S}_i^-) + 2T_{ii}^z \hat{S}_i^z = 2(\bar{T}_{ii}, \hat{S}_i), \end{aligned}$$

а оператор спін-орбітальної взаємодії буде рівним

$$\hat{H}_{s-o} = 2 \sum_i (\bar{T}_{ii}, \hat{S}_i). \quad (6)$$

Оскільки базисними функціями ми вибрали атомні хвильові функції s-стану, які є сферично-

симетричними, то при врахуванні лише власного атомного потенціалу T_{ii} будуть рівними нулю, що є відомим результатом, оскільки для s-станів розщеплення відсутнє.

1.2. Оператор спін-орбітальної взаємодії у представленні вторинного квантування (s-p³-модель)

Тепер розглянемо випадок, коли базисними функціями є не одна атомна функція кожного вузла, а декілька атомних функцій, центрованих на одному і тому ж вузлі, зокрема, крім атомної функції s-стану ще три атомні хвильові функції p-стану: p_x , p_y , p_z . Тоді, якщо атомні хвильові функції даного вузла пронумерувати з допомогою індекса v , то гамільтоніан спін-орбітальної взаємодії в представленні вторинного квантування набуває вигляду:

$$\hat{H}_{s-o} = \sum_{i,j} \sum_{v,v'} \sum_{\alpha,\alpha'} (\bar{T}_{ij}^{vv'}, \bar{\sigma}_{\alpha\alpha'}) \cdot (a_{i,\alpha}^v)^+ \cdot a_{j,\alpha'}^{v'}, \quad (7)$$

де

$$\begin{aligned} \bar{T}_{ij}^{vv'} &= \frac{\hbar}{4m^2 c^2} \int d\bar{r} \cdot (\psi^v (\bar{r} - \bar{R}_i))^* \cdot [\bar{\nabla} V(\bar{r}), \hat{p}] \psi^{v'} (\bar{r} - \bar{R}_j), \\ \bar{\sigma}_{\alpha\alpha'} &= \langle \chi_\alpha | \hat{\sigma} | \chi_{\alpha'} \rangle. \end{aligned}$$

При врахуванні лише одновузлових доданків маємо

$$\hat{H}_{s-o} = \sum_i \sum_{v,v'} \sum_{\alpha,\alpha'} (\bar{T}_{ii}^{vv'}, \bar{\sigma}_{\alpha\alpha'}) \cdot (a_{i,\alpha}^v)^+ \cdot a_{i,\alpha'}^{v'}. \quad (8)$$

Оскільки на кожному вузлі існує чотири різних стани, то \hat{H}_{s-o} виражатиметься лише через оператори породження і знищення. Тоді

$$\begin{aligned} \hat{H}_{s-o} &= \sum_i \sum_{v,v'} \sum_{\alpha,\alpha'} (\bar{T}_{ii}^{vv'}, \bar{\sigma}_{\alpha\alpha'}) \cdot (a_{i,\alpha}^v)^+ \cdot a_{i,\alpha'}^{v'} = \\ &= \sum_i \sum_{vv'} \{ T_{ii}^{z,vv'} \left((a_{i1}^v)^+ \cdot a_{i1}^{v'} - (a_{i2}^v)^+ \cdot a_{i2}^{v'} \right) + \\ &+ T_{ii}^{vv'} \cdot (a_{i1}^v)^+ \cdot a_{i2}^{v'} + (T_{ii}^{vv'})^* \cdot (a_{i2}^v)^+ \cdot a_{i1}^{v'} \}. \end{aligned} \quad (9)$$

де $T_{ii}^{vv'} = T_{ii}^{x,vv'} - iT_{ii}^{y,vv'}$, $a(T_{ii}^{vv'})^*$ – комплексно спряжена до $T_{ii}^{vv'}$.

У виразі (10) лише деякі матричні елементи відмінні від нуля. Зокрема, якщо різні базисні функції, центровані на одному вузлі, пронумерувати так:

$$\psi^1 = |s\rangle = \frac{1}{4\pi} f(x), \quad \psi^2 = |p_x\rangle = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} x f(x), \quad (10)$$

$$\psi^3 = |p_y\rangle = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} y f(x), \quad \psi^4 = |p_z\rangle = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} z f(x)$$

і врахувати у $\bar{T}_{ii}^{vv'}$ лише атомну частину потенціалу, який є центрально симетричним, то

$$\begin{aligned} \bar{T}_{ii}^{vv'} &= \frac{\hbar}{4m^2 c^2} \int d\bar{r} (\psi^v (\bar{r}))^* [\bar{\nabla} V(\bar{r}), \hat{p}] \psi^{v'} (\bar{r}) = \\ &= A \int d\bar{r} (\psi^v (\bar{r}))^* \frac{1}{r} \frac{dV}{d\bar{r}} [\bar{r}, \bar{\nabla}] \psi^{v'} (\bar{r}), \end{aligned} \quad (11)$$

де $A = -\frac{\hbar^2}{4m^2c^2}$. Тоді із проєкцій вектора $\bar{T}_{ii}^{vv'}$ на вісь Oz :

$$\begin{aligned} T_{ii}^{z,vv'} &= A \int (\psi^v)^* \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} [\bar{r}, \nabla \psi^{v'}]_z d\bar{r} = \\ &= A \int (\psi^v)^* \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \left\{ x \frac{d\psi^{v'}}{dy} - y \frac{d\psi^{v'}}{dx} \right\} d\bar{r} \end{aligned} \quad (12)$$

відмінними від нуля будуть лише матричні елементи $T_{ii}^{z,23}$ і $T_{ii}^{z,32}$.

$$T_{ii}^{z,23} = A \int x f(x) \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \left\{ x \frac{\partial}{\partial y} (yf(r)) - y \frac{\partial}{\partial x} (yf(r)) \right\} d\bar{r} = i \frac{\Delta}{3},$$

$$T_{ii}^{z,32} = A \int y f(r) \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \left\{ x \frac{\partial}{\partial y} (xf(r)) - y \frac{\partial}{\partial x} (xf(r)) \right\} d\bar{r} = -i \frac{\Delta}{3},$$

де Δ – величина спін-орбітального розщеплення між станами $p_{3/2}$ і $p_{1/2}$.

З останніх двох виразів видно, що $T_{ii}^{z,23} = -T_{ii}^{z,32}$. Ця властивість антисиметричності справедлива і для всіх інших складових матричних елементів \bar{T}_{ii} , тому достатньо розглядати лише один із спряжених матричних елементів.

