

УДК 539.189.548.4

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ГРАНИЦЫ ДЛЯ ЭНЕРГИИ СИММЕТРИЧНЫХ БИЭКСИТОНОВ

Н. Н. Пенкина, Т. К. Ребане

Произведен теоретический анализ зависимости энергии биэкситона в изотропном кристалле от отношения эффективных масс электрона и дырки σ . Получены новые аналитические верхняя и нижняя границы полной энергии биэкситона, а также его энергии связи (и диссоциации). На основе разложения энергии в ряд типа Борна—Оппенгеймера построена аппроксимационная формула, предсказывающая энергию связи биэкситонов при произвольных σ с погрешностью в несколько процентов.

За последние 20 лет выполнено значительное число работ, посвященных квантовомеханическим расчетам биэкситонов [1—7] — молекулоподобных нейтральных комплексов, состоящим из двух связанных между собой экситонов. Характерной особенностью теории биэкситона является необходимость детального учета одновременного и взаимно скоррелированного движения всех четырех частиц, входящих в его состав: при сравнимых по величине эффективных массах электрона m_e и дырки m_h сильно возрастают неадиабатические эффекты и адиабатическое приближение становится непригодным. В этой связи возникают значительные вычислительные трудности и появляются заметные погрешности расчетов, особенно вблизи значения $\sigma=1$ (где $\sigma=m_e/m_h$), соответствующего молекуле позитрония $e^-e^-e^+e^+$. Это видно на примере расчетов энергии диссоциации молекулы позитрония на два атома позитрония e^-e^+ . Вариационные расчеты различных авторов дали для этой энергии значения 0.11 [6], 0.95 [2], 0.12 [7] и 0.20 эВ [1]. Методом функции Грина было получено значение 0.41 эВ [3], а с помощью адиабатического метода 0.22 эВ [4]. Только в последние годы было достигнуто согласие результатов вариационных и невариационных методов: прецизионные многопараметрические вариационные расчеты [5] подтвердили значение полной энергии основного состояния позитрония, равное -0.51515 а. е., и энергию его диссоциации 0.41 эВ, полученному в работе [3] методом функции Грина.

Учитывая эти новые данные для молекулы позитрония, а также имеющиеся прецизионные расчеты энергии молекулы водорода с неподвижными [8] и движущимися [9] ядрами, можно считать, что в настоящее время в ряду экситонных молекул известны надежные значения энергии для трех «эталонных» биэкситонов, соответствующих значениям $\sigma=0$, $1/1836.1527$ и 1.

Здесь показывается, что использование свойства выпуклости [10] энергии как функции параметра, линейно входящего в гамильтониан, позволяет по энергиям этих эталонных систем надежно установить границы, внутри которых лежат энергия биэкситона и энергия его диссоциации при произвольных значениях σ . Предлагается также уточненная аналитическая аппроксимация для энергии биэкситона при всех σ .

1. Вспомогательные соотношения для энергии биэкситона

В методе эффективной массы биэкситон в изотропном кристалле описывается гамильтонианом

$$H(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{1}{m_h} (\Delta_1 + \Delta_2) + \frac{1}{m_e} (\Delta_3 + \Delta_4) \right] + \\ + \frac{e^2}{\kappa} \left(\frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{34}} - \frac{1}{r_{13}} - \frac{1}{r_{14}} - \frac{1}{r_{23}} - \frac{1}{r_{24}} \right), \quad (1)$$

где κ — диэлектрическая проницаемость кристалла, \mathbf{r} — совокупность радиус-векторов дырок (\mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2) и электронов (\mathbf{r}_3 и \mathbf{r}_4). Будем рассматривать низшее собственное значение гамильтониана (1), которое обозначим через $E(m_e, m_h; \kappa)$. Оно имеет физический смысл полной энергии биэкситона и не изменяется ввиду симметрии гамильтониана (1) при перестановке электронов и дырок. Поэтому

$$E(m_e, m_h; \kappa) = E(m_h, m_e; \kappa). \quad (2)$$

Чтобы использовать обобщенное соотношение выпуклости [10] для вывода границ энергии биэкситона, требуется иметь гамильтониан, линейно зависящий от параметра σ . С этой целью произведем в (1) масштабирование координат всех частиц. Имеем

$$H\left(\frac{\hbar^2 \kappa}{m_e e^4} \mathbf{r}\right) = \frac{m_e e^4}{\hbar^2 \kappa^2} H(\mathbf{r}; \sigma). \quad (3)$$

