

ΣΗΜΕΙΑΚΕΣ ΑΤΕΛΕΙΕΣ

1. Η συνάρτηση Green

Ένα ιδιαίτερα χρήσιμο εργαλείο στον υπολογισμό της ηλεκτρονικής δομής των στερεών είναι η συνάρτηση Green. Η χρησιμότητά της αναδεικνύεται ιδιαίτερα στη μελέτη συστημάτων που αποκλίνουν από την περιοδικότητα, όπως για παράδειγμα προσμίξεις ή άτακτα κράματα, οπότε στις μεθόδους του απ' ευθείας υπολογισμού της κυματοσυνάρτησης δε μπορεί κανείς να εκμεταλλευθεί το θεώρημα του Bloch. Τότε οι μέθοδοι της συνάρτησης Green είναι αποτελεσματικές και δίνουν απ' ευθείας ενδιαφέροντα φυσικά μεγέθη, όπως είναι π.χ. η πυκνότητα ηλεκτρονίων.

Θεωρούμε ένα σύστημα το οποίο περιγράφεται από μια χαμιλτονιανή \hat{H} . Η εξίσωση ιδιοτιμών της χαμιλτονιανής γράφεται

$$\hat{H}|n\rangle = \varepsilon_n|n\rangle. \quad (1)$$

Ο τελεστής Green, $\hat{G}(z)$, του συστήματος ορίζεται ως εξής

$$(z - \hat{H})\hat{G}(z) = \hat{1}, \quad (2)$$

όπου z εν γένει μιγαδικός αριθμός. Από τη σχέση πληρότητας των ιδιοδιανυσμάτων, $\sum_n |n\rangle\langle n| = \hat{1}$, προκύπτει η φασματική αναπαράσταση του $\hat{G}(z)$

$$\hat{G}(z) = \sum_n \frac{|n\rangle\langle n|}{z - \varepsilon_n}. \quad (3)$$

Τόσο από τον ορισμό όσο και από τη φασματική αναπαράσταση είναι προφανές ότι ο $\hat{G}(z)$ δεν υπάρχει όταν το z ανήκει στο φάσμα ιδιοτιμών της χαμιλτονιανής. Τότε ορίζουμε οριακά τους τελεστές Green

$$\hat{G}^{\pm}(z) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} (z - \hat{H} \pm i\varepsilon)^{-1} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \sum_n \frac{|n\rangle\langle n|}{z - \varepsilon_n \pm i\varepsilon}. \quad (4)$$

Σε αναπαράσταση θέσης γράφουμε

$$G^{\pm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) \equiv \langle \mathbf{r} | \hat{G}^{\pm} | \mathbf{r}' \rangle = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \sum_n \frac{\psi_n(\mathbf{r})\psi_n^*(\mathbf{r}')}{z - \varepsilon_n \pm i\varepsilon}, \quad (5)$$

όπου $\psi_n(\mathbf{r}) \equiv \langle \mathbf{r} | n \rangle$. Η Εξ.(5) ορίζει τη συνάρτηση Green, η οποία συνδέεται με τη φασματοχωρική πυκνότητα καταστάσεων

$$n(\mathbf{r}, E) = \sum_n |\psi_n(\mathbf{r})|^2 \delta(E - \varepsilon_n) \quad (6)$$

χρησιμοποιώντας την ταυτότητα του Dirac

$$\lim_{y \rightarrow 0^+} \frac{1}{x \pm iy} = P\left(\frac{1}{x}\right) \mp i\pi\delta(x), \quad (7)$$

όπου $P\left(\frac{1}{x}\right)$ είναι το κύριο μέρος κατά Cauchy και $\delta(x)$ είναι η γνωστή συνάρτηση δέλτα. Από τις Εξ.(5), (6), (7) εύκολα βρίσκουμε ότι

$$n(\mathbf{r}, E) = \mp \frac{1}{\pi} \text{Im} G^{\pm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}; E) \quad (8)$$

και, ολοκληρώνοντας στο χώρο, λαμβάνουμε την ενεργειακή πυκνότητα καταστάσεων

$$n(E) = \sum_n \delta(E - \varepsilon_n) = \mp \frac{1}{\pi} \text{Im Tr} \hat{G}^{\pm}(E). \quad (9)$$

2. Η εξίσωση Lippmann - Schwinger

Θα προσπαθήσουμε τώρα να βρούμε μια σχέση που να συνδέει τις ιδιοκαταστάσεις δύο συστημάτων των οποίων οι χαμιλτονιανές διαφέρουν κατά ένα διαταρακτικό, όχι

κατ' ανάγκη ασθενές, δυναμικό. Η εξίσωση ιδιοτιμών της χαμιλτονιανής για το αδιατάρακτο σύστημα είναι

$$(E - \hat{H}^0)|n^0\rangle = 0 \quad (10)$$

και για το διαταραγμένο σύστημα

$$(E - \hat{H})|n\rangle = 0, \quad \text{με } \hat{H} = \hat{H}^0 + \Delta\hat{V}. \quad (11)$$

Υποθέτουμε ότι και τα δύο συστήματα έχουν το ίδιο συνεχές ενεργειακό φάσμα. Έτσι για μια τιμή της ενέργειας E του αδιατάρακτου συστήματος θα αντιστοιχεί και μια ιδιοκατάσταση του διαταραγμένου με την ίδια ιδιοτιμή ενέργειας E . Η Εξ.(11) γράφεται

$$(E - \hat{H}^0)|n\rangle = \Delta\hat{V}|n\rangle. \quad (12)$$

Αν η E ανήκει στο συνεχές φάσμα ιδιοτιμών της αδιατάρακτης χαμιλτονιανής, η γενική λύση της Εξ.(12) θα είναι το άθροισμα της γενικής λύσης της ομογενούς Εξ.(10), η οποία θα είναι μια ιδιοκατάσταση του αδιατάρακτου συστήματος, συν μια μερική λύση της Εξ.(12). Μια μερική λύση της Εξ.(12) είναι η προφανής $\hat{G}^0\Delta\hat{V}|n\rangle$, όπου \hat{G}^0 ο τελεστής Green του αδιατάρακτου συστήματος. Έτσι λοιπόν οι καταστάσεις του διαταραγμένου συστήματος γράφονται

$$|n^\pm\rangle = |n^0\rangle + \hat{G}^{0^\pm}\Delta\hat{V}|n^\pm\rangle. \quad (13)$$

Η παραπάνω εξίσωση είναι γνωστή ως εξίσωση Lippmann-Schwinger. Όπως βλέπουμε, για $\Delta\hat{V} = 0$ παίρνουμε τις καταστάσεις του αδιατάρακτου συστήματος. Δηλαδή η εξίσωση Lippmann-Schwinger εμπεριέχει τις συνοριακές συνθήκες του προβλήματος. Σε περίπτωση που η ενέργεια E δεν είναι ιδιοτιμή της χαμιλτονιανής του αρχικού συστήματος, τότε δεν υπάρχει και αντίστοιχη ιδιοκατάσταση, οπότε

$|n^0\rangle = 0$. Επομένως η εξίσωση Lippmann - Schwinger σ' αυτή την περίπτωση παίρνει τη μορφή $|n^\pm\rangle = \hat{G}^{0\pm} \Delta \hat{V} |n^\pm\rangle$.

3. Σχέσεις διασποράς

Θεωρούμε ένα σύστημα το οποίο περιγράφεται από μια χαμιλτονιανή \hat{H}^0 . Η χρονοεξαρτημένη εξίσωση του Schrödinger για τις κυματοσυναρτήσεις γράφεται

$$\left\{ -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + \hat{H}^0(\mathbf{r}) \right\} \psi^0(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (14)$$

Αντίστοιχα, η χρονοεξαρτημένη συνάρτηση Green ικανοποιεί την εξίσωση

$$\left\{ -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + \hat{H}^0(\mathbf{r}) \right\} G^{0\pm}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t') \quad (15)$$

ενώ, όπως προκύπτει από την Εξ.(2), η χρονοανεξάρτητη συνάρτηση Green ικανοποιεί την εξίσωση

$$\left\{ \hat{H}^0(\mathbf{r}) - E \right\} G^{0\pm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (16)$$

Χρονοεξαρτημένη και χρονοανεξάρτητη συνάρτηση Green συνδέονται μ' ένα μετασχηματισμό Fourier

$$G^{0\pm}(\mathbf{r}; t, \mathbf{r}'; t') = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dE G^{0\pm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) \exp[-iE(t-t')/\hbar] \quad (17)$$

όπως μπορεί εύκολα να επαληθεύσει κανείς αντικαθιστώντας την Εξ.(17) στην Εξ.(15) και κάνοντας χρήση της Εξ.(16).

Αν εισαγάγουμε ένα διαταρακτικό δυναμικό $\Delta V(\mathbf{r})$ στην αδιατάρακτη χαμιλτονιανή, οι καινούριες κυματοσυναρτήσεις προκύπτουν από την εξίσωση Lippmann-Schwinger

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \psi^0(\mathbf{r}, t) + \iint d^3 r' dt' G^{0\pm}(\mathbf{r}; t, \mathbf{r}'; t') \Delta V(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}', t'). \quad (18)$$

Η Εξ.(18) είναι μια ολοκληρωτική εξίσωση η οποία πρέπει να ικανοποιεί την αρχή της αιτιότητας. Δηλαδή η κυματοσυνάρτηση δεν μπορεί να εξαρτάται από την τιμή της για μεταγενέστερες χρονικές στιγμές και επομένως πρέπει να ισχύει

$$G^{0\pm}(\mathbf{r}; t, \mathbf{r}'; t') = 0 \quad \text{για } t' > t. \quad (19)$$

Εφαρμόζοντας το λήμμα του Jordan για το ολοκλήρωμα της Εξ.(17), η συνθήκη (19) ικανοποιείται όταν η συνάρτηση Green είναι φραγμένη στο πάνω μιγαδικό ημιεπίπεδο και δεν παρουσιάζει πόλους σ' αυτό. Η συνάρτηση Green που ικανοποιεί την αρχή της αιτιότητας, η οποία εκφράζεται από την Εξ.(19), είναι η G^+ . Από εδώ και στο εξής όποτε αναφερόμαστε στη συνάρτηση Green θα αναφερόμαστε στην G^+ και θα παραλείψουμε το δείκτη +.