Із проєкцій матричних елементів $\bar{T}_{ii}^{vv'}$ на вісь x

$$\begin{aligned} T_{ii}^{x,vv'} &= A \int \psi^{v*} [\bar{\nabla} V, \bar{\nabla}]_x \psi^{v'} d\bar{r} = \\ &= A \int \psi^{v*} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \left\{ y \frac{\partial \psi^{v'}}{\partial z} - z \frac{\partial \psi^{v'}}{\partial y} \right\} d\bar{r} \end{aligned}$$

відмінними від нуля будуть лише матричні елементи $T_{ii}^{x,34}$ і $T_{ii}^{x,43}$:

$$T_{ii}^{x,34} = A \int y f(r) \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \left\{ y \frac{\partial (zf(r))}{\partial z} - z \frac{\partial (zf(r))}{\partial y} \right\} d\bar{r} = i \frac{\Delta}{3} = -T_{ii}^{x,43}$$

а із проєкцій матричних елементів $\bar{T}_{ii}^{vv'}$ на вісь y відмінними від нуля будуть лише матричні елементи $T_{ii}^{y,24}$ і $T_{ii}^{y,42}$:

$$\begin{aligned} T_{ii}^{y,24} &= A \int x f(r) \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \left\{ z \frac{\partial (zf(r))}{\partial x} - x \frac{\partial (zf(r))}{\partial z} \right\} d\bar{r} = \\ &= -i \frac{\Delta}{3} = -T_{ii}^{y,42}. \end{aligned}$$

1.3. Рівняння для функції Гріна і його розв'язок

Для знаходження енергетичного спектра використаємо функцію Гріна

$$G_{ij,\alpha\alpha'}^{vv'}(E) = \langle \langle a_{i,\alpha}^v | (a_{j,\alpha'}^{v'})^+ \rangle \rangle,$$

рівняння для якої в енергетичному представленні має вигляд

$$\begin{aligned} E \langle \langle a_{i,\alpha}^v | (a_{j,\alpha'}^{v'})^+ \rangle \rangle_E &= \\ &= \langle \langle a_{i,\alpha}^v, (a_{j,\alpha'}^{v'})^+ \rangle \rangle + \langle \langle [a_{i,\alpha}^v, \hat{H}] | (a_{j,\alpha'}^{v'})^+ \rangle \rangle_E. \end{aligned} \quad (13)$$

Враховувавши, що $\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}_{s-o}$ та розрахувавши комутатор $[a_{i,\alpha}^v, (a_{j,\alpha'}^{v'})^+]$, знайдемо, що рівняння для функції Гріна буде

$$\begin{aligned} E \langle \langle a_{i,\alpha}^v | (a_{j,\alpha'}^{v'})^+ \rangle \rangle_E &= \delta_{i,j} \delta_{v,v'} \delta_{\alpha,\alpha'} + \\ &+ \langle \langle [a_{i,\alpha}^v, \hat{H}^{(0)}] | (a_{j,\alpha'}^{v'})^+ \rangle \rangle + \\ &+ \langle \langle [a_{i,\alpha}^v, \hat{H}_{s-o}] | (a_{j,\alpha'}^{v'})^+ \rangle \rangle. \end{aligned} \quad (14)$$

Розрахувавши комутатори $[a_{i,\alpha}^v, \hat{H}^{(0)}]$ і $[a_{i,\alpha}^v, \hat{H}_{s-o}]$, прийдемо до такого рівняння для функцій Гріна:

$$\begin{aligned} E \langle \langle a_{i,\alpha}^v | (a_{j,\alpha'}^{v'})^+ \rangle \rangle &= \delta_{i,j} \delta_{v,v'} \delta_{\alpha,\alpha'} + \\ &+ \sum_n \sum_\mu H_{in}^{(0)v\mu} \langle \langle a_{n,\alpha}^\mu | (a_{j,\alpha'}^{v'})^+ \rangle \rangle + \\ &+ \sum_\mu \sum_\gamma (\bar{T}_{ii}^{v\mu}, \bar{\sigma}^{\alpha\gamma}) \langle \langle a_{i,\gamma}^\mu | (a_{j,\alpha'}^{v'})^+ \rangle \rangle. \end{aligned} \quad (15)$$

Якщо ж записати скалярний добуток через проєкції, то

$$\begin{aligned} E G_{ij,\alpha\alpha'}^{vv'} &= \delta_{ij} \delta_{vv'} \delta_{\alpha\alpha'} + \sum_n \sum_\mu H_{in}^{(0)v\mu} G_{nj,\alpha\alpha'}^{\mu v'} + \\ &= \sum_{\mu,\gamma} \sum_\beta (T_{ii}^{v\mu})_\beta \sigma_\beta^{\alpha,\gamma} G_{ij,\gamma\alpha'}^{\mu v'}. \end{aligned} \quad (16)$$

Розгорнувши останній доданок справа за γ та β і врахувавши, що $\bar{T}_{ii}^{v\mu} = \bar{T}^{v\mu}$ є однаковим для всіх вузлів, одержимо

$$\begin{aligned} \sum_\mu \sum_\gamma \sum_\beta T_{ii}^{v\mu} \sigma_\beta^{\alpha,\gamma} G_{ij,\gamma\alpha'}^{\mu v'} &= \\ &= \sum_\mu \{ (T_x^{v\mu} \sigma_x^{\alpha 1} + T_y^{v\mu} \sigma_y^{\alpha 1} + T_z^{v\mu} \sigma_z^{\alpha 1}) G_{ij,1\alpha'}^{\mu v'} + \\ &+ (T_x^{v\mu} \sigma_x^{\alpha 2} + T_y^{v\mu} \sigma_y^{\alpha 2} + T_z^{v\mu} \sigma_z^{\alpha 2}) G_{ij,2\alpha'}^{\mu v'} \}. \end{aligned}$$

Оскільки

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},$$

то при $\alpha = 1$ цей вираз набуває вигляду

$$\begin{aligned} \sum_\mu \sum_\gamma \sum_\beta T_{ii}^{v\mu} \sigma_\beta^{1\gamma} G_{ij,\gamma\alpha'}^{\mu v'} &= \\ &= \sum_\mu \{ T_z^{v\mu} G_{ij,1\alpha'}^{\mu v'} + (T_x^{v\mu} - iT_y^{v\mu}) G_{ij,2\alpha'}^{\mu v'} \}, \end{aligned}$$

а при $\alpha = 2$, відповідно,

$$\sum_\mu \sum_\gamma \sum_\beta T_{ii}^{v\mu} \sigma_\beta^{2\gamma} G_{ij,\gamma\alpha'}^{\mu v'} = \sum_\mu \{ (T_x^{v\mu} + iT_y^{v\mu}) G_{ij,1\alpha'}^{\mu v'} - T_z^{v\mu} G_{ij,2\alpha'}^{\mu v'} \}.$$

Рівняння для функцій Гріна буде різним для різних α і відмінність в цих рівняннях пов'язана зі спін-орбітальною взаємодією. У зв'язку з цим зручніше використовувати матричну форму рівнянь для функцій Гріна. Для цього для кожних двох вузлових індексів i та j запишемо всі величини у вигляді матриць за індексами v і v' та α і α' . Тоді матриця функцій Гріна за спіновими індексами $(\alpha$ і $\alpha')$ розгортається у матрицю 2×2 , тобто

$$\hat{G} = \begin{pmatrix} G_{ij,11}^{v\mu} & G_{ij,12}^{v\mu} \\ G_{ij,21}^{v\mu} & G_{ij,22}^{v\mu} \end{pmatrix}.$$

Розгорнемо також матрицю функцій Гріна за індексами v і v' , які нумерують атомні орбіталі кожного вузла, причому, для кожної пари індексів v

і v' матриця функцій Гріна буде матрицею 2×2 . Тому матриця функцій Гріна є блочною, кожен блок нумеруватиметься індексами v і v' , а елементи матриці в кожному блоці нумеруватимуться спіновими індексами α і α' . Позначимо цю матрицю двома символами оператора $\hat{G}_{i,j}$.

Такою ж блочною буде і матриця, матричних елементів оператора спин-орбітальної взаємодії. Кожен її блок визначається як

$$\hat{T}^{v\mu} = \begin{vmatrix} T_z^{v\mu} & T^{v\mu} \\ (T^{v\mu})^* & -T_z^{v\mu} \end{vmatrix},$$

де $T^{v\mu} = T_x^{v\mu} - iT_y^{v\mu}$.