Здесь введен новый гамильтониан

$$H(\mathbf{r}; \sigma) = -\frac{1}{2} [\sigma (\Delta_1 + \Delta_2) + \Delta_3 + \Delta_4] + \left(\frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{34}} - \frac{1}{r_{13}} - \frac{1}{r_{14}} - \frac{1}{r_{23}} - \frac{1}{r_{24}} \right). \quad (4)$$

Его низшее собственное значение, которое обозначим через $\varepsilon(\sigma)$, связано с полной энергией биэкситона соотношением

$$E(m_e, m_h; \kappa) = \frac{m_e e^4}{\hbar^2 \kappa^2} \varepsilon(\sigma). \quad (5)$$

Из (2) и (5) вытекает следующее свойство симметрии функции $\varepsilon(\sigma)$:

$$\varepsilon(\sigma) = \frac{1}{\sigma} \varepsilon\left(\frac{1}{\sigma}\right). \quad (6)$$

Отсюда следует, что функцию $\varepsilon(\sigma)$ достаточно задать на интервале $0 \leq \sigma \leq 1$; это определяет ее при всех положительных значениях σ .

2. Аналитические граничные для энергии биэкситона

Перейдем к выводу границ для функции $\varepsilon(\sigma)$. Вводя сокращенные обозначения для операторов кинетической энергии дырок и электронов и для оператора потенциальной энергии

$$T_h(\mathbf{r}) = -1/2 (\Delta_1 + \Delta_2), \quad T_e(\mathbf{r}) = -1/2 (\Delta_3 + \Delta_4), \\ V(\mathbf{r}) = \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{34}} - \frac{1}{r_{13}} - \frac{1}{r_{14}} - \frac{1}{r_{23}} - \frac{1}{r_{24}}, \quad (7)$$

представим гамильтониан (4) в виде

$$H(\mathbf{r}; \sigma) = T_e(\mathbf{r}) + \sigma T_h(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}). \quad (8)$$

Средние значения операторов (7), вычисленные с точной собственной функцией $\psi(\mathbf{r}; \sigma)$ основного состояния этого гамильтониана, обозначим через $T_h(\sigma)$, $T_e(\sigma)$ и $V(\sigma)$. При этом

$$T_s(\sigma) + \sigma T_h(\sigma) + V(\sigma) = \varepsilon(\sigma). \quad (9)$$

Из теоремы вириала и из теоремы Гельмана-Феймана [11] получим

$$2T_s(\sigma) + 2\sigma T_h(\sigma) + V(\sigma) = 0, \quad \varepsilon'(\sigma) = T_h(\sigma). \quad (10), (11)$$

Из трех последних формул получим выражения средних значений операторов (7) через функцию $\varepsilon(\sigma)$ и ее производную

$$T_h(\sigma) = \varepsilon'(\sigma), \quad T_e(\sigma) = -\varepsilon(\sigma) - \sigma \varepsilon'(\sigma), \quad V(\sigma) = 2\varepsilon(\sigma). \quad (12)$$

Составим гамильтониан вида (8) $H(r; \sigma + \Delta\sigma)$, в котором значение σ заменено значением $\sigma + \Delta\sigma$. Вычислим среднее значение этого гамильтониана с пробной волновой функцией $\psi(\beta r; \sigma)$, получаемой из точной собственной функции $\psi(r; \sigma)$ оператора $H(r; \sigma)$ умножением координат всех частиц на масштабный множитель $\beta > 0$. С учетом свойств однородности операторов (7) получим

$$\langle \psi(\beta r; \sigma) | H(r; \sigma + \Delta\sigma) | \psi(\beta r; \sigma) \rangle / \langle \psi(\beta r; \sigma) | \psi(\beta r; \sigma) \rangle = \beta^2 T_s(\sigma) + \beta^2 (\sigma + \Delta\sigma) T_h(\sigma) + \beta V(\sigma) \geq \varepsilon(\sigma + \Delta\sigma). \quad (13)$$