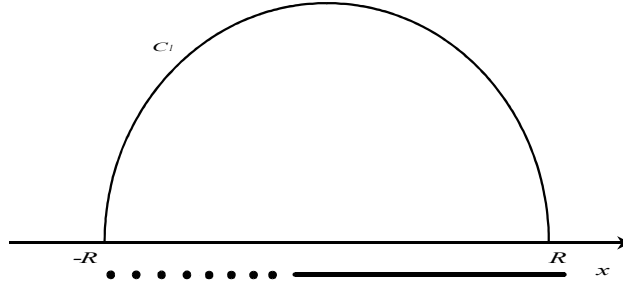
Θεωρούμε τώρα τη συνάρτηση Green σε κάποια αναπαράσταση $G_{aa'}(z)$. Σύμφωνα με τα παραπάνω, οι πόλοι της συνάρτησης Green βρίσκονται στο κάτω μιγαδικό ημιεπίπεδο (βλέπε σχήμα 1). Επομένως η $G_{aa'}(z)$ είναι αναλυτική στο πάνω μιγαδικό ημιεπίπεδο και κατά μήκος του πραγματικού άξονα. Επίσης υποθέτουμε ότι

$$\lim_{|z| \rightarrow \infty} |G_{aa'}(z)| = 0 \quad , \quad 0 \leq \arg z \leq \pi. \quad (20)$$

Σύμφωνα με την ολοκληρωτική σχέση του Cauchy έχουμε

$$G_{aa'}(z) = \frac{1}{2\pi i} \oint_{C_1} \frac{G_{aa'}(z')}{z' - z} dz' \quad (21)$$

όπου z ανήκει στην περιοχή που περικλείεται από την καμπύλη C_1 . Όταν η ακτίνα του ημικυκλίου τείνει στο άπειρο, λόγω της Εξ.(20), η συνεισφορά του στο ολοκλήρωμα της Εξ.(21) μηδενίζεται, ενώ το z μπορεί να είναι οποιοδήποτε σημείο στο πάνω ημιεπίπεδο. Παίρνοντας $z = E + i\varepsilon$ έχουμε



Σχήμα 1. C_1 είναι η κλειστή καμπύλη που περιλαμβάνει το ημικόκλιο και τη διάμετρό του από $-R$ έως $+R$. Οι τελείες είναι πόλοι της G^+ (διακριτό φάσμα ιδιοτιμών της χαμιλτονιανής), και η συνεχής ευθεία είναι κλάδος τομής της G^+ (συνεχές φάσμα ιδιοτιμών της χαμιλτονιανής).

$$G_{aa'}(E + i\varepsilon) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{G_{aa'}(E')}{E' - E - i\varepsilon} dE' \quad (22)$$

και χρησιμοποιώντας την ταυτότητα (7) παίρνουμε

$$G_{aa'}(E) = \frac{1}{2\pi i} \left\{ P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{G_{aa'}(E')}{E' - E} dE' + i\pi G_{aa'}(E) \right\} = \frac{1}{\pi i} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{G_{aa'}(E')}{E' - E} dE' . \quad (23)$$

Αν αναλύσουμε την G σε πραγματικό και φανταστικό μέρος, προκύπτουν οι σχέσεις διασποράς ή σχέσεις Kramers-Kronig για τη συνάρτηση Green

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} G_{aa'}(E) &= \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\operatorname{Im} G_{aa'}(E')}{E' - E} dE' \\ \operatorname{Im} G_{aa'}(E) &= -\frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\operatorname{Re} G_{aa'}(E')}{E' - E} dE' \end{aligned} \quad (24)$$

Θα πρέπει να αναφέρουμε ότι δεχτήκαμε σιωπηρά την υπόθεση (20) για τη συνάρτηση Green. Αυτή βέβαια δεν ισχύει πάντοτε (π.χ. συνάρτηση Green ελευθέρου σωματιδίου), ούτε και μπορεί να αποδειχθεί αυστηρά στη γενική περίπτωση. Για το

λόγο αυτό αναφερόμαστε συνήθως σε προσεγγιστικές χαμιλτονιανές, που έχουν περιορισμένο φάσμα ιδιοτιμών (π.χ. πρότυπο ισχυρά δέσμιων ηλεκτρονίων). Τότε η συνάρτηση Green φθίνει ασυμπτωτικά ως $1/z$.

4. Πίνακας μετάβασης - Εξίσωση Dyson

Σκοπός τώρα είναι να σχετίσουμε τη συνάρτηση Green του διαταραγμένου συστήματος με αυτή του αδιατάρακτου. Ορίζουμε τον πίνακα μετάβασης \hat{T} ως

$$\hat{T}|n^0\rangle = \Delta\hat{V}|n\rangle \quad (25)$$

οπότε η Εξ.(12) γράφεται

$$|n\rangle = (\mathbf{1} + \hat{G}^0 \hat{T})|n^0\rangle. \quad (26)$$

Εύκολα φαίνεται αντικαθιστώντας την Εξ.(26) στην Εξ.(25) ότι ο πίνακας μετάβασης δίνεται από την εξίσωση

$$\hat{T} = \Delta\hat{V} + \Delta\hat{V}\hat{G}^0\hat{T} = (\mathbf{1} - \Delta\hat{V}\hat{G}^0)^{-1} \Delta\hat{V}. \quad (27)$$

Αν αναλύσουμε σε σειρά το $(\mathbf{1} - \Delta\hat{V}\hat{G}^0)^{-1}$, ο πίνακας μετάβασης γράφεται

$$\hat{T} = \Delta\hat{V} + \Delta\hat{V}\hat{G}^0\Delta\hat{V} + \Delta\hat{V}\hat{G}^0\Delta\hat{V}\hat{G}^0\Delta\hat{V} + \dots = \Delta\hat{V}(\mathbf{1} - \hat{G}^0\Delta\hat{V})^{-1} \quad (28)$$

και σε προσέγγιση Born πρώτης τάξης

$$\hat{T} \cong \Delta\hat{V}. \quad (29)$$

Από τον ορισμό του τελεστή Green για το διαταραγμένο και το αδιατάρακτο σύστημα, καταλήγουμε στην εξίσωση του Dyson

$$\begin{aligned}
(\hat{G})^{-1} &= (\hat{G}^0)^{-1} - \Delta\hat{V} \Rightarrow \hat{G}^0(\hat{G})^{-1}\hat{G} = \hat{G}^0(\hat{G}^0)^{-1}\hat{G} - \hat{G}^0\Delta\hat{V}\hat{G} \\
&\Rightarrow \hat{G} = \hat{G}^0 + \hat{G}^0\Delta\hat{V}\hat{G}
\end{aligned} \tag{30}$$

ή μέσω της Εξ.(28) με χρήση του \hat{T}

$$\begin{aligned}
\hat{G} &= (1 - \hat{G}^0\Delta\hat{V})^{-1}\hat{G}^0 = \hat{G}^0 + \hat{G}^0\Delta\hat{V}\hat{G}^0 + \hat{G}^0\Delta\hat{V}\hat{G}^0\Delta\hat{V}\hat{G}^0 + \dots \\
&= \hat{G}^0 + \hat{G}^0(\Delta\hat{V} + \Delta\hat{V}\hat{G}^0\Delta\hat{V} + \dots)\hat{G}^0 \\
&= \hat{G}^0 + \hat{G}^0\hat{T}\hat{G}^0.
\end{aligned} \tag{31}$$

Στη συνέχεια θα εκφράσουμε σε κλειστή μορφή τη διαφορά του αριθμού καταστάσεων ανάμεσα στο αδιατάρακτο και στο διαταραγμένο σύστημα. Η πυκνότητα καταστάσεων για το διαταραγμένο σύστημα δίνεται από την Εξ.(9), οπότε ο ολικός αριθμός καταστάσεων μέχρι μια ενέργεια E είναι

$$N(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im Tr} \int_{-\infty}^E dE' \hat{G}(E') \tag{32}$$

Όμως από τον ορισμό του τελεστή Green έχουμε

$$\frac{d\hat{G}(E)}{dE} = -\hat{G}^2(E) \Rightarrow \hat{G}(E) = -\frac{d \ln \hat{G}(E)}{dE} \tag{33}$$

Επομένως ο ολικός αριθμός καταστάσεων γράφεται

$$N(E) = \frac{1}{\pi} \text{Im Tr} \ln \hat{G}(E') \Big|_{-\infty}^E = \frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_i \ln G_{ii}(E') \Big|_{-\infty}^E \tag{34}$$

Για τη μεταβολή του αριθμού καταστάσεων, ανάμεσα στο αδιατάρακτο και στο διαταραγμένο σύστημα, σε όλον τον κρύσταλλο θα έχουμε

$$\begin{aligned}
\Delta N(E) &= -\frac{1}{\pi} \text{Im Tr} \int_{-\infty}^E dE' [\hat{G}(E') - \hat{G}^0(E')] = \frac{1}{\pi} \text{Im Tr} \ln \hat{G}(E') [\hat{G}^0(E')]^{-1} \Big|_{-\infty}^E \\
&= -\frac{1}{\pi} \text{Im Tr} \ln [1 - \hat{G}^0(E)\Delta\hat{V}]
\end{aligned} \tag{35}$$

ή μέσω του \hat{T} από την Εξ.(28)

$$\Delta N(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im Tr} \ln [\hat{T}^{-1}(E) \Delta \hat{V}] \quad (36)$$

5. Συνάρτηση Green για ελεύθερα και ισχυρά δέσμια ηλεκτρόνια

Θεωρούμε ένα ελεύθερο σωματίδιο το οποίο κινείται στις τρεις διαστάσεις εντός όγκου V . Οι ιδιοκαταστάσεις του είναι κανονικοποιημένα επίπεδα κύματα

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (37)$$

με ιδιοτιμές

$$E_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (38)$$

Από την Εξ.(4), θεωρώντας ότι το κυματόνισμα \mathbf{k} παίρνει σχεδόν συνεχείς τιμές, μπορούμε να μετατρέψουμε το άθροισμα σε ολοκλήρωμα, οπότε η συνάρτηση Green γράφεται

$$G^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{\langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{k} | \mathbf{r}' \rangle}{z - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}} = \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \frac{\exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')] }{z - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}} \quad (39)$$

Αν $\mathbf{r} - \mathbf{r}' = \boldsymbol{\rho}$ και ϑ η γωνία μεταξύ \mathbf{k} και $\boldsymbol{\rho}$ έχουμε

$$\begin{aligned} G^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) &= \frac{m}{2\pi^2 \hbar^2} \int_0^{+\infty} \frac{k^2 dk}{\frac{2mz}{\hbar^2} - k^2} \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta \exp(ik\rho \cos \vartheta) \\ &= \frac{m}{2\pi^2 \hbar^2} \int_0^{+\infty} \frac{k^2 dk}{\frac{2mz}{\hbar^2} - k^2} \frac{\exp(ik\rho) - \exp(-ik\rho)}{ik\rho} \\ &= \frac{m}{\pi^2 \hbar^2 \rho} \int_0^{+\infty} \frac{k dk}{\frac{2mz}{\hbar^2} - k^2} \sin(k\rho). \end{aligned} \quad (40)$$

Επειδή η υπό ολοκλήρωση συνάρτηση στην Εξ.(40) είναι άρτια

$$G^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) = \frac{m}{\pi^2 \hbar^2 \rho} \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{k dk}{\frac{2mz}{\hbar^2} - k^2} \sin(k\rho). \quad (41)$$

Έχουμε ότι

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{k dk}{\frac{2mz}{\hbar^2} - k^2} \exp(ik\rho) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{k dk}{\frac{2mz}{\hbar^2} - k^2} \cos(k\rho) + i \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{k dk}{\frac{2mz}{\hbar^2} - k^2} \sin(k\rho) \quad (42)$$

Παρατηρούμε ότι η υπό ολοκλήρωση συνάρτηση που περιέχει το συνημίτονο είναι περιττή. Επομένως η συνάρτηση Green γράφεται

$$G^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) = \frac{m}{2i\pi^2 \hbar^2 \rho} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{k dk}{\frac{2mz}{\hbar^2} - k^2} \exp(ik\rho) \quad (43)$$