Блоки цієї матриці, як і блоки матриці функцій Гріна, нумерують індекси v і μ . Тому її, як і попередню, позначимо \hat{T} . Елементи цієї матриці не залежать від номера вузла. Тобто, матриця \hat{T} однакова для функцій Гріна усіх вузлів кристала, тобто для всіх функцій Гріна з різними індексами i та j . Третій доданок у правій частині рівняння для функцій Гріна в матричному вигляді є таким $-\hat{T}\hat{G}_{ij}$. Перевірку цього можна здійснити безпосередньо, виконавши обчислення добутку матриць \hat{T} та \hat{G}_{ij} і порівнявши результат із третім доданком рівності (16).

Другий доданок у правій частині рівняння (16) також можна подати за допомогою матриці, якщо блоки матриці матричних елементів оператора $\hat{H}^{(0)}$

виробити такими $\begin{vmatrix} H^{(0)v\mu} & 0 \\ 0 & H^{(0)v\mu} \end{vmatrix}$, де індекси v і μ

також нумерують блоки.

Наостанок, перший доданок зображається одиничною матрицею розмірністю $2n \times 2n$ (n -кількість врахованих орбіталей одного вузла), помноженою на δ_{ij} . Тоді рівняння для функцій Гріна набуває вигляду

$$E\hat{G}_{ij} = \hat{I} \cdot \delta_{ij} + \sum_n \hat{H}_{in} \hat{G}_{nj} + \hat{T}_{ii} \hat{G}_{ij}. \quad (17)$$

Оскільки метою наших розрахунків є енергетичний спектр електронних збуджень кристала, тобто одержання закону дисперсії енергії, то наступним кроком є перехід до k -представлення функцій Гріна

$$G_{\bar{q}\bar{q}',\alpha\alpha'}^{vv'} = \frac{1}{N} \sum_{ij} e^{-i\bar{q}\bar{R}_i} G_{ij,\alpha\alpha'}^{vv'} e^{i\bar{q}'\bar{R}_j}.$$

Щоб одержати рівняння для функцій Гріна в цьому представленні, домножимо рівняння (16) зліва на $1/\sqrt{N} e^{-i\bar{q}\bar{R}}$, справа на $1/\sqrt{N} e^{-i\bar{q}'\bar{R}_j}$ і просумуємо його за i та j . Рівняння для функцій Гріна в k -просторі набуває вигляду

$$\left(E\hat{I} - \hat{H}^{(0)}(\bar{q}) - \hat{T} \right) \hat{G}_{\bar{q}\bar{q}'} = \hat{I} \delta_{\bar{q}\bar{q}'}. \quad (18)$$

Спектр електронних збуджень кристала з

врахуванням спин-орбітальної взаємодії визначатиметься з рівняння

$$\det \left| \hat{H}^{(0)}(\bar{q}) + \hat{T} - E\hat{I} \right| = 0. \quad (19)$$

Ця задача еквівалентна задачі про діагоналізацію матриці

$$\hat{H}^{(0)}(\bar{q}) + \hat{T} - E\hat{I}. \quad (20)$$

Для випадку, коли враховують s і p орбіталі

кожного атома, елементами матриці $\hat{H}^{(0)}(\bar{q})$ є матричні елементи, які розглядаються у методи сильного зв'язку, а відповідна матриця має такий вигляд [15]:

$$\hat{H}^{(0)}(\bar{q}) = \begin{vmatrix} \epsilon_s & 0 & H_{sp_x} & 0 & H_{sp_y} & 0 & H_{sp_x} & 0 \\ 0 & \epsilon_s & 0 & H_{sp_x} & 0 & H_{sp_y} & 0 & H_{sp_x} \\ H_{p_x,s} & 0 & \epsilon_p & 0 & H_{p_x,p_y} & 0 & H_{p_x,p_z} & 0 \\ 0 & H_{p_x,s} & 0 & \epsilon_p & 0 & H_{p_x,p_y} & 0 & H_{p_x,p_z} \\ H_{p_y,s} & 0 & H_{p_x,p_y} & 0 & \epsilon_p & 0 & H_{p_y,p_z} & 0 \\ 0 & H_{p_y,s} & 0 & H_{p_x,p_y} & 0 & \epsilon_p & 0 & H_{p_y,p_z} \\ H_{p_z,s} & 0 & H_{p_x,p_x} & 0 & H_{p_z,p_y} & 0 & \epsilon_p & 0 \\ 0 & H_{p_z,s} & 0 & H_{p_x,p_x} & 0 & H_{p_z,p_y} & 0 & \epsilon_p \end{vmatrix},$$

де $H_{vv'}^{(0)}(\bar{q}) = \sum_i e^{i\bar{q}\bar{R}_i} \int (\psi^v(\bar{r}))^* \hat{H} \psi^{v'}(\bar{r}) dV$, а матриця \hat{T}

має вигляд:

$$\hat{T} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & +i\frac{\Delta}{3} & 0 & 0 & -\frac{\Delta}{3} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -i\frac{\Delta}{3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i\frac{\Delta}{3} & 0 & 0 & 0 & 0 & +i\frac{\Delta}{3} \\ 0 & 0 & 0 & +i\frac{\Delta}{3} & 0 & 0 & +i\frac{\Delta}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & +i\frac{\Delta}{3} & 0 & -i\frac{\Delta}{3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{\Delta}{3} & 0 & -i\frac{\Delta}{3} & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}.$$

При врахуванні s - і p -атомних орбіталей кожного атома розмірність матриці складає 8×8 . Аналітичними методами її діагоналізація може бути здійснена лише в деяких, так званих високосиметричних, точках. В загальному випадку ця задача може бути розв'язана чисельно, для чого можна використати один із спеціалізованих пакетів програм, таких як Mathcad, Maple, Mathematica чи Matlab.

Зазначимо, що матриця спин-орбітальної взаємодії для $s-p^3$ -моделі діагоналізується, якщо за базисні функції вибрати власні функції операторів повного моменту j і його проекції m_j , які є лінійними комбінаціями s - і p орбіталей, помножені на спінові функції:

$$Y_{3/2}^{3/2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_x + ip_y)\chi_1, \quad Y_{3/2}^{1/2} = -\frac{1}{\sqrt{6}}[(p_x + ip_y)\chi_2 - 2p_z\chi_1],$$

$$Y_{3/2}^{-1/2} = \frac{1}{\sqrt{6}}[(p_x - ip_y)\chi_1 + 2p_z\chi_2], \quad Y_{3/2}^{-3/2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_x - ip_y)\chi_2,$$

$$Y_{1/2}^{1/2} = -\frac{1}{\sqrt{3}}[(p_x + ip_y)\chi_2 + p_z\chi_1], \quad Y_{1/2}^{-1/2} = \frac{1}{\sqrt{3}}[(p_x - ip_y)\chi_1 - p_z\chi_2].$$

Тоді матриця спин-орбітальної взаємодії - діагональна і величина Δ відповідає розщепленню $p_{3/2}$ і $p_{1/2}$ - станів:

$$\hat{H}_{so} = \begin{pmatrix} -\frac{2}{3}\Delta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{2}{3}\Delta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\Delta}{3} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{\Delta}{3} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\Delta}{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\Delta}{3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\Delta}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\Delta}{3} \end{pmatrix}.$$

Як вже зазначалось у напівемпіричному підході величину спин-орбітального розщеплення Δ визначають із результатів експериментальних досліджень, наприклад, зі спектроскопічних даних.