Неравенство в правой части (13) написано с учетом вариационного принципа для собственного значения оператора $H(r; \sigma + \Delta\sigma)$. С помощью (12) это неравенство можно записать в виде

$$\beta^2 [\varepsilon'(\sigma) \Delta\sigma - \varepsilon(\sigma)] + 2\beta \varepsilon(\sigma) \geq \varepsilon(\sigma + \Delta\sigma). \quad (14)$$

Мы получили верхнюю границу величины $\varepsilon(\sigma + \Delta\sigma)$, справедливую при всех $\beta > 0$. Оптимальное значение β соответствует исчезновению производной по β от левой части неравенства (14) и равно

$$\beta = \varepsilon(\sigma) / [\varepsilon(\sigma) - \varepsilon'(\sigma) \Delta\sigma]. \quad (15)$$

Подстановка (15) в (14) дает оптимальную верхнюю границу для величины $\varepsilon(\sigma + \Delta\sigma)$

$$\varepsilon(\sigma + \Delta\sigma) \leq [\varepsilon(\sigma)]^2 / [\varepsilon(\sigma) - \varepsilon'(\sigma) \Delta\sigma]. \quad (16)$$

Разложив обе части неравенства (16) по степеням $\Delta\sigma$, имеем

$$\varepsilon(\sigma) + \varepsilon'(\sigma) \Delta\sigma + \frac{1}{2} \varepsilon''(\sigma) (\Delta\sigma)^2 + \dots \leq \varepsilon(\sigma) + \varepsilon'(\sigma) \Delta\sigma + [\varepsilon'(\sigma) \Delta\sigma]^2 / \varepsilon(\sigma) + \dots. \quad (17)$$

Слагаемые $\varepsilon(\sigma)$ и $\varepsilon'(\sigma) \Delta\sigma$ в обеих частях неравенства взаимно компенсируются. Сохраняются только члены порядка $(\Delta\sigma)^2$ и выше. Сократим теперь обе части неравенства на $(\Delta\sigma)^2$ и устремим затем $\Delta\sigma \rightarrow 0$. В результате получим следующую оценку сверху для второй производной функции $\varepsilon(\sigma)$:

$$\varepsilon''(\sigma) \leq 2 [\varepsilon'(\sigma)]^2 / \varepsilon(\sigma). \quad (18)$$

Так как $\varepsilon(\sigma) \leq 0$, то из (18) вытекает неравенство

$$[-1/\varepsilon(\sigma)]'' \leq 0. \quad (19)$$

Это означает, что величина $f(\sigma) = -1/\varepsilon(\sigma)$ как функция σ изображается графиком, выпуклость которого обращена вверх. Поэтому линейная интерполяция (или экстраполяция) функции $f(\sigma)$ по двум ее значениям, заданным в некоторых точках σ_1 и σ_2 , дает нижнюю или верхнюю границу ее значения в произвольной точке σ

$$f(\sigma) \geq \frac{[(\sigma - \sigma_1)f(\sigma_2) + (\sigma_2 - \sigma_1)f(\sigma_1)]}{(\sigma_2 - \sigma_1)}. \quad (20)$$

Верхний знак неравенства следует брать, когда значение σ лежит на отрезке между σ_1 и σ_2 , а нижний знак, — когда σ лежит вне этого отрезка. Переходя от $f(\sigma)$ к $\varepsilon(\sigma)$, получим из (20)

$$\varepsilon(\sigma) \leq \frac{(\sigma_2 - \sigma_1)\varepsilon(\sigma_1)\varepsilon(\sigma_2)}{[(\sigma - \sigma_1)\varepsilon(\sigma_1) + (\sigma_2 - \sigma)\varepsilon(\sigma_2)]}. \quad (21)$$

Таким образом, мы получили простую аналитическую формулу для верхней и нижней границ функции ε по заданным ее значениям в каких-либо двух эталонных точках σ_1 и σ_2 .

