

极性晶体中表面极化子的基态 能量和有效质量

顾世清 燕光

(内蒙古大学) (内蒙古师范学院)

1981年7月20日收到

提 要

本文用微扰法导出了极性晶体中表面极化子的基态能量和有效质量的解析式,改进了Sak的结果。

一

电子和表面声子的作用,在了解极性晶体表面低能电子的非弹性散射时极为重要^[1-5].通常把电子与光学表面模耦合的系统称为表面极化子。最早是Ibach^[6]指出电子与光学声子的强耦合,能使电子陷于表面形成表面极化子,后来Evans^[7],Huybrechts^[8]和Sak^[9]等对表面极化子都作过讨论。

本文计算表面极化子的基态能量和有效质量。

二

Lucas 和 Sunjic^[10], Mahan^[11]指出,体内的光学纵模在介质外不产生电场,因此对未进入介质的电子没有作用,而体内的横模对电子没有作用。因此,电子声子系的哈密顿中只需保留表面声子部分,对于电子-声子弱耦合,并且表面声子能量较小的情形,可以将[9]中的有效哈密顿简写为

$$H = \frac{p^2}{2m} + \sum_{\omega} \hbar \omega_s a_{\omega}^+ a_{\omega} + \sum_{\omega} \frac{ic}{A^{1/2}} (e^{-i\omega_s \rho} a_{\omega}^+ - e^{i\omega_s \rho} a_{\omega}) \quad (1)$$

式中 $p^2 = p_x^2 + p_y^2$, $\rho^2 = x^2 + y^2$,

$$\omega_s^2 = \frac{1}{2} (\omega_L^2 + \omega_T^2), \quad \alpha_s = e^2 (E_s - E_{\infty}) (m/2\hbar^3 \omega_s)^{1/2},$$

$$c = 2\pi \left(\frac{\hbar e^2}{2\delta \omega_s} \right)^{1/2}, \quad 2\pi/\delta \omega_s^2 = E_s - E_{\infty},$$

其中 ω_s 为表面纵光学声子的频率, ω_L 和 ω_T 为体内纵光学声子和横光学声子的频率, e_0 、 ϵ_{∞} 为静态介电常数和光学介电常数, a_{ω}^+ 、 a_{ω} 分别表示波矢为 ω 的声子的产生算符和湮灭算符, A 为表面积。作么正变换

$$U_1(\rho) = \exp \left[i \left(\mathbf{K} - \sum_{\omega} a_{\omega}^+ a_{\omega} w \right) \cdot \rho \right] \quad (2)$$

将哈密顿 H 变为

$$\begin{aligned} H^* &= U_1^{-1} H U_1 \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\mathbf{K} - \sum_{\omega} a_{\omega}^+ a_{\omega} w \right)^2 + \sum_{\omega} \hbar \omega_i a_{\omega}^+ a_{\omega} \\ &\quad + \frac{ic}{A^{1/2}} \sum_{\omega} \frac{1}{w^{1/2}} (a_{\omega}^+ - a_{\omega}) = H_0^* + H_1^* + H_2^* \end{aligned} \quad (3)$$

其中

$$H_0^* = \frac{\hbar^2 K^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\omega} a_{\omega}^+ a_{\omega} (w^2 + u^2) + \frac{ic}{A^{1/2}} \sum_{\omega} \frac{1}{w^{1/2}} (a_{\omega}^+ - a_{\omega}) \quad (3.1)$$

$$H_1^* = -\frac{\hbar^2}{m} \sum_{\omega} a_{\omega}^+ a_{\omega} \mathbf{K} \cdot \mathbf{w} \quad (3.2)$$

$$H_2^* = \frac{\hbar^2}{m} \left\{ \left(\sum_{\omega} a_{\omega}^+ a_{\omega} w \right)^2 - \sum_{\omega} a_{\omega}^+ a_{\omega} w \right\} \quad (3.3)$$

再作么正变换

$$U_2 = \exp \left[\sum_{\omega} (a_{\omega}^+ f_{\omega} - a_{\omega} f_{\omega}^*) \right] \quad (4)$$

$$f_{\omega} = -\frac{2mc i}{\hbar^2 A^{1/2} w^{1/2} (w^2 + u^2)}, \quad f_{\omega}^* = \frac{2mc i}{\hbar^2 A^{1/2} w^{1/2} (w^2 + u^2)}$$

其中 $u = (2m\omega_s/\hbar)^{1/2}$.