II. Спін-орбітальна взаємодія у неупорядкованих твердих тілах із безладом зміщень

2.1. Оператор спин-орбітальної взаємодії неупорядкованого твердого тіла

Розглянемо тепер вплив спин-орбітальної взаємодії на енергетичний спектр твердого тіла, неупорядкованість якого пов'язана з випадковими статичними зміщеннями атомів із вузлів ідеальної кристалічної ґратки. Такий вид неупорядкованості, що його називають безладом зміщень, часто розглядають при аналізі енергетичного спектру поверхні тіла чи тонкої плівки [17]. Якщо атоми твердого тіла зміщені із рівноважного положення \bar{R}_i^0 на величину \bar{u}_i , то, поклавши $\bar{R}_i = \bar{R}_i^0 + \bar{u}_i$ і розклавши потенціальну енергію у ряд за зміщеннями, які вважатимемо малими, та обмежившись лише лінійними за зміщеннями доданками, одержимо

$$V(\bar{r}) = \sum_i V(\bar{r} - \bar{R}_i^0 - \bar{u}_i) \approx \sum_i V(\bar{r} - \bar{R}_i^0) - \sum_i (\bar{u}_i, \bar{\nabla} V(\bar{r} - \bar{R}_i^0)). \quad (21)$$

У виразі (7) перший доданок відповідає

потенціальній енергії ідеального кристалу, а другий пов'язаний із відхиленням від ідеальності. Для неупорядкованої системи вклад у гамільтоніан, відповідальний за спин-орбітальну взаємодію, набуває вигляду:

$$\hat{H}_{s-o} = \frac{\hbar}{4m^2c^2} \sum_i \left(\hat{\sigma}_i, \left[\bar{\nabla} V(\bar{r}_i - \bar{R}_i^0), \hat{p} \right] \right) - \frac{\hbar}{4m^2c^2} \sum_i \sum_i \left(\hat{\sigma}_i, \left[\bar{\nabla}(\bar{u}_i^y, V^y(\bar{r} - \bar{R}_i^0)), \hat{p} \right] \right), \quad (22)$$

$$\text{де } V^y(\bar{r} - \bar{R}_i^0) = \frac{\partial V^y(\bar{r} - \bar{R}_i^0)}{\partial x_y}.$$

У представленні вторинного квантування цей вклад у гамільтоніан є таким:

$$\hat{H}_{s-o} = \sum_{i,j} \sum_{\alpha\alpha'} T_{ij}^{\alpha\alpha'} a_{i,\alpha}^+ a_{j,\alpha'}, \quad (23)$$

$$\text{де } T_{ij}^{\alpha\alpha'} = (\bar{T}_{ij}, \bar{\sigma}^{\alpha\alpha'}), \quad \bar{T}_{ij} = \bar{T}_{ij}^{(0)} + \bar{T}_{ij}^{(1)},$$

$$\bar{T}_{ij}^{(0)} = \frac{\hbar}{4m^2c^2} \sum_i \int \psi^*(\bar{r} - \bar{R}_i^0) \left[\bar{\nabla} V(\bar{r} - \bar{R}_i^0), \hat{p} \right] \psi(\bar{r} - \bar{R}_j^0) d\bar{r},$$

$$\bar{T}_{ij}^{(1)} = -\frac{\hbar}{4m^2c^2} \sum_{l,\gamma} u_l^y \int \psi^*(\bar{r} - \bar{R}_i^0) \left[\bar{\nabla} V^y(\bar{r} - \bar{R}_i^0), \hat{p} \right] \times \\ \times \psi(\bar{r} - \bar{R}_j^0) d\bar{r} = -\sum_{l,\gamma} u_l^y \bar{A}_{ij,l}^y,$$

$$\bar{A}_{ij,l}^y = \int \psi^*(\bar{r} - \bar{R}_i^0) \left[\bar{\nabla} V^y(\bar{r} - \bar{R}_i^0), \hat{p} \right] \psi(\bar{r} - \bar{R}_j^0) d\bar{r}.$$

$a_{i,\alpha}^+$ ($a_{j,\alpha'}$) - оператори породження (знищення) електрона на вузлі $i(j)$ з орієнтацією спіна $\alpha(\alpha')$.

Вивіши оператори спіна на вузлі, отримаємо \hat{H}_{s-o} у вигляді

$$\hat{H}_{s-o} = 2 \sum_i \left(\bar{T}_{ii}^0, \hat{S}_i \right) - 2 \sum_{i,l} \sum_{\gamma} u_l^y A_{ii,l}^y \hat{S}_i. \quad (24)$$

Як вже було відмічено, для базису із атомних хвильових функцій s-типу $\bar{T}_{ii}^{(0)} = 0$. Рівний нулю для цього ж випадку і матричний елемент $\bar{T}_{ii}^{(1)}$, якщо врахувати вклад лише від потенціалу "свого" атома ($i = j = l$). Якщо ж $i = j \neq l$, то, враховуючи, що для s-стану $\Psi(\bar{r}) = f(\bar{r})/4\pi$, а для сферично-симетричного потенціалу $dV = 4\pi r^2 dr$, знайдемо, що $\bar{T}_{ii}^{(1)}$ відмінний від нуля і рівний

$$\bar{T}_{ii,l}^{(1)} = \frac{i\hbar^2}{16m^2c^2} \int \frac{f(|\bar{r} - (\bar{R}_i^0 - \bar{R}_j^0)|)}{|\bar{r} - (\bar{R}_i^0 - \bar{R}_j^0)|} \frac{df(|\bar{r} - (\bar{R}_i^0 - \bar{R}_j^0)|)}{dr} \times \quad (25)$$

$$\times \left[\left\{ u_l^x \frac{d^2V}{d^2x} \bar{i} + u_l^y \frac{d^2V}{d^2y} \bar{j} + u_l^z \frac{d^2V}{d^2z} \bar{k} \right\}, (\bar{R}_i^0 - \bar{R}_j^0) \right] d\bar{r}.$$

Вираз (25) може бути, на відміну від випадку ідеального кристалу, суттєвим внаслідок зміщення атомів із рівноважного положення.

2.2. Рівняння для функцій Гріна і його розв'язок

Рівняння для функцій Гріна, у яких включено спин-орбітальну взаємодію неупорядкованого твердого тіла, відрізняється від рівняння для

ідеального кристалу доданком, що враховує неупорядкованість у операторі $\hat{H}_{s=0}$ (вклад від неупорядкованості у \hat{H}_0 ми не розглядаємо для спрощення розрахунків), який дає в рівняння такий вклад:

$$\begin{aligned} \left[a_{i\alpha}, \hat{H}_{s=0} \right] &= -2 \left[a_{i\alpha}, \sum_n \sum_{l,\gamma} u_l^\gamma \left(\hat{A}_{nn,l}^\gamma, \hat{S}_n \right) \right] = \\ &= -2 \sum_n \sum_{l,\gamma} u_l^\gamma \hat{A}_{nn,l}^\gamma \left[a_{i\alpha}, \hat{S}_n \right]. \end{aligned} \quad (26)$$