Для верхней границы $\varepsilon(\sigma)$ можно получить также формулу, применение которой требует информации только об одной эталонной системе. Положив в (16) $\sigma = \sigma_0$, $\Delta\sigma = \sigma - \sigma_0$, получим для $\varepsilon(\sigma)$ верхнюю границу

$$\varepsilon(\sigma) \leq [\varepsilon(\sigma_0)]^2 / [\varepsilon(\sigma_0) - \varepsilon'(\sigma_0)(\sigma - \sigma_0)]. \quad (22)$$

В силу (11) производная $\varepsilon'(\sigma)$ связана с кинетической энергией дырок. Поэтому для применения формулы (22) достаточно знать функцию ε и среднее значение T_h в некоторой эталонной точке σ_0 . В качестве примера рассмотрим случай $\sigma_0 = 1$. Ввиду симметрии гамильтонiana (4) в этой точке кинетические энергии электронов и дырок совпадают. Из двух первых равенств (12) вытекает тогда, что $\varepsilon'(1) = -\varepsilon(1)/2$. Верхняя граница (22) для функции $\varepsilon(\sigma)$ принимает тогда вид

$$\varepsilon(\sigma) \leq 2\varepsilon(1)/(1 + \sigma). \quad (23)$$

Полученные здесь границы для функции $\varepsilon(\sigma)$ (и связанной с ней полной энергии биэкситона $E(m_e, m_h; x)$ (5)) представляют собой примеры применения обобщенного соотношения выпуклости [10] для энергии квантовомеханических систем.

3. Расчет границ энергии диссоциации биэкситона и сопоставление с результатами других авторов

Наиболее точные из известных нам строгих границ энергии биэкситона были получены в работах [12, 13], где рассматривалась величина

$$W(\sigma) = \left[E(m_e, m_h; x) - \frac{m_e m_h e^4}{(m_e + m_h) \hbar^2 x^2} \right] \left[\frac{m_e m_h e^4}{(m_e + m_h) \hbar^2 x^2} \right], \quad (24)$$

представляющая собой энергию связи биэкситона по отношению к его распаду на два свободных экситона, отнесенную к удвоенной энергии свободного экситона. Определенная таким способом энергия связи отрицательна. Ей следует сопоставить положительную энергию диссоциации биэкситона, которая в этих же единицах равна $D(\sigma) = |W(\sigma)|$.

Из (5) и (24) вытекает связь между W и рассмотренной выше величиной ε

$$W(\sigma) = 1 + (1 + \sigma)\varepsilon(\sigma). \quad (25)$$

Отсюда ясно, что полученные выше верхняя и нижняя границы для $\varepsilon(\sigma)$ определяют одновременно и аналогичные границы для $W(\sigma)$.

Выведенные в работе [13] границы для $W(\sigma)$ основываются на доказанном там же дифференциальном неравенстве

$$W''(\sigma) \leq -2W'(\sigma)/(1 + \sigma) \quad (26)$$

точно так же, как наши границы (21) и (23) для $\varepsilon(\sigma)$ основываются на дифференциальном неравенстве (18).

С учетом (25) неравенство (26) эквивалентно неравенству

$$\varepsilon''(\sigma) \leq -2[\varepsilon(\sigma) + 2(1 + \sigma)\varepsilon'(\sigma)]/(1 + \sigma)^2. \quad (27)$$

Для сравнения качества оценок второй производной $\varepsilon''(\sigma)$, даваемых неравенствами (27) и (18), составим разность правых частей этих неравенств. Она равна

$$-2[\varepsilon(\sigma) + (1 + \sigma)\varepsilon'(\sigma)]^2 / [\varepsilon(\sigma)(1 + \sigma)^2] \geq 0. \quad (28)$$

Так как $\varepsilon(\sigma) \leq 0$, то эта разность при всех σ положительна (или равна нулю). При этом равенство нулю имеет место только в одной точке — при $\sigma=1$, в которой