Θέτοντας $z = E + i\varepsilon$, όπου $E > 0$ και $\varepsilon > 0$, η συνάρτηση Green έχει έναν πόλο στο πάνω και ένα στο κάτω μιγαδικό ημιεπίπεδο. Έτσι, χρησιμοποιώντας το λήμμα του Jordan και για $\varepsilon \rightarrow 0$ έχουμε τελικά

$$G^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \frac{\exp(ik_0|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad \text{με} \quad k_0 = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \geq 0. \quad (44)$$

Θα υπολογίσουμε τώρα τη συνάρτηση Green στο πρότυπο των ισχυρά δέσμιων ηλεκτρονίων. Η χαμιλτονιανή στην απλούστερή της μορφή, για μη εκφυλισμένη ατομική κατάσταση γράφεται

$$\hat{H} = \sum_i |i\rangle \varepsilon_i \langle i| + \sum_{i,j:NN} |i\rangle W_{ij} \langle j|, \quad (45)$$

όπου θεωρούμε $\varepsilon_i = \varepsilon_0$, $\langle i|j\rangle = \delta_{ij}$, $W_{ij} = W$ όταν i, j πρώτοι γείτονες. Οι κυματοσυναρτήσεις Bloch έχουν τη μορφή

$$|\mathbf{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i) |i\rangle \quad (46)$$

και οι ιδιοτιμές της ενέργειας υπολογίζονται από τις Εξ.(45), (46)

$$\begin{aligned}
 E_{\mathbf{k}} &= \frac{1}{N} \sum_{i,m,n} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)] \delta_{mi} \varepsilon_i \delta_{in} + \frac{1}{N} \sum_{\substack{i,j:NN \\ m,n}} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)] \delta_{mi} W_{ij} \delta_{jn} \\
 &= \frac{1}{N} \sum_i \varepsilon_i + \frac{1}{N} \sum_{i,j:NN} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)] W_{ij} = \varepsilon_0 + W \sum_{\mathbf{R}:NN} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}).
 \end{aligned} \tag{47}$$

Ο τελεστής Green του συστήματος στη φασματική αναπαράσταση γράφεται

$$\hat{G}(z) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k \frac{|\mathbf{k}\rangle\langle\mathbf{k}|}{z - E_{\mathbf{k}}} \tag{48}$$

και τα στοιχεία πίνακα στην αναπαράσταση πλεγματικής θέσης είναι

$$\langle i | \hat{G}(z) | j \rangle = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k \frac{\langle i | \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{k} | j \rangle}{z - E_{\mathbf{k}}} = \frac{V}{N(2\pi)^3} \int d^3k \frac{\exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)]}{z - E_{\mathbf{k}}}. \tag{49}$$

Στη μονοδιάστατη περίπτωση το ενδοπλεγματικό στοιχείο της συνάρτησης Green, βάσει των Εξ.(47), (49), γράφεται

$$G_{00}^0(z) = \frac{\alpha}{2\pi} \int_{-\pi/\alpha}^{\pi/\alpha} dk \frac{1}{z - \varepsilon_0 - 2W \cos(k\alpha)} \tag{50}$$

Κάνοντας την αλλαγή μεταβλητής $u = \exp(ika)$, το ολοκλήρωμα στη ζώνη Brillouin μετατρέπεται σε επικαμπύλιο πάνω στο μοναδιαίο κύκλο C .

$$G_{00}^0(z) = \frac{\alpha}{2\pi} \oint_C du \frac{(1/iau)}{\beta - 2W \left(\frac{u^2 + 1}{2u} \right)} = -\frac{1}{2W\pi i} \oint_C \frac{du}{u^2 - \frac{\beta}{W}u + 1} \tag{54}$$

όπου $\beta = z - \varepsilon_0$. Οι πόλοι της υπό ολοκλήρωση συνάρτησης είναι οι

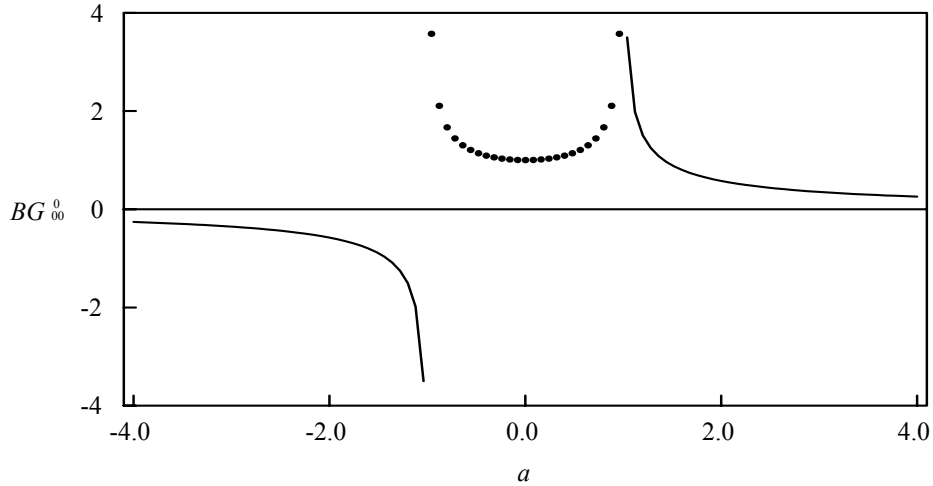
$$u_1 = \frac{\beta + \sqrt{\beta^2 - 4W^2}}{2W}, \quad u_2 = \frac{\beta - \sqrt{\beta^2 - 4W^2}}{2W} \quad (55)$$

από τους οποίους μόνο ο u_2 βρίσκεται εντός του μοναδιαίου κύκλου. Από τη θεωρία των ολοκληρωτικών υπολοίπων έχουμε

$$G_{00}^0(z) = -\frac{1}{2\pi W i} 2\pi i \frac{u - u_2}{(u - u_1)(u - u_2)} \Big|_{u=u_2} = -\frac{1}{W} \frac{1}{u_2 - u_1}. \quad (56)$$

Αντικαθιστώντας την Εξ.(55) στην Εξ.(56) θα διακρίνουμε τις εξής περιπτώσεις

$$G_{00}^0(E) = \begin{cases} \frac{-i}{\sqrt{4W^2 - (E - \varepsilon_0)^2}}, & \varepsilon_0 - 2W < E < \varepsilon_0 + 2W \\ \mp 1 / \sqrt{(E - \varepsilon_0)^2 - 4W^2}, & E < \varepsilon_0 - 2W \text{ και } E > \varepsilon_0 + 2W \end{cases} \quad (57)$$



Σχήμα 2. Το πραγματικό ReG (συνεχής καμπύλη) και το φανταστικό $-ImG$ (διάστικτη καμπύλη) μέρος της συνάρτησης Green σε συνάρτηση με την αδιάστατη ενέργεια $a = (E - \varepsilon_0) / B$ όπου $B=2W$ το ημιπλάτος της ενεργειακής ζώνης.

Στο απλό κυβικό πλέγμα (sc) τα διανύσματα πρώτων γειτόνων, είναι $\pm \alpha \hat{x}, \pm \alpha \hat{y}, \pm \alpha \hat{z}$, όπου α η πλεγματική σταθερά. Επομένως η Εξ.(50) γράφεται

$$E_{\mathbf{k}} = \varepsilon_0 + 2W(\cos(k_x \alpha) + \cos(k_y \alpha) + \cos(k_z \alpha)). \quad (58)$$

Από τις Εξ.(48),(58) η ενδοπλεγματική συνάρτηση Green γράφεται

$$\begin{aligned} G_{00}^0(E) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\pi}^{\pi} dx \int_{-\pi}^{\pi} dy \int_{-\pi}^{\pi} dz \frac{1}{E + i\varepsilon - \varepsilon_0 - 2W(\cos x + \cos y + \cos z)} \\ &= \frac{1}{6W} \frac{1}{\pi^3} \int_0^{\pi} dx \int_0^{\pi} dy \int_0^{\pi} dz \frac{1}{a + i\varepsilon - \frac{1}{3}(\cos x + \cos y + \cos z)}, \end{aligned} \quad (59)$$

όπου $a = (E - \varepsilon_0)/6W$. Ο υπολογισμός αυτού του ολοκληρώματος μπορεί να γίνει μόνο με αριθμητικές μεθόδους. Η μέθοδος που θα χρησιμοποιήσουμε συνίσταται στον υπολογισμό μιας συγκλίνουσας απειροσειράς με όρους συναρτήσεις γάμα και δίγαμμα, μέσω της οποίας εκφράζεται η συνάρτηση Green.

Η συνάρτηση Green υπολογίζεται ξεχωριστά για τις περιοχές $0 < a < 1/3$, $1/3 < a < 1$ και $a > 1$. Λόγω συμμετρίας υπολογίζεται απευθείας και για αρνητικές τιμές της παραμέτρου a . Έχουμε λοιπόν

$$G_{00}^0(E) = \frac{1}{\pi a} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\Gamma\left(m + \frac{1}{2}\right) \Gamma\left(m + n + \frac{1}{2}\right) \Gamma(m + n + 1) 4^m}{n! \Gamma(n + 1) m! [\Gamma(m + 1)]^2} \left(\frac{9}{a^2}\right)^{m+n} \quad a > 1 \quad (60)$$

Εδώ θα πρέπει να παρατηρήσουμε ότι για $a > 1$, δηλαδή για τιμές της ενέργειας E έξω από τη ζώνη, η συνάρτηση Green έχει μόνο πραγματικό μέρος. Το φανταστικό μέρος προκύπτει μηδέν. Διαφορετικά θα είχαμε μη μηδενική πυκνότητα καταστάσεων σε περιοχές εκτός της ζώνης, αφού το φανταστικό μέρος της συνάρτησης Green μας δίνει απ' ευθείας την πυκνότητα καταστάσεων.