Розраховуючи послідовно комутатори $\left[a_{i\alpha}, \hat{S}_{n,x} \right]$, $\left[a_{i\alpha}, \hat{S}_{n,y} \right]$ і $\left[a_{i\alpha}, \hat{S}_{n,z} \right]$ та підставивши їх у доданок, що містить вклад від спін-орбітальної взаємодії, одержимо таке рівняння для функцій Гріна:

$$\begin{aligned} E \left\langle \left\langle a_{i\alpha} \left| a_{j\alpha'}^+ \right. \right\rangle \right\rangle &= \delta_{ij} \delta_{\alpha\alpha'} + \sum_n H_{in}^0 \left\langle \left\langle a_{n\alpha} \left| a_{j\alpha'}^+ \right. \right\rangle \right\rangle - \\ &- \sum_{l,\gamma} \left(u_l^\gamma \hat{A}_{ii,l}^\gamma \right)_x \left\{ \left\langle \left\langle a_{i,l} \left| a_{j,\alpha'}^+ \right. \right\rangle \right\rangle \delta_{\alpha,1} + \left\langle \left\langle a_{i,l} \left| a_{j,\alpha'}^+ \right. \right\rangle \right\rangle \delta_{\alpha,2} \right\} - \\ &- \sum_{l,\gamma} \left(u_l^\gamma \hat{A}_{ii,l}^\gamma \right)_y \left(\left\langle \left\langle a_{i,2} \left| a_{j,\alpha'}^+ \right. \right\rangle \right\rangle \delta_{\alpha,1} - \left\langle \left\langle a_{i,1} \left| a_{j,\alpha'}^+ \right. \right\rangle \right\rangle \delta_{\alpha,2} \right) - \\ &- \sum_{l,\alpha} \left(u_l^\gamma \hat{A}_{ii,l}^\gamma \right)_z \left(\left\langle \left\langle a_{i,1} \left| a_{j,\alpha'}^+ \right. \right\rangle \right\rangle \delta_{\alpha,1} - \left\langle \left\langle a_{i,2} \left| a_{j,\alpha'}^+ \right. \right\rangle \right\rangle \delta_{\alpha,2} \right). \end{aligned} \quad (27)$$

Ввівши матрицю функцій Гріна, яка стосовно спінових змінних є матрицею розмірністю 2×2 ,

$$\hat{G}_{ij} = \begin{vmatrix} G_{ij}^{11} & G_{ij}^{12} \\ G_{ij}^{21} & G_{ij}^{22} \end{vmatrix} \quad (28)$$

і записавши три останніх доданки рівняння (16) як $\hat{T}\hat{G}$, де \hat{T} буде матрицею

$$\hat{T}_{ii}^1 = \begin{vmatrix} T_{ii}^{1(z)} & (T_{ii}^1)^* \\ T_{ii}^1 & -T_{ii}^{1(z)} \end{vmatrix}, \quad (29)$$

$$a \quad T_{ii}^1 = T_{ii}^{1(x)} - iT_{ii}^{1(y)} = -\sum_{l,\gamma} \left(A_{ii,l}^{\gamma(x)} - iA_{ii,l}^{\gamma(y)} \right) u_l^\gamma,$$

$$T_{ii}^{1(z)} = -\sum_{l,\gamma} A_{ii,l}^{\gamma(z)} u_l^\gamma, \quad (30)$$

одержимо рівняння для функцій Гріна у матричній формі

$$E\hat{G}_{ij} = \hat{I}\delta_{ij} + \sum_n \hat{H}_{in}^{(0)} \hat{G}_{ij} + \hat{T}_{ii}^{(1)} \hat{G}_{ij}. \quad (31)$$

Здійснивши перехід у k -простір, одержимо рівняння для функцій Гріна $\hat{G}_{\bar{q}\bar{q}'} = \frac{1}{N} \sum_{i,j} e^{-i\bar{q}\bar{R}_i} \hat{G}_{ij}^{\alpha\alpha'} e^{i\bar{q}'\bar{R}_j}$

$$\begin{aligned} (E - H^{(0)}(\bar{q})) \hat{G}_{\bar{q}\bar{q}'} &= \\ &= \hat{I}\delta_{\bar{q},\bar{q}'} + \frac{1}{N} \sum_{\bar{k},\gamma} u^\gamma(\bar{k}) \hat{A}^\gamma(\bar{k}) \hat{G}_{\bar{q}-\bar{k},\bar{q}'}, \end{aligned} \quad (32)$$

де

$$\hat{A}^\gamma(\bar{k}) = \begin{vmatrix} A^{\gamma(z)}(\bar{k}) & (A^\gamma(\bar{k}))^* \\ A^\gamma(\bar{k}) & -A^{\gamma(z)}(\bar{k}) \end{vmatrix},$$

$$\begin{aligned} \bar{A}^\gamma(\hat{k}) &= \sum_i \bar{A}_{ii,1}^\gamma e^{-i\hat{k}(\bar{R}_i - \bar{R}_1)}, \quad u^\gamma(\hat{k}) = \sum_l u_l^\gamma e^{-i\hat{k}\bar{R}_l}, \\ A^\gamma(\bar{k}) &= A^{\gamma(x)}(\bar{k}) + iA^{\gamma(y)}(\bar{k}). \end{aligned}$$

Рівняння (21) містять функції Гріна $\hat{G}_{\bar{q}-\bar{k},\bar{q}'}$, для знаходження яких домножимо рівняння (21) на $u^\gamma(\bar{k})$ і зробимо заміну $\bar{q} \rightarrow \bar{q} - \bar{k}$. Тоді

$$\begin{aligned} (E - H^{(0)}(\bar{q} - \bar{k})) u^\gamma(\bar{k}) \hat{G}_{\bar{q}-\bar{k},\bar{q}'} &= \\ u^\gamma(\bar{k}) \hat{I}\delta_{\bar{q}-\bar{k},\bar{q}'} + \frac{1}{N} \sum_{\bar{k}',\gamma'} \hat{A}^{\gamma'}(\bar{k}') u^\gamma(\bar{k}) u^{\gamma'}(\bar{k}') \hat{G}_{\bar{q}-\bar{k}-\bar{k}',\bar{q}'} & \quad (33) \end{aligned}$$

Ці рівняння містять величини $u^\gamma(\bar{k}) \hat{G}_{\bar{q}-\bar{k},\bar{q}'}$ і $u^\gamma(\bar{k}) u^{\gamma'}(\bar{k}') \hat{G}_{\bar{q}-\bar{k}-\bar{k}',\bar{q}'}$, для визначення яких слід записати нові рівняння. Ми ж скористаємося наближеним методом, що базується на застосуванні конфігураційноусереднених функцій Гріна і обриві ланцюжка рівнянь за допомогою апроксимації вищих функцій Гріна нижчими. Підставою для використання усереднених за всіма конфігураціями функцій Гріна є той факт, що експериментально спостерігаються лише усереднені за всіма можливими випадковими зміщеннями атомів величини. Тоді

$$\begin{aligned} (E - H^{(0)}(\bar{q})) \overline{\hat{G}_{\bar{q}\bar{q}'}} &= \\ = \hat{I}\delta_{\bar{q},\bar{q}'} + \frac{1}{N} \sum_{\bar{k},\gamma} \hat{A}^\gamma(\bar{k}) \overline{u^\gamma(\bar{k}) \hat{G}_{\bar{q}-\bar{k},\bar{q}'}} & \quad (34) \end{aligned}$$

а

$$\begin{aligned} (E - H^{(0)}(\bar{q} - \bar{k})) \overline{u^\gamma(\bar{k}) \hat{G}_{\bar{q}-\bar{k},\bar{q}'}} &= \\ = \frac{1}{N} \sum_{\bar{k}',\gamma'} \hat{A}^{\gamma'}(\bar{k}') \overline{u^\gamma(\bar{k}) u^{\gamma'}(\bar{k}') \hat{G}_{\bar{q}-\bar{k}-\bar{k}',\bar{q}'}} & \quad (35) \end{aligned}$$