将哈密顿进一步变为

$$\mathcal{H} = U_2^{-1} H^* U_2 = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2, \quad (5)$$

$$\mathcal{H}_0 = \frac{\hbar^2}{2m} K^2 + \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\omega} a_{\omega}^+ a_{\omega} (w^2 + u^2) - \frac{2mc^2}{\hbar^2 A} \sum_{\omega} \frac{1}{w(w^2 + u^2)} \quad (5.1)$$

$$\mathcal{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{m} \sum_{\omega} a_{\omega}^+ a_{\omega} \mathbf{K} \cdot \mathbf{w} - \frac{\hbar^2}{m} \sum_{\omega} (a_{\omega} f_{\omega}^* + a_{\omega}^+ f_{\omega}) \mathbf{K} \cdot \mathbf{w} \quad (5.2)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_2 &= \frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \sum_{\omega} (a_{\omega}^+ a_{\omega} + a_{\omega}^+ f_{\omega} + a_{\omega} f_{\omega}^*) w \right\}^2 \\ &\quad - \frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \sum_{\omega} (a_{\omega}^+ a_{\omega} + a_{\omega}^+ f_{\omega} + a_{\omega} f_{\omega}^* + f_{\omega}^* f_{\omega}) w^2 \right\} \end{aligned} \quad (5.3)$$

对于充分大的晶体, 将(5.1)中最后一项的和变为积分时采用下述关系

$$\sum_{\omega} \cdots = \frac{A}{(2\pi)^2} \int \cdots d\mathbf{w}$$

就可得到

$$-\frac{2mc^2}{\hbar^2 A} \sum_{\omega} \frac{1}{w(w^2 + u^2)} = -\frac{\pi}{2} \alpha_s \hbar \omega_s$$

因此

$$\mathcal{H}_0 = \frac{\hbar^2}{2m} K^2 + \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\omega} a_{\omega}^+ a_{\omega} (w^2 + u^2) - \frac{\pi}{2} \alpha_s \hbar \omega_s$$

以下采用微扰法计算表面极化子的能量时可将(5.2)和(5.3)作为微扰，其根据可参阅[11]。

三

对表面极化子的哈密顿，采用微扰法计算极化子的能量，将(5.1)式作为哈密顿的未扰部分，而把(5.2)和(5.3)式作为微扰项

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 = & -\frac{\hbar^2}{m} \left\{ \sum_{\omega} (a_{\omega}^+ a_{\omega} + a_{\omega} f_{\omega}^* + a_{\omega}^+ f_{\omega}) \mathbf{K} \cdot \mathbf{w} \right\} \\ & + \frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \left[\sum_{\omega, \omega'} (a_{\omega}^+ a_{\omega} a_{\omega'}^+ a_{\omega} + a_{\omega}^+ f_{\omega} a_{\omega'}^+ a_{\omega} + a_{\omega} f_{\omega}^* a_{\omega'}^+ a_{\omega} \right. \right. \\ & + a_{\omega}^+ a_{\omega} a_{\omega'}^+ f_{\omega'} + a_{\omega}^+ f_{\omega} a_{\omega'}^+ f_{\omega'} + a_{\omega} f_{\omega}^* a_{\omega'}^+ f_{\omega} + a_{\omega}^+ a_{\omega} a_{\omega'}^+ f_{\omega'}^* \\ & \left. \left. + a_{\omega}^+ f_{\omega} a_{\omega'}^+ f_{\omega'}^* + a_{\omega} f_{\omega}^* a_{\omega'}^+ f_{\omega'}^*) \mathbf{w} \cdot \mathbf{w}' \right] \right. \\ & \left. - \sum_{\omega} (a_{\omega}^+ a_{\omega} + a_{\omega}^+ f_{\omega} + a_{\omega} f_{\omega}^* + f_{\omega}^* f_{\omega}) \mathbf{w}^2 \right\} \end{aligned} \quad (6)$$

二级能量修正为

$$\Delta E = - \sum_n \frac{|\langle 0 | \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 | n \rangle|^2}{E_n - E_0} = \Delta E_1 + \Delta E_2, \quad (7)$$

在计算中已利用了在构成(6)式的矩阵元中，由第一个尖括号给出虚数和第二个尖括号给出实数这一性质。因此二级能量修正可以表示为两部分 ΔE_1 与 ΔE_2 之和，它们分别等于（详见附录）

$$\begin{aligned} \Delta E_1 &= - \sum_n \frac{|\langle 0 | \mathcal{H}_1 | n \rangle|^2}{E_n - E_0} = - \frac{2\hbar^2}{m} \sum_{\omega} \frac{|f_{\omega}^* \mathbf{K} \cdot \mathbf{w}|^2}{\omega^2 + u^2} \\ &= - \frac{mc^2 K^2}{8\hbar^2 u^3} \end{aligned} \quad (8)$$