Για $0 < a < 1/3$ λαμβάνουμε για το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της συνάρτησης Green

$$[G_{00}^0]_R(E) = \frac{a}{6\pi} \sum_n \sum_m \frac{\left[\Gamma\left(\frac{1}{2} + m\right)\right]^3 \left(\frac{1}{4}\right)^m \left(\frac{a}{3}\right)^{2n}}{n! m! \Gamma\left(\frac{3}{2} + n\right) \left[\Gamma\left(\frac{1}{2} - n + m\right)\right]^2} \quad (61)$$

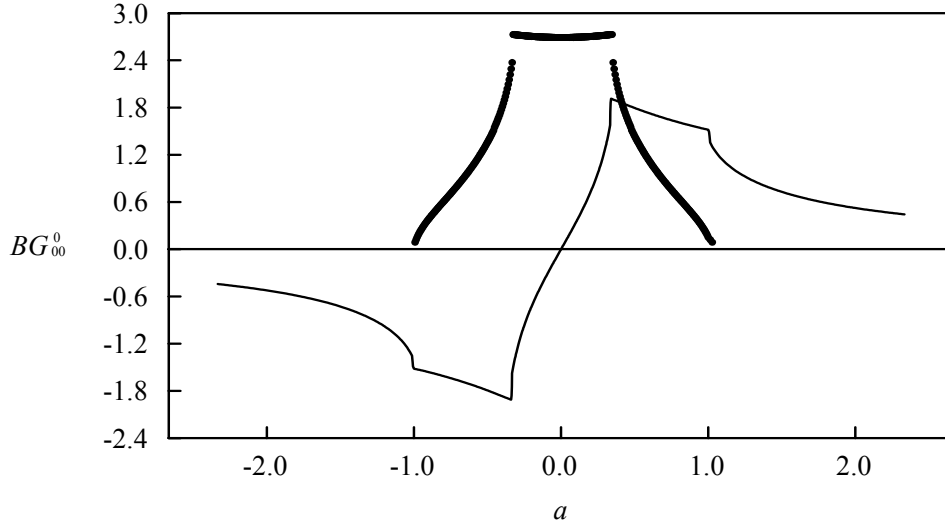
$$\begin{aligned}
[G_{00}^0]_I(E) = & -\frac{i}{2\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\left(\frac{a^2}{36}\right)^n \left(\frac{1}{4}\right)^m \left[\Gamma\left(\frac{1}{2} + m + n\right)\right]^3}{n! \Gamma\left(\frac{1}{2} + n\right) [\Gamma(1+m)]^2 \Gamma(1+n+m)} \times \\
& \left[-3\psi\left(\frac{1}{2} + m + n\right) + 2\psi(1+m) + \psi(1+n+m) + \log 4 \right]
\end{aligned} \tag{62}$$

Η ακτίνα σύγκλισης για τις σειρές των Εξ.(61), (62) είναι μονάδα. Για $1/3 < a < 1$ η συνάρτηση Green προκύπτει

$$\begin{aligned}
[G_{00}^0]_R(E) = & \frac{1}{4\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} a^{2n} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m \Gamma\left(\frac{1}{2} + m\right) \Gamma\left(\frac{1}{2} + n + m\right) \Gamma\left(\frac{1}{2} + n + 2m\right)}{(m!)^2 (n+2m)!} \times \\
& \left[-\psi\left(\frac{1}{2} + m\right) - \psi\left(\frac{1}{2} + n + 2m\right) - 2\psi\left(\frac{1}{2} + n + m\right) + 2\psi(1+m) + 2\psi(1+n+2m) + \log 4 \right]
\end{aligned} \tag{63}$$

$$\begin{aligned}
[G_{00}^0]_I(E) = & \frac{-i}{4\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2} + m\right) \left[\Gamma\left(\frac{1}{2} + n\right)\right]^2 (m+n)!}{m! n! \Gamma\left(n + \frac{1}{2} m + 1\right) \Gamma\left(n + \frac{1}{2} m + \frac{3}{2}\right)} \frac{1}{2^m} a^{2m+4n+2} \\
& - \frac{i}{4\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2} + m\right) \Gamma\left(\frac{1}{2} + n + m\right) \Gamma\left(\frac{1}{2} + n + 2m\right)}{(m!)^2 n! (n+2m)!} \\
& \times \left(\frac{-1}{4}\right)^m a^n
\end{aligned} \tag{64}$$

ενώ η ακτίνα σύγκλισης είναι και πάλι μονάδα.



Σχήμα 3. Πραγματικό ReG (συνεχής καμπύλη) και φανταστικό $-ImG$ (διάστικτη καμπύλη) της συνάρτησης Green για τριδιάστατο απλό κυβικό πλέγμα, σε συνάρτηση με την αδιάστατη ενέργεια $a=(E-\varepsilon_0)/B$. $B=6W$ είναι το ημιεύρος της ενεργειακής ζώνης

Οι παραπάνω απειροσειρές υπολογίζονται ακριβώς μόνο για συγκεκριμένες τιμές της παραμέτρου a : Για $a=1/3$, $[G_{00}^0]_R = 0.6428822482$, $[G_{00}^0]_I = 0.9091727945$ και για $a=0$ $[G_{00}^0]_I = 0.8964407887$. Για το υπόλοιπο φάσμα της ενέργειας, η συνάρτηση Green υπολογίζεται αριθμητικά, αθροίζοντας μερικούς από τους όρους των απειροσειρών. Τα αποτελέσματα συγκλίνουν, εκτός από τις περιοχές που απέχουν από το κέντρο σύγκλισης απόσταση σχεδόν ίση με την ακτίνα σύγκλισης σε κάθε περίπτωση.

Σε πολλές περιπτώσεις όπου δεν ενδιαφέρουν οι ποσοτικές λεπτομέρειες, είναι πολύ χρήσιμο να έχουμε μια απλή προσεγγιστική έκφραση για τη συνάρτηση Green, που μπορεί να θεωρηθεί ως τυπική μορφή για ρεαλιστικά συστήματα. Μια τέτοια έκφραση για την συνάρτηση Green πρέπει να έχει τη σωστή αναλυτική συμπεριφορά κοντά στις ακμές των ζωνών, να είναι κατάλληλα κανονικοποιημένη κλπ. Ας προσομοιώσουμε για παράδειγμα την πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων ανά άτομο σ' έναν κρύσταλλο με μια έλλειψη της μορφής

$$n^0(E) = \frac{2}{\pi B} \sqrt{1 - \left(\frac{E - \varepsilon_0}{B}\right)^2} \Theta\left(1 - \left|\frac{E - \varepsilon_0}{B}\right|\right). \quad (65)$$

Εύκολα επαληθεύουμε ότι αυτή είναι κανονικοποιημένη στη μονάδα. Μπορούμε τώρα εύκολα να υπολογίσουμε την αντίστοιχη ενδοπλεγματική συνάρτηση Green. Το φανταστικό της μέρος δίδεται λόγω της Εξ.(8) από την εξίσωση

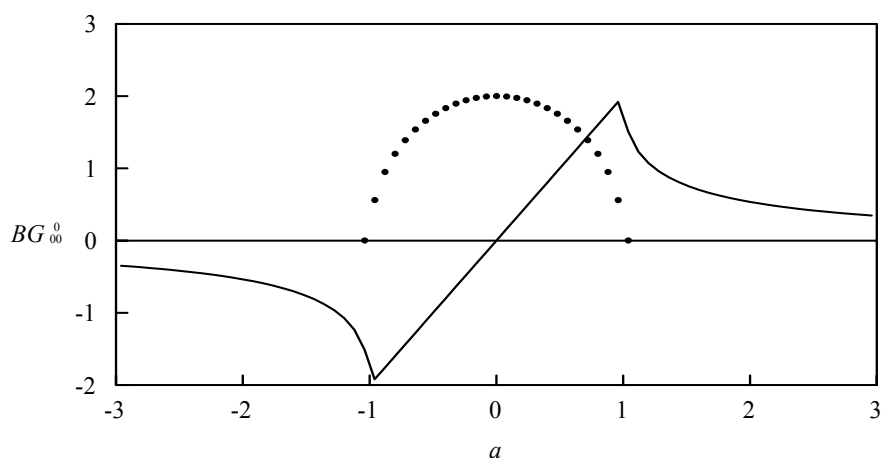
$$Im G_{ii}^0(E) = \frac{-2}{B} \sqrt{1 - \left(\frac{E - \varepsilon_0}{B}\right)^2} \Theta\left(1 - \left|\frac{E - \varepsilon_0}{B}\right|\right) \quad (66)$$

ενώ το πραγματικό μέρος υπολογίζεται με τη βοήθεια της σχέσης Krammers-Kronig¹

$$Re G_{ii}^0(E) = \frac{2}{B} \frac{E - \varepsilon_0}{B}, \quad \left|\frac{E - \varepsilon_0}{B}\right| \leq 1 \quad (67)$$

και

$$Re G_{ii}^0(E) = \frac{2}{B} \frac{E - \varepsilon_0}{B} \left(1 - \sqrt{1 - \left(\frac{B}{E - \varepsilon_0}\right)^2}\right), \quad \left|\frac{E - \varepsilon_0}{B}\right| \geq 1. \quad (68)$$



Σχήμα 4. Πραγματικό ReG (συνεχής καμπύλη) και φανταστικό μέρος $-ImG$ (διάστικτη καμπύλη) της συνάρτησης Green, όπως αυτή ορίζεται από τις Εξ.(62)-(64)

¹ Χρησιμοποιούμε το ολοκλήρωμα: $\int_{-1}^1 dx \frac{\sqrt{1-x^2}}{p+qx} = \frac{p\pi}{q^2} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{q^2}{p^2}}\right)$

Η γραφική παράσταση αυτής της συνάρτησης Green φαίνεται στο σχήμα 4. Συγκρίνοντάς τη με την πραγματική του σχήματος 3 παρατηρούμε σε αδρές γραμμές μια ομοιότητα, παρόλο ότι δεν εμφανίζονται εδώ ιδιάζοντα σημεία van Hove.

6. Ενεργειακές καταστάσεις προσμίξεων σε κρύσταλλο

Θεωρούμε μια πρόσμιξη αντικατάστασης στη θέση του κεντρικού ατόμου ($\mathbf{R}_i = \mathbf{0}$) του μητρικού κρυστάλλου. Υποθέτουμε επίσης για απλότητα ότι η παρουσία της τροποποιεί τοπικά μόνον την αρχική χαμιλτονιανή (45), με την προσθήκη του όρου

$$\Delta\hat{V} = |0\rangle\varepsilon\langle 0|. \quad (69)$$

Η ενδοπλεγματική συνάρτηση Green του διαταραγμένου συστήματος στη θέση της πρόσμιξης υπολογίζεται από την Εξ.(30) στην αναπαράσταση πλεγματικής θέσης

$$G_{00}(E) = \frac{G_{00}^0(E)}{1 - \varepsilon G_{00}^0(E)}. \quad (70)$$

Αντικαθιστώντας σ' αυτήν την εξίσωση τις εκφράσεις (66), (67), (68) της $G_{00}^0(E)$, υπολογίζουμε με τη βοήθεια της Εξ.(9) την πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων της πρόσμιξης εντός της ενεργειακής ζώνης

$$n_0(E) = \frac{2}{\pi B} \frac{\sqrt{1 - \left(\frac{E - \varepsilon_0}{B}\right)^2}}{\left(\frac{2\varepsilon}{B}\right)^2 - 2\left(\frac{2\varepsilon}{B}\right)\left(\frac{E - \varepsilon_0}{B}\right) + 1}, \quad \left|\frac{E - \varepsilon_0}{B}\right| \leq 1. \quad (71)$$

Η $n_0(E)$ παίρνει τη μέγιστη τιμή της για την ενέργεια $E_\psi = 4\varepsilon B^2 / (B^2 + 4\varepsilon^2)$ η οποία μπορεί να θεωρηθεί ως κατάσταση συντονισμού (ψευδοδέσμια κατάσταση) αν το εμφανιζόμενο μέγιστο είναι αρκετά οξύ. Στην περίπτωση αυτή, το αντίστροφο του εύρους της κορυφής συντονισμού είναι ένα μέτρο του χρόνου που ένα ηλεκτρόνιο παραμένει στην κατάσταση αυτή. Προφανώς για μια δέσμια κατάσταση, η οποία αναπαρίσταται με μια συνάρτηση δέλτα, ο χρόνος αυτός είναι άπειρος.