До виразу $u^\gamma(\bar{k}) u^{\gamma'}(\bar{k}') \hat{G}_{\bar{q}-\bar{k}-\bar{k}',\bar{q}'}$ рівняння (24) застосуємо розщеплення, запропоноване для аморфних магнетиків Канейоші [16], у якому різні \bar{u}_i вважаються незалежними, а їх середнє значення, усереднене по всій системі, рівне нулю. Тоді вираз

$$\begin{aligned} \overline{u^\gamma(\bar{k}) u^{\gamma'}(\bar{k}') \hat{G}_{\bar{q}-\bar{k}-\bar{k}',\bar{q}'}} &\text{ буде таким:} \\ \overline{u^\gamma(\bar{k}) u^{\gamma'}(\bar{k}') \hat{G}_{\bar{q}-\bar{k}-\bar{k}',\bar{q}'}} &\approx \overline{u^\gamma(\bar{k}) u^{\gamma'}(\bar{k}') \cdot \hat{G}_{\bar{q}-\bar{k}-\bar{k}',\bar{q}'}} \cdot \overline{\delta_{\bar{k}-\bar{k}',\bar{q}'}} \cdot \overline{\delta_{\gamma,\gamma'}} & \quad (36) \end{aligned}$$

а, враховуючи, що матриці, обернені до діагональних, можна записати як $(E\hat{I})^{-1} = \frac{1}{E}\hat{I}$, вираз

$$\overline{u^\gamma(\bar{k}) \hat{G}_{\bar{q}-\bar{k},\bar{q}'}} \text{ буде таким} \\ \overline{u^\gamma(\bar{k}) \hat{G}_{\bar{q}-\bar{k},\bar{q}'}} = -\frac{1}{N} \sum_{\bar{k},\gamma} \frac{\hat{A}^\gamma(\bar{k}) \overline{\hat{G}_{\bar{q},\bar{q}'}}}{E - H^0(\bar{q} - \bar{k})} \left| u^\gamma(\bar{k}) \right|^2. \quad (37)$$

Тоді рівняння для усереднених функцій Гріна набуває вигляду:

$$\left((E - H^{(0)}(\bar{q})) \hat{I} - \frac{1}{N} \sum_{\bar{k},\gamma} \left| u^\gamma(\bar{k}) \right|^2 \frac{\hat{A}^\gamma(\bar{k}) \hat{A}^\gamma(-\bar{k})}{E - H^0(\bar{q} - \bar{k})} \right) \overline{\hat{G}_{\bar{q},\bar{q}'}} = \hat{I}\delta_{\bar{q},\bar{q}'} \quad (38)$$

Врахувавши, що конфігураційне усереднення

квадратів змінь з ваговою функцією Гауса дає $|\overline{u_i^\gamma}|^2 = \beta^2$, а $\widehat{A}^\gamma(\vec{k})\widehat{A}^\gamma(-\vec{k})$ при врахуванні лише найближчих сусідів має вигляд

$$\widehat{A}^\gamma(\vec{k})\widehat{A}^\gamma(-\vec{k}) = \left(\widehat{A}^\gamma(\vec{k}) \right)^2 = \begin{vmatrix} A^\gamma (A^\gamma)^* + (A^{\gamma(z)})^2 & 0 \\ 0 & A^\gamma (A^\gamma)^* + (A^{\gamma(z)})^2 \end{vmatrix}, \quad (39)$$

рівняння для функцій Гріна набуває вигляду

$$\left(E - H^{(0)}(\vec{q}) - \frac{\beta^2}{N} \sum_{\vec{k}, \gamma} \frac{(A^\gamma(\vec{k}))^2}{E - H^0(\vec{q} - \vec{k})} \right) \widehat{G}_{\vec{q}, \vec{q}'} = \widehat{\delta}_{\vec{q}, \vec{q}'}, \quad (40)$$

де $(A^\gamma(\vec{k}))^2 = (A_x^\gamma(\vec{k}))^2 + (A_y^\gamma(\vec{k}))^2 + (A_z^\gamma(\vec{k}))^2$.

Його розв'язком буде

$$\widehat{G}_{\vec{q}, \vec{q}'} = \frac{\delta_{\vec{q}, \vec{q}'}}{E - H^{(0)}(\vec{q}) - \frac{\beta^2}{N} \sum_{\vec{k}, \gamma} \frac{(A^\gamma(\vec{k}))^2}{E - H^0(\vec{q} - \vec{k})}} \widehat{I}. \quad (41)$$

Рівняння ж для спектру має вигляд

$$E - H^{(0)}(\vec{q}) - \frac{\beta^2}{N} \sum_{\vec{k}, \gamma} \frac{(A^\gamma(\vec{k}))^2}{E - H^0(\vec{q} - \vec{k})} = 0. \quad (42)$$

Вважаючи зміщення малими, можна припустити, що вираз

$$\sum(\vec{q}, E) = \frac{\beta^2}{N} \sum_{\vec{k}, \gamma} \frac{(A^\gamma(\vec{k}))^2}{E - H^0(\vec{q} - \vec{k})} \quad (43)$$

є також малим і за своїм змістом відповідає другому порядковій теорії збурень за зміщеннями та відіграє ту ж роль, що і масовий оператор квантової теорії поля. $\sum(\vec{q}, E)$ має особливості на дійсній осі, для

виділення яких зробимо заміну $E = E - i\delta$. Тоді

$$\sum(\vec{q}, E) = \sum'(\vec{q}, E) - i \sum''(\vec{q}, E),$$

а в явному вигляді

$$\sum(\vec{q}, E) = \frac{\beta^2}{N} P \sum_{\vec{k}, \gamma} \frac{(A^\gamma(\vec{k}))^2}{E - H^0(\vec{q} - \vec{k})} - i\pi \frac{\beta^2}{N} \sum_{\vec{k}, \gamma} (A^\gamma(\vec{k}))^2 \delta(E - H^0(\vec{q} - \vec{k}))$$

Таким чином, дійсна частина $\sum'(\vec{q}, E)$ рівна

$$\sum'(\vec{q}, E) = \frac{\beta^2}{N} P \sum_{\vec{k}, \gamma} \frac{(A^\gamma(\vec{k}))^2}{E - H^0(\vec{q} - \vec{k})} \quad (44)$$

і визначає поправку до спектру, що виникає внаслідок спин-орбітальної взаємодії. Уявна ж частина

$$\sum''(\vec{q}, E) = -\pi \frac{\beta^2}{N} \sum_{\vec{k}, \gamma} (A^\gamma(\vec{k}))^2 \delta(E - H^0(\vec{q} - \vec{k})) \quad (45)$$

пов'язана із затуханням спектру. Для оцінки величини $A^\gamma(\vec{k})$, необхідної для розрахунку спектра та його затухання, прийемо, що для найближчих сусідів

$$A_{ii,1}^\gamma = A = \text{const}, \quad (46)$$

що не дає значної похибки для багатьох видів потенціалів, а для осциляторного потенціалу виконується точно.

2.3. Розрахунки для одновимірної ґратки з безладом змінь

Застосуємо одержані результати до одновимірного ланцюжка атомів з постійною ґратки a . Оскільки при врахуванні лише найближчих сусідів

$$A^\gamma(\vec{k}) = 2A \cos ka, \quad (47)$$

$$\text{а } H^{(0)}(\vec{q} - \vec{k}) = \varepsilon_s - 2V \cos((\vec{q} - \vec{k})a), \quad (48)$$

то масовий оператор набуває вигляду

$$\sum'(q, E) = \frac{2A^2\beta^2}{\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} \frac{\cos^2 ka}{(E - \varepsilon_s) - 2V \cos((q - k)a)} dk. \quad (49)$$

Зробивши заміну змінних $q - k = k'$, $k = q - k'$, $dk' = dk$ змінивши межі інтегрування та виконавши інтегрування для $\sum'(q, E)$, одержимо

$$\sum'(q, E) = A^2\beta^2 \frac{(E - \varepsilon_s)}{2V^2} \cos 2qa \quad (50)$$

при $|E - \varepsilon_s| < 2V$ і

$$\begin{aligned} \sum'(q, E) = & A^2\beta^2 \left(\frac{(E - \varepsilon_s)^2}{V^2 \sqrt{(E - \varepsilon_s)^2 - 4V^2}} - \frac{(E - \varepsilon_s)}{2V^2} \right) \cos 2qa + \\ & + A^2\beta^2 \frac{1}{\sqrt{(E - \varepsilon_s)^2 - 4V^2}} \sin 2qa \end{aligned} \quad (51)$$

при $|E - \varepsilon_s| > 2V$.