和

$$\begin{aligned} \Delta E_2 &= - \sum_n \frac{|\langle 0 | \mathcal{H}_2 | n \rangle|^2}{E_n - E_0} \\ &= - \frac{\pi}{8} \left(\frac{\pi}{8} - \frac{1}{3} \right) \alpha_s^2 \hbar \omega_s = - 0.0233 \alpha_s^2 \hbar \omega_s \end{aligned} \quad (9)$$

最后得到极化子的能量为

$$E = \frac{\hbar^2}{2m^*} K^2 - E_{tr} \quad (10)$$

其中 m^* 为表面极化子的有效质量

$$m^* = m \left(1 - \frac{\pi}{8} \alpha_s \right)^{-1} \quad (10.1)$$

而 E_{tr} 为表面极化子的自陷能

$$E_{tr}' = \frac{\pi}{2} \alpha_s \hbar \omega_s + 0.0233 \alpha_s^2 \hbar \omega_s \quad (10.2)$$

我们得到的结果(10)与 Sak 的结果不同, Sak 得到的表面极化子的有效质量为

$$m^{*Sak} = m \left(1 + \frac{\pi}{3} \alpha_s \right) \quad (11)$$

在电子-声子耦合参量 $\alpha_s \ll 1$ 时,

$$m^* \approx m \left(1 + \frac{\pi}{8} \alpha_s \right)$$

两者一致.

我们的自陷能比 Sak 得到的自陷能

$$E_{tr}^{Sak} = \frac{\pi}{2} \alpha_s \hbar \omega_s \quad (12)$$

多了一个修正项 $0.0233 \alpha_s^2 \hbar \omega_s$, 它使得表面极化子的自陷能增加了, 因此对于电子-声子耦合较强的晶体, 在其表面更容易存在表面极化子.

四

现在讨论以上所得的几个结果

1. 有效质量

在极性晶体中, 表面极化子与体内极化子到底哪个有效质量大呢? 对于体内极化子的有效质量, 不同的作者曾得到不同的结果, 比较著名的一个有效质量公式是李政道等导出的

$$m^{*LLP} = m \left(1 + \frac{1}{6} \alpha \right) \quad (13)$$

$$\alpha = \frac{\epsilon^2 (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{\epsilon_0 \epsilon_\infty} \left(\frac{m}{2 \hbar^3 \omega_L} \right)^{1/2} \quad (13.1)$$

现将 Sak 导出的有效质量(11)与李政道等的有效质量(13)比较一下. 将(11)减去(13), 并利用 α_s 和 α 的表达式, 经过整理后可得到

$$m^{*Sak} - m^{*LLP} = m \alpha \left[\frac{2^{1/4} \pi}{4} \frac{\epsilon_0 \epsilon_\infty}{(\epsilon_0 + 1)(\epsilon_\infty + 1)} \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon_0 + \epsilon_\infty} \right)^{1/4} - \frac{1}{6} \right] \quad (14)$$

由此可知, 如果

$$\frac{\epsilon_0 \epsilon_\infty}{(\epsilon_0 + 1)(\epsilon_\infty + 1)} \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon_0 + \epsilon_\infty} \right)^{1/4} \geq \frac{2}{3(2)^{1/4} \pi} \quad \text{则} \quad m^{*Sak} \geq m^{*LLP}$$

即当

$$\frac{\epsilon_0 \epsilon_\infty}{(\epsilon_0 + 1)(\epsilon_\infty + 1)} \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon_0 + \epsilon_\infty} \right)^{1/4} > \frac{2}{3(2)^{1/4} \pi}$$

时, 表面极化子的有效质量大于体内极化子的有效质量 $m^{*Sak} > m^{*LLP}$, 反之则表面极化子的有效质量小于体内极化子的有效质量.

我们导出的表面极化子的有效质量(10.1)式要比 Sak 的大一些, 在电子-声子耦合参数远小于 1 时两者趋于一致, 这时体内极化子的有效质量也和表面的一样了.