Ολοκληρώνοντας την $n_0(E)$, χρησιμοποιώντας το ολοκλήρωμα της σημείωσης 1, βρίσκουμε τον αριθμό των καταστάσεων της πρόσμιξης

$$\int_{-B+\varepsilon_0}^{B+\varepsilon_0} dE n_0(E) = \frac{(2\varepsilon/B)^2 + 1 - |(2\varepsilon/B)^2 - 1|}{2(2\varepsilon/B)^2}. \quad (72)$$

Παρατηρούμε ότι όταν $|2\varepsilon/B| \leq 1$ έχουμε συνολικά μία κατάσταση πρόσμιξης στην ενεργειακή ζώνη. Όταν όμως $|2\varepsilon/B| > 1$, το αποτέλεσμα της ολοκλήρωσης (72) είναι μικρότερο της μονάδας, ίσο με $(B/2\varepsilon)^2$. Λείπει επομένως κάτι για να έχουμε διατήρηση του αριθμού των καταστάσεων και αυτό πρέπει να το αναζητήσουμε εκτός της ενεργειακής ζώνης. Πράγματι, εκτός της ενεργειακής ζώνης όπου $\text{Im} G_{00}^0(E) = 0$, εμφανίζονται δέσμιες καταστάσεις στους πόλους της συνάρτησης Green, όταν

$$1 = \varepsilon \text{Re} G_{00}^0(E), \quad \left| \frac{E - \varepsilon_0}{B} \right| \geq 1. \quad (73)$$

Επειδή, όπως φαίνεται από το σχήμα 4, $|\text{Re} G_{00}^0(E)| \leq 2/B$, για να ικανοποιηθεί η συνθήκη (73) πρέπει $|2\varepsilon/B| > 1$. Στην περίπτωση αυτή επομένως έχουμε την εμφάνιση δέσμιων καταστάσεων της πρόσμιξης, που πρέπει να ληφθούν υπόψη στον υπολογισμό του ολικού αριθμού των καταστάσεων. Αντικαθιστώντας την Εξ.(68) στην Εξ.(73) βρίσκουμε ότι δέσμια κατάσταση εμφανίζεται σε ενέργεια

$$E_{\Delta} = \varepsilon_0 + \frac{4\varepsilon^2 + B^2}{4\varepsilon}, \quad \left| \frac{2\varepsilon}{B} \right| \geq 1. \quad (74)$$

Κοντά στην E_{Δ} η συνάρτηση Green (70) γράφεται

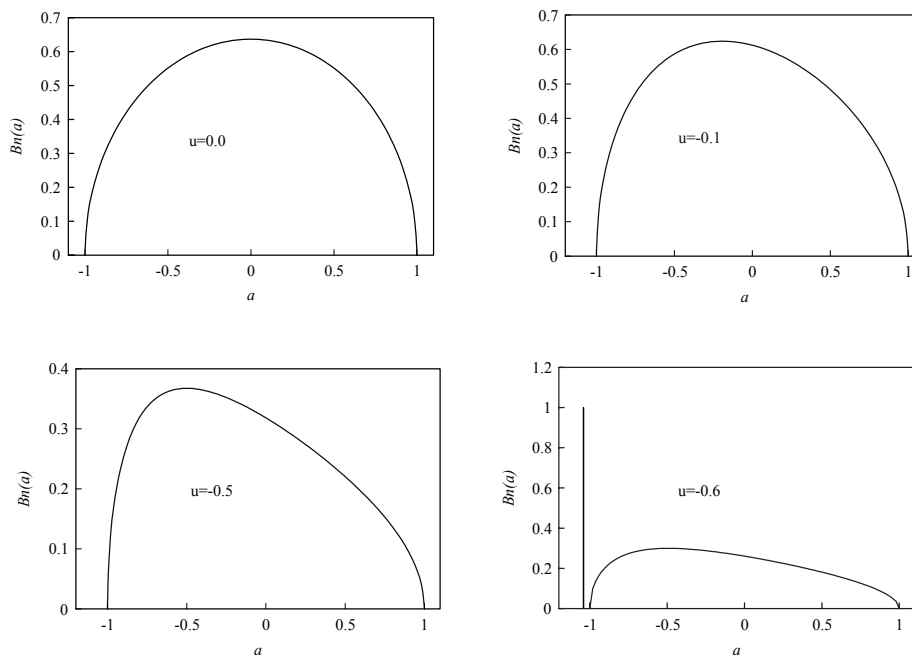
$$G_{00}(E) \cong \frac{G_{00}^0(E)}{\frac{d}{dE} [1 - \varepsilon G_{00}^0(E)] \Big|_{E_{\Delta}}} (E - E_{\Delta}) \quad (75)$$

οπότε και η αντίστοιχη πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων δίδεται από τη σχέση

$$n_0(E) = -\frac{G_{00}^0(E_\Delta)}{\varepsilon \frac{dG_{00}^0(E)}{dE} \Big|_{E_\Delta}} \delta(E - E_\Delta) = \left[1 - \left(\frac{B}{2\varepsilon} \right)^2 \right] \delta(E - E_\Delta). \quad (76)$$

Έτσι λοιπόν, για $|2\varepsilon/B| > 1$, συνυπολογίζοντας στον αριθμό των καταστάσεων της ζώνης $(B/2\varepsilon)^2$ τον αριθμό των καταστάσεων που αντιστοιχεί στη δέσμια κατάσταση $1 - (B/2\varepsilon)^2$, βρίσκουμε διατήρηση του συνολικού αριθμού των καταστάσεων.

Στο σχήμα 5 δείχνουμε την $n_0(E)$, όπως την υπολογίζουμε για διάφορες αρνητικές τιμές του ε . Καθώς το μέτρο του ε αυξάνει, οι καταστάσεις ωθούνται προς τον πυθμένα της ενεργειακής ζώνης. Το μέγιστο της $n_0(E)$ μετατοπίζεται προς τις χαμηλότερες ενέργειες και γίνεται οξύτερο, μέχρι που σχηματίζεται προοδευτικά εμφανώς μια κατάσταση συντονισμού κοντά στον πυθμένα της ενεργειακής ζώνης. Η ενέργεια συντονισμού συμπίπτει με τον πυθμένα της ζώνης για την κρίσιμη τιμή $|\varepsilon| = B/2$.



Σχήμα 5 Πυκνότητα καταστάσεων για διάφορες τιμές του διαταρακτικού δυναμικού. Έχουμε $a = (E - \varepsilon_0)/B$ και $u = \varepsilon/B$.

Καθώς το μέτρο του ε αυξάνεται περαιτέρω, ένα μέρος της κατάστασης συντονισμού αποσπάται από τις ενεργειακές καταστάσεις του συνεχούς και σχηματίζει μία δέσμια κατάσταση. Μεγαλύτερη αύξηση του $|\varepsilon|$ βυθίζει χαμηλότερα ενεργειακά τη δέσμια κατάσταση και αυξάνει το ποσοστό των καταστάσεων που αυτή έχει, εις βάρος του ποσοστού των καταστάσεων της ενεργειακής ζώνης που μειώνεται. Ταυτόχρονα, η κατάσταση συντονισμού στην ενεργειακή ζώνη μετατοπίζεται προς το κέντρο της ζώνης, εξαπλώνεται και γίνεται δυσδιάκριτη. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται προς την κορυφή της ζώνης για απωστικά δυναμικά ($\varepsilon > 0$). Πρέπει επίσης να σημειώσει κανείς ότι σε πιο σύνθετα συστήματα είναι δυνατόν να εμφανισθούν περισσότερες από μία δέσμιες καταστάσεις ή/και καταστάσεις συντονισμού. Το απλό πρότυπο που εξετάσαμε μας σκιαγραφεί ορισμένα γενικά χαρακτηριστικά των ενεργειακών καταστάσεων προσμίξεων σε κρυστάλλους, όπως τη δυνατότητα εμφάνισης ψευδοδέσμιων καταστάσεων σε μέταλλα και ημιαγωγούς, καταστάσεων δοτών και αποδεκτών εντός του ενεργειακού χάσματος ημιαγωγών κλπ.

8. Εντοπισμένες καταστάσεις προσμίξεων σε απλά μέταλλα

Θα εξετάσουμε τώρα την περίπτωση μεμονωμένων προσμίξεων με εντοπισμένες καταστάσεις d ή f (στοιχεία μετάβασης, σπάνιες γαίες) σε κρυστάλλους απλών μετάλλων. Οι καταστάσεις αυτών των ατόμων αλληλεπιδρούν (υβριδοποιούνται) με το ηλεκτρονικό νέφος του μητρικού μετάλλου και δημιουργούν ψευδοδέσμιες καταστάσεις στην περιοχή της πρόσμιξης, οι οποίες έχουν πολύ μεγάλο αλλά πεπερασμένο χρόνο ζωής. Μπορούμε να γράψουμε μια απλή έκφραση για τη χαμιλτονιανή του συστήματος που περιλαμβάνει τρεις όρους: ένα για την ενεργειακή δομή του μετάλλου, ένα για τη δέσμια ατομική κατάσταση, έστω d , της πρόσμιξης και ένα για την αλληλεπίδραση μεταξύ τους

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}} |\mathbf{k}\rangle \varepsilon_{\mathbf{k}} \langle \mathbf{k}| + |d\rangle \varepsilon_d \langle d| + \sum_{\mathbf{k}} [V_{kd} |\mathbf{k}\rangle \langle d| + V_{kd}^* |d\rangle \langle \mathbf{k}|]. \quad (94)$$

Δεχόμαστε ότι² $\langle \mathbf{k} | d \rangle = 0$, $\langle \mathbf{k} | \mathbf{k}' \rangle = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$, $\langle d | d \rangle = 1$ και υπολογίζουμε το στοιχείο της συνάρτησης Green $G_{dd}(E) \equiv \langle d | E - \hat{H} + i\varepsilon | d \rangle$ το οποίο αναφέρεται στον υπόχωρο των καταστάσεων $|d\rangle$ της πρόσμιξης. Από την Εξ.(94) παίρνουμε

$$\begin{aligned} \hat{H}|d\rangle &= \varepsilon_d|d\rangle + \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}d}|\mathbf{k}\rangle & \hat{G}^{-1}|d\rangle &= (E + i\varepsilon - \varepsilon_d)|d\rangle - \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}d}|\mathbf{k}\rangle \\ \hat{H}|\mathbf{k}'\rangle &= \varepsilon_{\mathbf{k}'}|\mathbf{k}'\rangle + V_{\mathbf{k}'d}^*|d\rangle & \hat{G}^{-1}|\mathbf{k}'\rangle &= (E + i\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}'})|\mathbf{k}'\rangle - V_{\mathbf{k}'d}^*|d\rangle \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \begin{aligned} |d\rangle &= (E + i\varepsilon - \varepsilon_d)\hat{G}|d\rangle - \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}d}\hat{G}|\mathbf{k}\rangle & 1 &= (E + i\varepsilon - \varepsilon_d)G_{dd} - \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}d}G_{d\mathbf{k}} \\ |\mathbf{k}'\rangle &= (E + i\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}'})\hat{G}|\mathbf{k}'\rangle - V_{\mathbf{k}'d}^*\hat{G}|d\rangle & 0 &= (E + i\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}'})G_{d\mathbf{k}'} - V_{\mathbf{k}'d}^*G_{dd} \end{aligned}$$