Рівняння для спектру при $|E - \varepsilon_s| < 2V$ має вигляд

$$(E - \varepsilon_s) + 2V \cos qa + A^2\beta^2 \frac{(E - \varepsilon_s)}{2V^2} \cos 2qa = 0, \quad (52)$$

а спектр визначається виразом

$$E = \varepsilon_s - \frac{2V \cos qa}{1 + \frac{A^2\beta^2}{2V^2} \cos 2qa}. \quad (53)$$

Рівняння для спектру при $|E - \varepsilon_s| > 2V$ є складнішим

$$\begin{aligned} (E - \varepsilon_s) + 2V \cos qa + A^2\beta^2 \frac{(E - \varepsilon_s)}{2V^2} \cos 2qa - \\ - 2A^2\beta^2 \frac{(E - \varepsilon_s)^2}{V^2 \sqrt{(E - \varepsilon_s)^2 - 4V^2}} \cos 2qa - \\ - 4A^2\beta^2 \frac{\sin^2 qa}{\sqrt{(E - \varepsilon_s)^2 - 4V^2}} = 0 \end{aligned} \quad (54)$$

і є рівнянням четвертого степеня відносно E . Його наближений розв'язок, коли $|E - \varepsilon_s|$ близьке до $2V$, прямує до нуля при реалістичних значеннях неупорядкованості і константи спин-орбітальної взаємодії при всіх значеннях хвильового вектора, крім однієї точки, в якій спектр має сингулярність. Аналіз виразу для затухання, одержаного без будь-

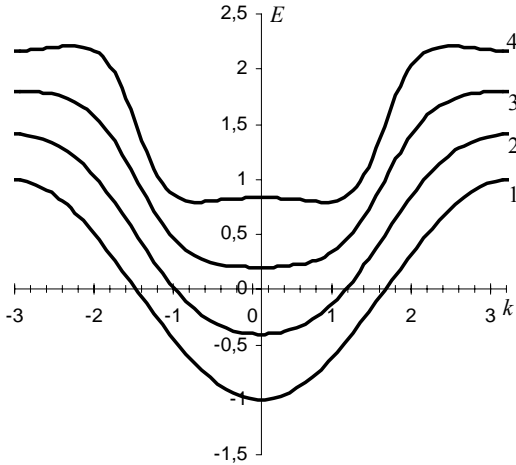


Рис. 1. Енергетичний спектр одновимірної ґратки $E = -\frac{\cos x}{1 + C \cos 2x}$, для 1 – $C = 0$, 2 – $C = 0,1$, 3 – $C = 0,25$, 4 – $C = 0,5$. На рисунку графік кожної наступної залежності $E(k)$ зміщений відносно попереднього на 0,5 відносних одиниці.

яких обмежень енергії електрона

$$\Gamma = \frac{A^2 a \beta^2 \cos^2 qa \sin qa}{2V \left(1 + \frac{A \beta^2}{2V^2} \cos 2qa\right)}, \quad (55)$$

вказує на те, що затухання відсутнє у деякій точці, яка співпадає із точкою сингулярності спектру при $|E - \epsilon_s| > 2V$. Така поведінка спектру і його затухання в цій точці, очевидно, пов'язана з прийнятими в розрахунках наближеннями і є нефізичною.

2.4. Розрахунки для простої кубічної ґратки з безладом зміщень

Для простої кубічної ґратки

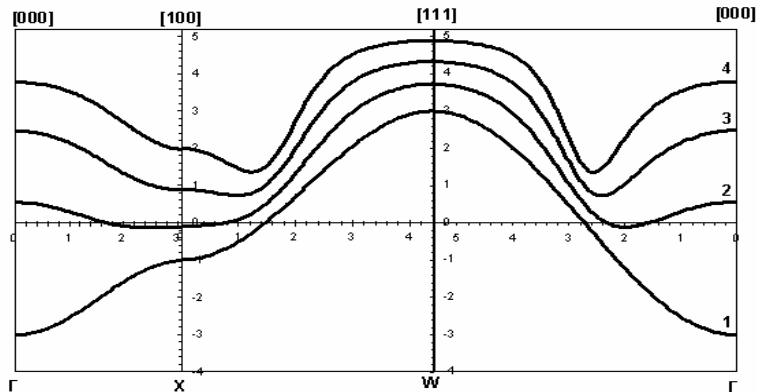


Рис. 2. Енергетичний спектр простої кубічної ґратки

$$E = -\frac{\cos x + \cos y + \cos z}{1 + C(\cos x + \cos y + \cos z)^2} + \frac{3,5C(\cos x + \cos y + \cos z)^2}{1 + C(\cos x + \cos y + \cos z)^2}, \text{ вздовж напрямків } [100], [110], [111] \text{ для}$$

1 – $C = 0$, 2 – $C = 0,1$, 3 – $C = 0,25$, 4 – $C = 0,5$. На рисунку графік кожної наступної залежності $E(\vec{k})$ зміщений відносно попереднього на 0,5 відносних одиниці.

$$H^{(0)}(\vec{q} - \vec{k}) = \epsilon_s - 2V(\cos(q_x - k_x)a + \cos(q_y - k_y)a + \cos(q_z - k_z)a), \quad (56)$$

а

$$A'(\vec{k}) = 2A(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a). \quad (57)$$

Тоді

$$\sum_{\vec{q}}'(\vec{q}, E) = \frac{4A^2 \beta^2}{N} \cdot \sum_{\vec{k}} \{(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)^2 / (E - \epsilon_s) - 2V(\cos(q_x - k_x)a + \cos(q_y - k_y)a + \cos(q_z - k_z)a)\}. \quad (58)$$

Зробивши заміну, подібну до заміни, яка була реалізована для одновимірної ґратки: $\vec{q} - \vec{k} = \vec{k}'$, $\vec{k} = \vec{q} - \vec{k}'$, $dk' = dk$ із відповідною зміною меж інтегрування, одержимо

$$\sum_{\vec{q}}'(\vec{q}, E) = \frac{4A^2 \beta^2}{N} \times \sum_{\vec{k}} \frac{(\cos(q_x - k_x)a + \cos(q_y - k_y)a + \cos(q_z - k_z)a)^2}{(E - \epsilon_s) - 2V(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)}. \quad (59)$$

Обчислити вираз $\sum_{\vec{q}}'(\vec{q}, E)$ в аналітичному вигляді не вдається, тому для його оцінки використаємо довгохвильове за k наближення для виразу у знаменнику, коли

$$2V(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) \approx 2V \left(3 - \frac{k^2 a^2}{2}\right). \quad (60)$$

Обмежившись членами нульового порядку в чисельнику, коли

$$\begin{aligned} &(\cos(q_x - k_x)a + \cos(q_y - k_y)a + \cos(q_z - k_z)a)^2 \approx \\ &\approx (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)^2 \end{aligned} \quad (61)$$