2. 自陷效应

比较表面极化子的自陷能与体内极化子的自陷能的大小是很有意义的。假如一种晶体的表面极化子的自陷能大于体内极化子的自陷能，这说明在这种晶体的表面可能存在极化子。反之，如果表面极化子的自陷能小于体内极化子的自陷能，这说明在这种晶体中不可能存在表面极化子。

Sak^[9] 在导出自陷能(12)式后就得出了结论：在极性晶体中总是存在表面极化子的。其实，Sak 的这个结论是不太恰当的。这是因为(12)式的 α_s 和 ω_s 与通常体内极化子的自陷能^[12]

$$E_{tr}^B = \alpha \hbar \omega_s \quad (15)$$

中的 α 和 ω_s 不同，不能仅从(12)式中的系数 $\frac{\pi}{2}$ 大于(15)式中的系数 1 而得出表面极化子的自陷能大于体内极化子的自陷能的结论。

从(12)、(15)两式，并利用 α_s 和 α 的表达式(1)、(13.1)经过整理，就可得到

$$\frac{E_{tr}^{Sak}}{E_{tr}^B} = \frac{\pi \epsilon_0 \epsilon_\infty}{(\epsilon_0 + 1)(\epsilon_\infty + 1)} \left(\frac{\epsilon_0 + \epsilon_\infty}{2\epsilon_0} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (16)$$

由此可见，如果

$$\frac{\pi \epsilon_0 \epsilon_\infty}{(\epsilon_0 + 1)(\epsilon_\infty + 1)} \left(\frac{\epsilon_0 + \epsilon_\infty}{2\epsilon_0} \right)^{\frac{1}{4}} > 1 \quad (17)$$

则表面极化子的自陷能大于体内极化子的自陷能。反之，则表面极化子的自陷能小于体内极化子的自陷能。也就是说，如果一种晶体，其介电常数满足(17)所示的条件，那末在这种晶体中表面极化子较之体内极化子自陷得深一些，就可能存在表面极化子。反之，不满足(17)式所示的条件的晶体，不可能存在表面极化子。(17)式所示的条件也可图示之，在图 1 中 I 区是满足(17)式的区域，II 区不满足(17)式，而 III 区由于 $\epsilon_0 < \epsilon_\infty$ ，所以是非物理区。由此可见，Sak 认为所有极性晶体中总是存在表面极化子的结论是不恰当的。

我们导出的表面极化子的自陷能(10.2)式比 Sak 的(12)式多了一个正的修正项 $0.0233\alpha_s^2 \hbar \omega_s$ ，这说明极化子的自陷能应该比 Sak 得到的更大一些，这个修正项来自(3.3)、(5.3)或(9)式，它是由于在我们的计算方案中没有丢弃反冲效应中不同波矢的声子之间的相互作用而增加的一个修正项。由于加入这个补充项，使表面极化子的自陷能增加了。

从(10.2)、(15)式，并利用 α_s 和 α 的表达式(1)、(13.1)式，经过整理就可得到

$$\begin{aligned} \frac{E_{tr}^2}{E_{tr}^B} &= \frac{\pi \epsilon_0 \epsilon_\infty}{(\epsilon_0 + 1)(\epsilon_\infty + 1)} \left(\frac{\epsilon_0 + \epsilon_\infty}{2\epsilon_0} \right)^{\frac{1}{4}} \\ &\quad + 0.09324\alpha \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon_0 + 1} \right)^2 \left(\frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_\infty + 1} \right)^2 \end{aligned} \quad (18)$$

由此可见，如果

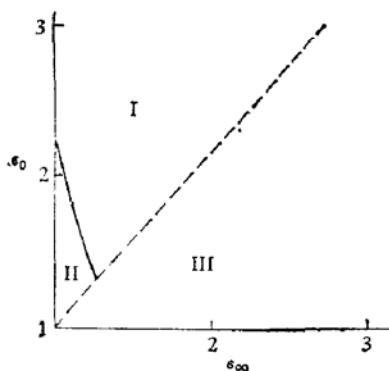


图 1

$$\frac{\pi \epsilon_0 \epsilon_\infty}{(\epsilon_0 + 1)(\epsilon_\infty + 1)} \left(\frac{\epsilon_0 + \epsilon_\infty}{2\epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} + 0.09324\alpha \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon_0 + 1} \right)^2 \left(\frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_\infty + 1} \right)^2 > 1 \quad (19)$$

则表面极化子的自陷能大于体内极化子自陷能。反之，则表面极化子的自陷能小于体内极化子的自陷能。也就是说如果一种晶体，其参数满足(19)所示的条件，那末这种晶体中表面极化子较之体内极化子自陷得深，就可能存在表面极化子。反之，不满足(19)式所示的条件的晶体，不可能存在表面极化子。

我们判别晶体中是否存在表面极化子的条件(19)式较之(17)式要宽一些，而在电子-声子耦合参数 $\alpha \ll 1$ 的情况下，(19)和(17)式才趋于一致。