Αντικαθιστώντας την $G_{d\mathbf{k}}$ από τη δεύτερη των παραπάνω εξισώσεων στην πρώτη, παίρνουμε

$$1 = G_{dd} \left[(E + i\varepsilon - \varepsilon_d) - \sum_{\mathbf{k}} \frac{|V_{\mathbf{k}d}|^2}{E + i\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}} \right]. \quad (95)$$

Μετατρέποντας το άθροισμα ως προς \mathbf{k} σε ολοκλήρωμα και χρησιμοποιώντας την ταυτότητα του Dirac έχουμε

$$1 = G_{dd} \left[(E - \varepsilon_d) - \frac{V}{(2\pi)^3} P \left(\int d^3k \frac{|V_{\mathbf{k}d}|^2}{E - \varepsilon_{\mathbf{k}}} \right) + i\pi \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k |V_{\mathbf{k}d}|^2 \delta(E - \varepsilon_{\mathbf{k}}) \right]. \quad (96)$$

Θέτουμε

$$\Gamma = \frac{V}{(2\pi)^3} P \left(\int d^3k \frac{|V_{\mathbf{k}d}|^2}{E - \varepsilon_{\mathbf{k}}} \right), \quad \Delta = \pi \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k |V_{\mathbf{k}d}|^2 \delta(E - \varepsilon_{\mathbf{k}}) \equiv \pi \langle |V_{\mathbf{k}d}|^2 \rangle n^0(E), \quad (97)$$

όπου $\langle |V_{\mathbf{k}d}|^2 \rangle$ η μέση τιμή του $|V_{\mathbf{k}d}|^2$ στην επιφάνεια Fermi και $n^0(E)$ η πυκνότητα καταστάσεων του μητρικού μετάλλου ανά σπιν. Έτσι, από την Εξ.(96) παίρνουμε την ακόλουθη έκφραση για τη συνάρτηση Green

² Θα πρέπει να πούμε ότι αυτές οι σχέσεις ορθοκανονικότητας είναι προσεγγιστικές, διότι η βάση είναι πλήρης μόνον με τις συναρτήσεις του συνεχούς φάσματος.

$$G_{dd}(E) = \frac{1}{E - \varepsilon_d - \Gamma + i\Delta}, \quad (98)$$

από όπου υπολογίζουμε την πυκνότητα των καταστάσεων d της πρόσμιξης

$$n_d(E) \equiv -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{dd}(E) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta}{(E - \varepsilon_d - \Gamma)^2 + \Delta^2}. \quad (99)$$

Η παραπάνω σχέση παριστάνει μια λορεντζιανή καμπύλη με κέντρο το $\varepsilon_d + \Gamma$ και ημιπλάτος Δ . Στην πραγματικότητα δεν αναπαριστά ακριβώς λορεντζιανή, αφού τα Γ και Δ είναι συναρτήσεις της ενέργειας. Αν, ωστόσο, δε μεταβάλλονται ιδιαίτερα στο εύρος του συντονισμού, έχουμε πρακτικά μια λορεντζιανή. Σημειώνεται ότι η έκφραση (99) μας δίνει μια πυκνότητα καταστάσεων κανονικοποιημένη στη μονάδα

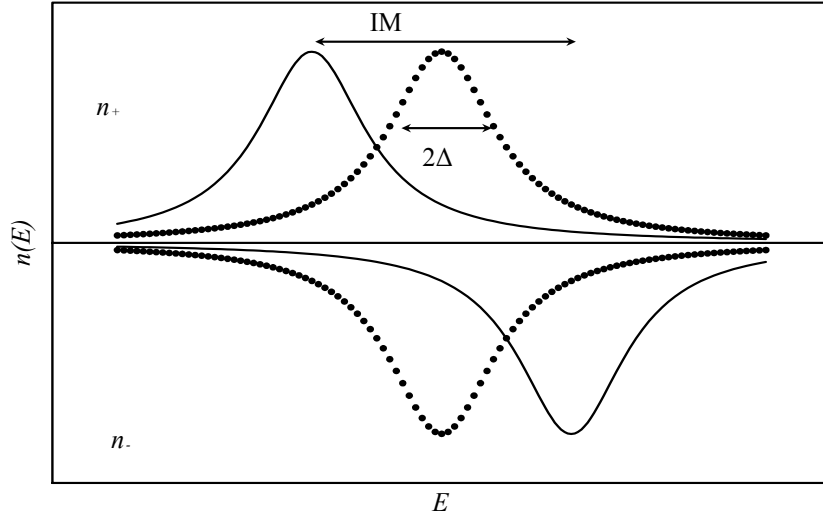
$$\int_{-\infty}^{\infty} dE n_d(E) = \frac{1}{\pi} \arctan \frac{E - \varepsilon_d - \Gamma}{\Delta} \Big|_{-\infty}^{\infty} = 1, \quad (100)$$

οπότε πρέπει να την πολλαπλασιάσουμε με 5 για να λάβουμε υπ' όψη τον τροχιακό εκφυλισμό των καταστάσεων d ανά κατεύθυνση σπιν.

Τα στοιχεία μετάβασης δεν έχουν συμπληρωμένη τη στοιβάδα d (V, Cr, Mn, Fe) και σε ελεύθερη κατάσταση παρουσιάζουν μη μηδενική μαγνητική ροπή, η οποία καθορίζεται από τους κανόνες του Hund. Το ερώτημα που τίθεται, είναι το κατά πόσο αυτή η μαγνητική ροπή μπορεί να διατηρηθεί και όταν το άτομο βρίσκεται ως πρόσμιξη σε κρύσταλλο απλού μετάλλου. Αν έχουμε ασθενή υβριδισμό (μικρό Δ), περιμένουμε να ευνοείται η εμφάνιση μαγνητικής ροπής, διότι η πρόσμιξη βρίσκεται πλησιέστερα στην ατομική κατάσταση. Μπορούμε για απλότητα να θεωρήσουμε ότι το δυναμικό ανταλλαγής δίδεται από την Εξ.(4.33), οπότε και οι πυκνότητες ενεργειακών καταστάσεων της πρόσμιξης για κάθε κατεύθυνση σπιν γράφονται

$$n_{d\pm}(E) = n_d \left(E \pm \frac{IM_d}{2} \right), \quad (101)$$

όπου M_d η μαγνητική ροπή d και I το ολοκλήρωμα ανταλλαγής.



Σχήμα 9 Πυκνότητα εντοπισμένων καταστάσεων πρόσμειξης. Η διάστικτη γραμμή αντιστοιχεί στην παραμαγνητική κατάσταση και η συνεχής στην κατάσταση με πόλωση σπιν.

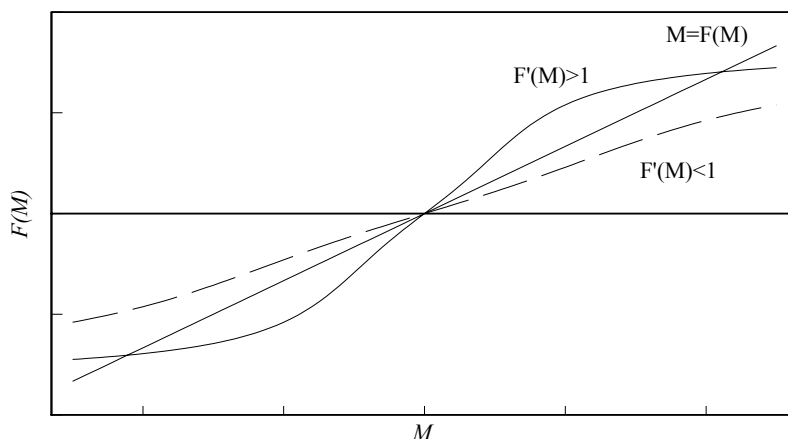
Η μαγνητική ροπή δίδεται από τη σχέση

$$M_d = \mu_B \int_{-\infty}^{E_F} dE \left[n_d \left(E + \frac{IM_d}{2} \right) - n_d \left(E - \frac{IM_d}{2} \right) \right] \equiv \mu_B F(M_d), \quad (102)$$

όπου E_F η ενέργεια Fermi του μητρικού κρυστάλλου (αυτή πρακτικά δεν αλλάζει αν έχουμε πολύ μικρή συγκέντρωση προσμίξεων). Η συνάρτηση $F(M_d)$ έχει τις εξής γενικές ιδιότητες

$$\begin{aligned} F(0) &= 0 \\ F(M_d) &= -F(-M_d) \\ F(\pm \infty) &= \pm 5\mu_B \\ F'(M) &= \frac{I}{2} \frac{d}{d(IM_d/2)} F(M_d) = \frac{I}{2} [n_d(E_F + IM_d/2) + n_d(E_F - IM_d/2)] > 0. \end{aligned} \quad (103)$$

Για να διαπιστώσουμε αν τελικά θα εμφανίζεται μαγνητική ροπή στο άτομο της πρόσμιξης, θα πρέπει να λύσουμε αριθμητικά την Εξ.(102). Από το σχήμα 10 βλέπουμε ότι έχουμε μαγνητική κατάσταση πρόσμιξης όταν $F'(0) > 1$, δηλαδή όταν



Σχήμα 10 Γραφική λύση της Εξ.(111)

$$In_d(E_F) > 1. \quad (104)$$

Η σχέση (104) αναφέρεται και ως κριτήριο του Blandin και είναι παρόμοιο με το κριτήριο του Stoner, μόνο που έχουμε την πυκνότητα εντοπισμένων καταστάσεων της πρόσμιξης στη θέση της πυκνότητας καταστάσεων του κρυστάλλου.

Για προσμίξεις $3d$ το ολοκλήρωμα ανταλλαγής είναι περίπου σταθερό, της τάξης του 1 eV, επομένως το αν η πρόσμιξη είναι μαγνητική θα κριθεί από το αν έχουμε μεγάλη πυκνότητα καταστάσεων d στην ενέργεια Fermi. Κάτι τέτοιο είναι ενδεχόμενο να συμβεί αν η πρόσμιξη έχει μισοκατειλημένο το φλοιό d (στοιχείο στο μέσο της σειράς d) γιατί τότε το μέγιστο της λορεντζιανής πυκνότητας καταστάσεων θα βρίσκεται στην ενέργεια Fermi. Επίσης θα πρέπει η λορεντζιανή να είναι σχετικά οξεία (μικρό Δ), πράγμα που, σύμφωνα με την Εξ.(97) συμβαίνει όταν έχουμε ασθενή υβριδισμό [μικρό $\langle |V_{kd}|^2 \rangle$] ή/και αραιό ηλεκτρονικό αέριο μητρικού κρυστάλλου [μικρό $n^0(E)$]. Αυτό δικαιολογεί γιατί, π.χ., μια πρόσμιξη Co είναι μαγνητική στο Cu ενώ δεν είναι στο Al. Παρόμοια συμβαίνουν και για προσμίξεις $4d$ και $5d$, μόνο που καθώς η χωρική έκταση των κυματοσυναρτήσεων d μεγαλώνει, έχουμε μικρότερο ολοκλήρωμα ανταλλαγής και ισχυρότερο υβριδισμό, με αποτέλεσμα το κριτήριο του

Blandin να ικανοποιείται όλο και πιο δύσκολα. Ανάλογα επιχειρήματα ισχύουν και για προσμίξεις f . Μάλιστα εδώ οι καταστάσεις είναι ακόμη πιο εντοπισμένες και έχουν μεγάλες πυκνότητες, με αποτέλεσμα το κριτήριο του Blandin να ικανοποιείται ευκολότερα.