і перейшовши від підсумовування до інтегрування та застосувавши для цього метод Дебая, одержимо

$$\sum (\bar{q}, E) = \frac{2A^2\beta^2 \sqrt[3]{6\pi^2}}{\pi^2 V} \times (\cos q_x a + \cos q_y a + \cos q_z a)^2 + \frac{2A^2\beta^2 \sqrt{E - \varepsilon_s + 6V}}{\pi^2 V^{\frac{3}{2}}} \times (\cos q_x a + \cos q_y a + \cos q_z a)^2 \times \ln \left| \frac{\sqrt{E - \varepsilon_s + 6V} + \sqrt[3]{6\pi^2 V^{\frac{3}{2}}}}{\sqrt{E - \varepsilon_s + 6V} - \sqrt[3]{6\pi^2 V^{\frac{3}{2}}}} \right|. \quad (62)$$

Рівняння для спектру, розв'язане для малих $\frac{E - \varepsilon_s}{V}$,

дає для нього вираз

$$E = \varepsilon_s - \frac{2V(\cos q_x a + \cos q_y a + \cos q_z a)}{1 + \frac{2A^2\beta^2}{V^2 \sqrt[3]{6\pi^2}} (\cos q_x a + \cos q_y a + \cos q_z a)^2} + \frac{2A^2\beta^2 \left(\frac{\sqrt[3]{6}}{\pi^{\frac{4}{3}}} + \frac{12}{\sqrt[3]{6\pi^2}} \right) (\cos q_x a + \cos q_y a + \cos q_z a)^2}{V^2 \left(1 + \frac{2A^2\beta^2}{V^2 \sqrt[3]{6\pi^2}} (\cos q_x a + \cos q_y a + \cos q_z a)^2 \right)}. \quad (63)$$

III. Висновки

Для ідеального кристалічного твердого тіла на основі моделі сильного зв'язку розраховано матричні елементи оператора спин-орбітальної взаємодії на базисі атомних хвильових функцій s-типу та на базисі атомних функцій s- і p-типу. Відповідна матриця виражається через величину енергетичного розщеплення між станами $p_{3/2}$ і $p_{1/2}$. Одержано рівняння для функцій Гріна та використано матричну

форму їх запису. Знайдено рівняння для спектру, яке є еквівалентним до рівняння задачі про діагоналізацію матриці, розмірність якої рівна подвійній кількості використаних базисних функцій.

Для неупорядкованої системи з безладом зміщень у моделі сильного зв'язку зі спин-орбітальною взаємодією на базисі атомних функцій s-стану одержано рівняння для функцій Гріна і знайдено їх розв'язок у наближенні, квадратичному за зміщеннями атомів від рівноважного положення. Енергетичний спектр і його затухання визначається полюсами усереднених за всіма конфігураціями функцій Гріна. Хоча вплив спин-орбітальної взаємодії у цій моделі визначається лише потенціалами сусідніх атомів, однак завдяки неупорядкованості він, на відміну від ідеального кристалу, може бути немалим. Розрахунки спектру реалізовані для безладу зміщень лінійного ланцюжка атомів і простої кубічної ґратки. Показано, що при слабкій неупорядкованості і малій константі спин-орбітальної взаємодії вигляд спектру не змінюється, але змінюються такі його параметри як ефективна маса, кривизна кривої дисперсії енергії. При значній неупорядкованості і великій константі зв'язку, що може реалізуватися в деяких наноструктурах, відбуваються суттєвіші перебудови спектру, які призводять до зміщення екстремумів зон, появи кількох еквівалентних мінімумів тощо.

Возняк О.М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики і хімії твердого тіла.

- [1] І.О. Вакарчук. *Квантова механіка*. ЛДУ ім.І.Франка, Львів. 616 с. (1998).
- [2] Дж. Каллуэй. *Теория энергетической зонной структуры*. Мир, М. 360 с. (1969).
- [3] Дж. Займан. *Вычисление блоховских функций*. Мир, М. 160 с. (1973).
- [4] L. Liu. Effects of spin-orbit coupling in Si and Ge// *Phys. Rev.*, **126**(4), pp. 1317-1328 (1962).
- [5] G. Dresselhaus. Spin-orbit coupling effects in Zinc Blende structures// *Phys. Rev.*, **100**(2), pp. 580-586 (1955).
- [6] R.J. Elliott. Theory of the effects of spin-orbit coupling on magnetic resonance in some semiconductors// *Phys. Rev.*, **96**(2), pp. 266-279 (1954).
- [7] Ю.А. Бычков, Э.И. Рашба. Свойства двумерного электронного газа со снятым вырождением спектра// *Письма в ЖЭТФ*, **39**(2), сс. 66-69 (1984).
- [8] J. Perez-Conde, A.K. Bhattacharjee. Electronic structure of CdTe nanocrystals: A tight-binding study// *Phys. Rev.*, **B67**, p. 235303 (2003).
- [9] S.D. Ganichev, et all. Experimental Separation of Rashba and Dresselhaus spin-splittings in semiconductor quatum wells// *Preprint cond-mat/0306521* (2003).
- [10] N.A. Sinitsyn, et all. Spin-Hall and spin-diagonal conductiviti in the presense of Rashba and Dresselhaus spin-orbit coupling// *Preprint cond-mat/0310315* (2003).
- [11] W.H. Kuan, C.S. Tang, W. Xu. Energy levels of a parabolikally confined quantum dot in the presense of spin-orbit interaction// *Preprint cond-mat/0403098* (2004).
- [12] Y. Luanda-Geller. Quantum interference and electron-electron interaction at strong spin-orbit coupling in disordered systems// *Preprint cond-mat/9801095* (1998).
- [13] A.P. Dmitriev, I.V. Gornyi, V.Yu. Kachorovskii. Quantum conductivity corrections in two dimensional long-range disordered systems with strong spin-orbit splitting of electron spectrum// *Preprint cond-mat/9811035* (1998).

- [14] В.Е. Егорушкин, Е.В. Савушкин. Метод расчета электронной структуры тонкой кристаллической пленки с беспорядком смещений атомов на цилиндрической поверхности// *Изв. Вузов. Физика*, **8**, сс. 81-88 (1998).
- [15] У. Харрисон. Электронная структура и свойства твердых тел. ТТ1-2. Мир, М. (1983).
- [16] Т. Kaneyoshi. On a anomalous behavior of spin-wave stiffness constant in amorphous ferromagnets. *Phys. Stat. Sol.*, **B196**, p. 53-67 (1991).

O.M. Voznjak

Consideration of the Spin-Orbit Interaction Influence on the Energy Spectrum of Ideal Crystals and Disordered Solids in the Tight-Binding Method

*'Vasyl Stefanyk' Precarpatian National University, Chair of Physics and Chemistry of Solid,
201 Galytska Str., Ivano-Frankivsk, UA-76008, Ukraine*

In the unified treatment based on two-points temperature Green function approach, the methods of taking into account the spin-orbital interaction influence on the energy spectrum of the ideal crystal and disordered solids in the tight-binding model has been considered. For the case of ideal crystal expressions for the matrix elements of the spin-orbit interaction operator matrix has been obtained using the s-type atomic wave function basis (s-model) and s-type and p-type atomic wave functions basis (sp^3 -model). For the case of disordered solid with the chaos of displacements equation for the spectrum has been obtained using the s-type wave functions basis in the quadratic approach of displacements with respect to the ideal crystal nodes. Solution of this equation has been found for the special cases of the linear chain of atoms and simple cubic lattice.