附录

计算 ΔE_1

$$\begin{aligned} \Delta E_1 &= - \sum_n \frac{|\langle 0 | \mathcal{H}_1 | n \rangle|^2}{E_n - E_0} \\ &= - \frac{2\hbar^2}{m} \sum_w \frac{|f_w^* K \cdot w|^2}{w^2 + u^2} \\ &= - \frac{2\hbar^2 A}{4\pi^2 m} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \frac{4m^2 c^2 w}{\hbar^4 A(w^2 + u^2)^3} \frac{K^2 \cos^2 \theta}{w} dw d\theta \\ &= - \frac{2mc^2 K^2}{\pi \hbar^2} \int_0^\infty \frac{w^2 dw}{(w^2 + u^2)^3} \\ &= - \frac{mc^2 K^2}{8\hbar^2 u^3} \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

计算 ΔE_2

$$\begin{aligned} \Delta E_2 &= - \sum_n \frac{|\langle 0 | \mathcal{H}_2 | n \rangle|^2}{E_n - E_0} \\ &= - \frac{m^3 c^4}{\pi^2 \hbar^6} I_1 \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

$$I_1 = \int_0^\infty \frac{dw'}{(w'^2 + u^2)^2} \int_0^\infty \frac{w^2 dw}{(w^2 + w'^2 + 2u^2)(w^2 + u^2)^2} \quad (\text{A.3})$$

为了计算 I_1 ，需将第二个积分号下的因子分解为部分分式

$$\frac{w^2}{(w^2 + w'^2 + 2u^2)(w^2 + u^2)^2} = \frac{A}{w^2 + w'^2 + 2u^2} - \frac{B}{w^2 + u^2} + \frac{C}{(w^2 + u^2)^2} \quad (\text{A.4})$$

其中 $A = -\frac{w'^2 + 2u^2}{(w'^2 + u^2)^2}$, $B = \frac{w'^2 + 2u^2}{(w'^2 + u^2)^2}$, $C = -\frac{u^2}{w'^2 + u^2}$,

将(A.4)代入(A.3)得到

$$I_1 = \frac{\pi}{2} \left(\frac{\pi}{16 u^4} - I_2 \right) \quad (\text{A.5})$$

其中

$$I_2 = \int_0^\infty \frac{(w^2 + 2u^2)^{1/2} w^2}{(w^2 + u^2)^4} dw \quad (\text{A.6})$$

令 $w = \sqrt{2} u \operatorname{tg} \theta$ 代入(A.6)，经过化简得到

$$I_2 = \frac{4}{u^4} \int_0^{\pi/2} \frac{\sin^2 \theta \cos^3 \theta d\theta}{(2 - \cos^2 \theta)^4}$$

再令 $\sin \theta = x$, 上式可变为

$$\begin{aligned} I_2 &= \frac{4}{u^4} \int_0^1 \frac{x^2(1-x^2)}{(1+x^2)^4} dx \\ &= \frac{4}{u^4} \left[\int_0^1 \frac{x^2 dx}{(1+x^2)^4} - \int_0^1 \frac{x^4 dx}{(1+x^2)^4} \right] \\ &= \frac{1}{6u^4} \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

将(A.3—7)代入(A.2)就得到(9)式。

参 考 文 献

- [1] H. Ibach; *Phys. Rev. Lett.*, 24, 1416(1970).
- [2] H. Ibach; *Phys. Rev. Lett.*, 27, 253(1971).
- [3] A. A. Lucas and M. Šunjić; *Phys. Rev. Lett.*, 26, 229(1971).
- [4] E. Evans and D. L. Mills; *Phys. Rev. (B)*, B5, 4126(1972).
- [5] W. J. Huybrechts; *Solid State Commun.*, 28, 95(1978).
- [6] H. Ibach and E. Evans的私人通信。
- [7] E. Evans and D. L. Mills; *Solid State Commun.*, 11, 1093(1972).
- [8] W. J. Huybrechts; *J. Phys. (C)*; *Solid State Phys.*, 9, L211(1976).
- [9] J. Sak; *Phys. Rev. (B)*, B6, 3981(1972).
- [10] G. D. Mahan; *Elementary Excitation in Solid, Molecules and Atoms* (Edited by J. T. Devreese, A. B. Kunz and T. C. Collins).
- [11] 顾世清, 物理学报, 28, 751 (1979).
- [12] T. D. Lee, F. E. Low et al.; *Phys. Rev.*, 90, 297(1953).

Ground State Energy and Effective Mass of Surface Polaron in Polar Crystals

Gu Shiwei

(Neimenggu University)

Yan Guang

(Neimenggu Teachers Training College)

Abstract

The analytical formulas of ground state energy and effective mass of surface polaron in polar crystals are derived using the perturbation method. Sak's results are improved.