Τέλος, πρέπει να σημειώσουμε ότι στην ανάλυση που παρουσιάσαμε αγνοήσαμε τις διακυμάνσεις της μαγνήτισης. Ωστόσο τίποτα δεν αποκλείει ότι οι διακυμάνσεις μπορεί να παίζουν σημαντικό ρόλο. Στην πραγματικότητα έχει διαπιστωθεί πειραματικά η ύπαρξη μιας κρίσιμης θερμοκρασίας, κάτω από την οποία οι διακυμάνσεις αυτές θωρακίζουν εντελώς τη μαγνητική ροπή, με αποτέλεσμα το σύστημα να εμφανίζεται μη μαγνητικό (φαινόμενο Kondo). Πάνω από αυτή την κρίσιμη θερμοκρασία βέβαια, ο συσχετισμός των διακυμάνσεων καταστρέφεται και έχουμε την εμφάνιση τοπικής μαγνητικής ροπής στην πρόσμιξη, σύμφωνα με την ανάλυση που παρουσιάσαμε. Οι διακυμάνσεις της μαγνήτισης στο φαινόμενο Kondo οφείλονται στη δυνατότητα να έχουμε σκέδαση ηλεκτρονίων από μια μαγνητική πρόσμιξη με δυνατότητα αναστροφής του σπιν. Αποδεικνύεται ότι μια τέτοια διαδικασία σκέδασης έχει ενεργό διατομή που αποκλίνει σε χαμηλές θερμοκρασίες ως $\ln T$. Έτσι στα συστήματα Kondo έχουμε μια επί πλέον συνεισφορά στην ειδική αντίσταση που έχει μορφή: $-c\rho_1 \ln T$ και οφείλεται σ' αυτή τη διαδικασία, επί πλέον της παραμένουσας ειδικής αντίστασης, $c\rho_0$, και της συνεισφοράς των φωνονίων, αT^5 . Μπορούμε εύκολα να δούμε λοιπόν ότι στα συστήματα Kondo η ειδική αντίσταση δεν αυξάνεται μονότονα με τη θερμοκρασία, όπως στα συνηθισμένα μεταλλικά συστήματα, αλλά εμφανίζει ένα ελάχιστο σε θερμοκρασία $T_{\min} = (c\rho_1/5\alpha^{1/5})$, όπου c η συγκέντρωση των προσμίξεων και ρ_1, α θετικές σταθερές.

9. Ηλεκτρονική δομή προσμίξεων σε απλά μέταλλα

Με τον όρο αραιό κράμα εννοούμε ένα μητρικό κρύσταλλο με προσμίξεις σε χαμηλή συγκέντρωση. Αν οι προσμίξεις δε σχηματίζουν συσσωματώματα και είναι στατιστικά τυχαία κατανεμημένες, μπορούμε να εξετάζουμε μία μόνο πρόσμιξη και το αποτέλεσμα για το σύνολο των προσμίξεων λαμβάνεται προσθετικά. Αν ο μητρικός κρύσταλλος είναι ένα απλό μέταλλο, τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας περιγράφονται με το πρότυπο jellium και είναι επίπεδα κύματα

$$\frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = \frac{4\pi}{\sqrt{V}} \sum_{\ell m} i^\ell j_\ell(kr) Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}) Y_{\ell m}^*(\hat{\mathbf{k}}). \quad (105)$$

Μια πρόσμιξη αντικατάστασης στο πρότυπο jellium περιγράφεται αν αφαιρέσουμε μια σφαίρα θετικού φορτίου υποστρώματος, όγκου ίσου με τον ατομικό όγκο του μητρικού μετάλλου, και τοποθετήσουμε στο κέντρο της το σημειακό πυρήνα της πρόσμιξης. Αντίστοιχα, αν έχουμε μια ενδοπλεγματική πρόσμιξη, δεν αφαιρούμε καθόλου φορτίο από το θετικό υπόστρωμα. Επειδή σε καμία περίπτωση δεν έχουμε πλέον ομοιογενή κατανομή στο υπόστρωμα θετικού φορτίου, τα ελεύθερα ηλεκτρόνια θα ανακατανομηθούν ώστε να θωρακίσουν τη διαταραχή φορτίου. Τα ηλεκτρόνια δεν κινούνται πλέον σ' ένα χώρο σταθερού δυναμικού, αλλά σκεδάζονται από το δυναμικό στην περιοχή της πρόσμιξης, το οποίο μπορούμε να υποθέσουμε σφαιρικά συμμετρικό, $V(r)$. Έτσι, μπορούμε να εργασθούμε στη βάση σφαιρικών κυμάτων και να αναζητήσουμε τις ιδιοκαταστάσεις των ηλεκτρονίων ως λύσεις της ακτινικής εξίσωσης Schrödinger

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \left[-\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] + V(r) - E \right\} R_\ell(r) = 0. \quad (106)$$

Αν το δυναμικό έχει περιορισμένη εμβέλεια, S , για $r \geq S$ η γενική λύση της Εξ.(106) είναι γραμμικός συνδυασμός σφαιρικών συναρτήσεων Bessel και Neumann

$$R_\ell(r) = B_\ell j_\ell(kr) - C_\ell n_\ell(kr), \quad r \geq S, \quad (107)$$

οι οποίες συμπεριφέρονται ασυμπτωτικά ως

$$j_\ell(kr) \xrightarrow{kr \rightarrow \infty} \frac{1}{kr} \sin\left(kr - \frac{\ell\pi}{2}\right), \quad n_\ell(kr) \xrightarrow{kr \rightarrow \infty} -\frac{1}{kr} \cos\left(kr - \frac{\ell\pi}{2}\right), \quad (108)$$

οπότε η ασυμπτωτική έκφραση της Εξ.(107) γίνεται

$$R_\ell(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{1}{kr} \left[B_\ell \sin\left(kr - \frac{\ell\pi}{2}\right) + C_\ell \cos\left(kr - \frac{\ell\pi}{2}\right) \right]. \quad (109)$$

Εξ άλλου, για $r \rightarrow \infty$, η Εξ.(106) παίρνει τη μορφή $(rR_\ell(r))'' + k^2(rR_\ell(r))$ και δέχεται λύσεις

$$R_\ell(r) = \frac{A_\ell}{kr} \sin\left(kr - \frac{\ell\pi}{2} + \delta_\ell\right) = \frac{1}{kr} \left[A_\ell \cos\delta_\ell \sin\left(kr - \frac{\ell\pi}{2}\right) + A_\ell \sin\delta_\ell \cos\left(kr - \frac{\ell\pi}{2}\right) \right]. \quad (110)$$

Συγκρίνοντας τις Εξ.(109) και (110) βλέπουμε ότι $B_\ell = A_\ell \cos\delta_\ell$ και $C_\ell = A_\ell \sin\delta_\ell$, οπότε γράφουμε τη λύση (107) στη μορφή

$$R_\ell(r) = A_\ell [\cos\delta_\ell j_\ell(kr) - \sin\delta_\ell n_\ell(kr)], \quad r \geq S. \quad (111)$$

Η λύση της Εξ.(106) μπορεί επίσης να βρεθεί από την εξίσωση Lippmann-Schwinger

$$R_\ell(r)Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}) = j_\ell(kr)Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}) + \int d^3r' g(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) V(r') R_\ell(r') Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}'). \quad (112)$$

Η συνάρτηση Green των ελεύθερων ηλεκτρονίων γράφεται

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = -\frac{1}{4\pi} \frac{2m \exp(ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{\hbar^2 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = -i \frac{2mk}{\hbar^2} \sum_{\ell'm'} Y_{\ell'm'}(\hat{\mathbf{r}}) j_{\ell'}(kr_<) h_{\ell'}^+(kr_>) Y_{\ell'm'}^*(\hat{\mathbf{r}}'), \quad (113)$$

όπου $r_< \equiv \min(r, r')$, $r_> \equiv \max(r, r')$, και $h_\ell^+(x) \equiv j_\ell(x) + in_\ell(x)$ είναι η σφαιρική συνάρτηση Hankel 1^{ου} είδους. Αντικαθιστώντας την Εξ.(113) στην Εξ.(112) έχουμε

$$R_\ell(r) = j_\ell(kr) - i \frac{2mk}{\hbar^2} \int dr' r'^2 j_\ell(kr_<) h_\ell^+(kr_>) V(r') R_\ell(r'), \quad (114)$$

και επειδή για $r \geq S$ το r' παραμένει πάντα μικρότερο του r έχουμε

$$R_\ell(r) = j_\ell(kr) - i \frac{2mk}{\hbar^2} h_\ell^+(kr) t_\ell(E), \quad r \geq S, \quad (115)$$

όπου $T_{\ell m'; \ell m}(E) = \int d^3 r' j_{\ell'}(kr') Y_{\ell m'}^*(\hat{\mathbf{r}}') V(r') R_\ell(r') Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}') = t_\ell(E) \delta_{\ell \ell'} \delta_{mm'}$ είναι τα στοιχεία του πίνακα σκέδασης, ο οποίος είναι διαγώνιος στην αναπαράσταση της στροφορμής στην περίπτωση ενός κεντρικού δυναμικού. Συγκρίνοντας τις Εξ.(111) και (115) βρίσκουμε

$$A_\ell = \exp(i\delta_\ell), \quad t_\ell = -\frac{\hbar^2}{2mk} \exp(i\delta_\ell) \sin \delta_\ell. \quad (116)$$

Από τη δεύτερη των Εξ.(116) και την Εξ.(36) προκύπτει ότι η διαφορά στον αριθμό καταστάσεων σθένους μεταξύ του διαταραγμένου και του αδιατάρακτου συστήματος, μέχρι ενέργεια E είναι

$$\Delta N(E) = \frac{2}{\pi} \sum_\ell (2\ell + 1) \delta_\ell(E), \quad (117)$$

όπου ο συντελεστής 2 υπάρχει στην περίπτωση εκφυλισμού των καταστάσεων σπιν. Για μαγνητικές προσμίξεις, ο συντελεστής 2 δεν υπάρχει και το άθροισμα περιλαμβάνει και τις δύο καταστάσεις σπιν. Οι φασικές μετατοπίσεις σκέδασης $\delta_\ell(E)$ είναι συνεχείς συναρτήσεις της ενέργειας στο φάσμα του συνεχούς και ξεκινούν από την τιμή $\delta_\ell(0) = 0$. Η συνθήκη ηλεκτρικής ουδετερότητας του συστήματος εκφράζεται από τον κανόνα θωράκισης του Friedel

$$\Delta Z = \Delta N(E_F) = \frac{2}{\pi} \sum_\ell (2\ell + 1) \delta_\ell(E_F), \quad (118)$$

όπου ΔZ η διαφορά σθένους μεταξύ ατόμων πρόσμιξης και μητρικού κρυστάλλου (για πρόσμιξη αντικατάστασης) ή το σθένος του ατόμου της πρόσμιξης (για πρόσμιξη σε ενδοπλεγματική θέση).

Η ύπαρξη προσμίξεων σ' έναν κρύσταλλο είναι υπεύθυνη για μια παραμένουσα αντίσταση ακόμη και στο απόλυτο μηδέν. Αυτή γράφεται

$$\rho = \frac{m}{ne^2\tau}, \quad (119)$$

όπου n είναι η πυκνότητα των (ελεύθερων) ηλεκτρονίων του μητρικού μετάλλου και τ ο χρόνος αποκατάστασης για τη διαδικασία σκέδασης από τις προσμίξεις. Αν έχουμε N_i μεμονωμένες προσμίξεις, μπορούμε να γράψουμε

$$\frac{1}{\tau} = N_i \sum_{\mathbf{k}'} P_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} (1 - \cos \vartheta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}), \quad (120)$$

όπου $P_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ είναι η πιθανότητα (ελαστικής) σκέδασης, ανά μονάδα χρόνου, ενός ηλεκτρονίου από μια κατάσταση $|\mathbf{k}\rangle$ σε μια άλλη $|\mathbf{k}'\rangle$ στην επιφάνεια Fermi

$$P_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{k} | \hat{T} | \mathbf{k}' \rangle|^2 \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'}). \quad (121)$$

Περνώντας από επίπεδα κύματα σε σφαιρικά, βάσει της Εξ.(105), και χρησιμοποιώντας ιδιότητες των πολυωνύμων Legendre*, μπορούμε να δείξουμε ότι για ελεύθερα ηλεκτρόνια (σφαιρική επιφάνεια Fermi) ο χρόνος αποκατάστασης δεν εξαρτάται από την κατάσταση \mathbf{k} , και τελικά η Εξ.(119) μας δίνει

$$\rho = \frac{2ch}{Z_h e^2 k_F} \sum_{\ell} (\ell + 1) \sin^2 [\delta_{\ell+1}(E_F) - \delta_{\ell}(E_F)], \quad (122)$$

όπου Z_h το σθένος του μητρικού μετάλλου.

Ας θεωρήσουμε για παράδειγμα μη μαγνητικές προσμίξεις d στις οποίες κυριαρχεί η σκέδαση d : $\delta_{\ell}(E_F) = 0$ εκτός αν $\ell = 2$. Τότε από τον κανόνα

$$(2\ell + 1)xP_{\ell}(x) = (\ell + 1)P_{\ell+1}(x) + \ell P_{\ell-1}(x)$$

$$* \int_{-1}^1 dx P_{\ell}(x) P_{\ell'}(x) = \delta_{\ell\ell'} \frac{2}{2\ell + 1}$$

$$\int_{-1}^1 dx P_{\ell}(x) P_{\ell'}(x) (1-x) = \frac{2}{2\ell + 1} \left[\delta_{\ell\ell'} - \delta_{\ell\ell'+1} \frac{\ell' + 1}{2\ell' + 1} - \delta_{\ell\ell'-1} \frac{\ell'}{2\ell' + 1} \right]$$

θωράκισης του Friedel έχουμε $\delta_2(E_F) = \pi\Delta Z/10$, οπότε η Εξ.(122) μας δίνει $\rho \propto \sin^2(\pi\Delta Z/10)$. Δηλαδή η παραμένουσα αντίσταση γίνεται μέγιστη για $\Delta Z = 5$. Επίσης για μικρό ΔZ προκύπτει εν γένει $\rho \propto \Delta Z^2$ που αναφέρεται ως κανόνας του Linde.

Δεδομένης της έκφρασης (113) για τη συνάρτηση Green των ελεύθερων ηλεκτρονίων, μπορούμε να δείξουμε απ' ευθείας από την Εξ.(31) ότι η συνάρτηση Green για ένα σφαιρικά συμμετρικό δυναμικό εμβέλειας S σε jellium γράφεται

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = -i \frac{2mk}{\hbar^2} \sum_{\ell m} Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}) \left[j_{\ell}(kr_{<}) + i \exp(i\delta_{\ell}) \sin \delta_{\ell} h_{\ell}^{+}(kr_{<}) \right] h_{\ell}^{+}(kr_{>}) Y_{\ell m}^{*}(\hat{\mathbf{r}}'), \quad r, r' \geq S \quad (123)$$

και βάσει της Εξ.(7) η διαταραχή στη φασματοχωρική πυκνότητα καταστάσεων μακριά από μια πρόσμιξη θα είναι

$$\Delta n(\mathbf{r}; E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ \frac{-i2mk}{\hbar^2} \sum_{\ell m} |Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}})|^2 i \exp(i\delta_{\ell}) \sin \delta_{\ell} h_{\ell}^{+2}(kr) \right\}, \quad r \geq S. \quad (124)$$

Σε μεγάλη απόσταση από την πρόσμιξη μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τις ασυμπτωτικές εκφράσεις: $h_{\ell}^{+}(x) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} -i \exp[i\{x - \ell\pi/2\}]/x$ για τις σφαιρικές συναρτήσεις Hankel, οπότε η Εξ.(124) μας δίνει

$$\Delta n(\mathbf{r}; E) = \frac{m}{2\pi^2 \hbar^2 k r^2} \sum_{\ell} (-1)^{\ell} (2\ell + 1) [\sin^2 \delta_{\ell} \cos 2kr + \sin \delta_{\ell} \cos \delta_{\ell} \sin 2kr], \quad r \rightarrow \infty. \quad (125)$$

Υστερα από διαδοχικές παραγοντικές ολοκληρώσεις η Εξ.(125) μπορεί να αναδείξει την κυρίαρχη ασυμπτωτική συμπεριφορά της διαταραχής στην πυκνότητα φορτίου ανά κατεύθυνση σπιν

$$\Delta n(\mathbf{r}) = \int_0^{E_F} dE \Delta n(\mathbf{r}; E) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} -\frac{A}{4\pi^2 r^3} \cos(2k_F r + \varphi), \quad (126)$$

όπου

$$\begin{aligned}
A \sin \varphi &= \sum_{\ell} (2\ell + 1)(-1)^{\ell} \sin^2 \delta_{\ell}(E_F) \\
A \cos \varphi &= \sum_{\ell} (2\ell + 1)(-1)^{\ell} \sin \delta_{\ell}(E_F) \cos \delta_{\ell}(E_F).
\end{aligned} \tag{127}$$

Βλέπουμε δηλαδή ότι η διαταραχή του φορτίου δε φθίνει εκθετικά μακριά από την πρόσμιξη, αλλά μειώνεται σχετικά αργά, ταλαντούμενη. Οι ταλαντώσεις αυτές ονομάζονται ταλαντώσεις Friedel.

Οι ταλαντώσεις Friedel εκδηλώνονται σε πειράματα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR: Nuclear Magnetic Resonance). Η αρχή αυτών των πειραμάτων βασίζεται στο φαινόμενο Zeeman: ένας πυρήνας στροφορμής \mathbf{I} έχει μαγνητική ροπή $\mathbf{M}_N = \hbar \gamma_N \mathbf{I}$, όπου γ_N ο γυρομαγνητικός λόγος του πυρήνα. Αν ο πυρήνας βρίσκεται σε μαγνητικό πεδίο \mathbf{H} , προκαλείται άρση του εκφυλισμού των καταστάσεων του με διαφορετική προβολή της στροφορμής στην κατεύθυνση του πεδίου, κατά $\Delta E = \gamma_N \hbar H$. Μέσα σε μια κοιλότητα συντονισμού ραδιοκυμάτων, με συχνότητα ω_0 στην περιοχή των MHz, ο πυρήνας αυτός απορροφά ακτινοβολία αν η ένταση του μαγνητικού πεδίου γίνει τέτοια ώστε $\omega_0 = \gamma_N H$. Όταν όμως αναφερόμαστε στους πυρήνες των ατόμων ενός κρυστάλλου μετάλλου, το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο προκαλεί πόλωση σπιν λόγω παραμαγνητισμού Pauli, και δημιουργεί μια μαγνήτιση $m^0 = 2\mu_B^2 n^0(E_F)H$, όπου n^0 η πυκνότητα καταστάσεων του μετάλλου ανά σπιν ανά μονάδα όγκου. Αυτή η μαγνήτιση επάγει δευτερογενώς ένα υπέρλεπτο πεδίο $H_{hf}^0 = \frac{8\pi}{3} m^0(\mathbf{R}_n)$ στον πυρήνα που βρίσκεται στην πλεγματική θέση \mathbf{R}_n (προφανώς βέβαια σ' ένα ομοιογενές ηλεκτρονικό αέριο η μαγνήτιση είναι παντού ίδια). Έτσι σ' ένα μέταλλο η προβλεπόμενη συχνότητα συντονισμού NMR εμφανίζεται μετατοπισμένη κατά $\gamma_N H_{hf}^0$ (μετατόπιση Knight). Αν τώρα έχουμε μια πρόσμιξη στο μέταλλο, η μαγνήτιση που δημιουργείται είναι

$$\begin{aligned}
m(\mathbf{R}_n) &= \mu_B \int_0^{E_F} dE [n_+(\mathbf{R}_n; E) - n_-(\mathbf{R}_n; E)] \\
&= \mu_B \int_0^{E_F} dE [n(\mathbf{R}_n; E + \mu_B H) - n(\mathbf{R}_n; E - \mu_B H)] \cong \mu_B^2 H 2n(\mathbf{R}_n; E_F).
\end{aligned} \tag{128}$$

Αυτό σημαίνει ότι το υπέρλεπτο πεδίο μεταβάλλεται ως προς το μέτρο και το πρόσημο μακριά από την πρόσμιξη γιατί

$$\frac{\Delta H_{hf}}{H_{hf}^0} = \frac{\Delta n(\mathbf{R}_n; E_F)}{n^0(E_F)}, \quad (129)$$

όπου η $\Delta n(\mathbf{R}_n; E_F)$ δίδεται από την Εξ.(125). Επομένως, στην περίπτωση αυτή, στα πειράματα NMR θα παρατηρούνται πολλές δορυφορικές κορυφές συντονισμού γύρω από την κεντρική συχνότητα.

Ταλαντώσεις Friedel δεν εμφανίζονται μόνο στην πυκνότητα φορτίου, αλλά και στη μαγνήτιση αν η πρόσμιξη είναι μαγνητική. Μια δεύτερη μαγνητική πρόσμιξη θα βρίσκεται στο πεδίο μαγνήτισης της πρώτης, και το αντίστροφο. Αυτό σημαίνει ότι το πρόσημο και η ισχύς της μαγνητικής αλληλεπίδρασης μεταξύ των δύο προσμίξεων αλλάζει μεταβάλλοντας τη μεταξύ τους απόσταση (αλληλεπιδράσεις RKKY: Rudermann, Kittel, Kasuya, Yoshida). Οι αλληλεπιδράσεις RKKY είναι υπεύθυνες για μια ποικιλία από ενδιαφέροντα φυσικά φαινόμενα. Μεταξύ άλλων, μπορούν να οδηγήσουν σε μια ιδιότυπη κατάσταση μαγνητικής τάξης όπου οι μαγνητικές ροπές μεταβάλλονται σε τυχαίες κατευθύνσεις, ώστε η μέση τιμή τους στο χώρο να είναι μηδέν, είναι όμως “παγωμένες” χωρίς χρονικές διακυμάνσεις. Τέτοια συστήματα ονομάζονται υαλώδη συστήματα σπιν.