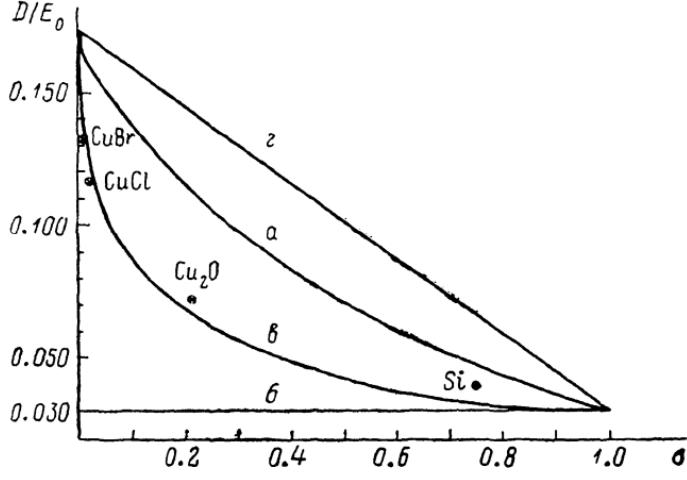
$$(1+\sigma)\varepsilon'(\sigma)+\varepsilon(\sigma)=0 \quad (\sigma=1). \quad (29)$$

Тем самым при всех $\sigma \neq 1$ наше дифференциальное неравенство (18) точнее, чем неравенство (26). Поэтому точнее и вытекающие из него граници для величины ε и связанный с ней величины W (25).

Следует еще отметить, что в работе [13] для оценки энергии связи биэкситона использовалось неравенство

$$W''(\sigma) \leq 0, \quad (30)$$

более грубое, чем (26), и, разумеется, более грубое, чем неравенство (18).



Зависимость энергии диссоциации $D(\sigma)$ биэкситона от отношения эффективных масс электрона и дырки $\sigma = m_e/m_h$.

Энергия диссоциации выражена в экситонных атомных единицах. E_0 , где $E_0 = m_e m_h e^4 / (m_e + m_h) h^2 c^2$. Энергия связи биэкситона $W(\sigma) = -D(\sigma)$. a — верхняя граница энергии диссоциации по (21), b — нижняя граница по (23), γ — аппроксимация по (34), z — верхняя граница из [13].

Наряду с работами [12, 13] следует отметить граници энергии биэкситона, полученные в [14, 15]. Эти граници основываются на монотонном возрастании функции

$$(1+\sigma)\varepsilon(\sigma)=W(\sigma)-1 \quad (31)$$

при изменении величины σ и имеют вид

$$\varepsilon(\sigma) \geq (1+\sigma_0)\varepsilon(\sigma_0)/(1+\sigma), \quad \sigma, \sigma_0 \leq 1. \quad (32)$$

Верхний знак неравенства следует брать при $\sigma \geq \sigma_0$, а нижний знак — при $\sigma \leq \sigma_0$. В частном случае, когда $\sigma_0=1$, (32) и наша формула (23) эквивалентны, а в общем случае наши граници (21) и (22) точнее, чем граници (32).

На рисунке кривая a изображает верхнюю границу энергии диссоциации биэкситона $D(\sigma) = |W(\sigma)|$, полученную из нашей формулы (21) с использованием известных значений энергий молекулы водорода и позитрония, а прямая линия z изображает аналогичную границу, полученную в [13] на основе неравенства (30). Нижняя граница энергии диссоциации биэкситона изображена прямой линией b . В данном случае результаты применения формул (23) и (30) совпадают, так как в расчете этой границы была использована эталонная точка $\sigma_0=1$, в которой оба неравенства имеют одинаковую точность.

4. Приближенная формула для энергии биэкситона

В работах [16, 17] было найдено, что зависимость энергий кулоновских систем от масс частиц хорошо описывается усеченными разложениями типа Борна—Оппенгеймера. Аналогичный подход — разложение энергии биэкситона в ряд по степеням параметра $\sigma^{1/2}$ — использовался в работах [12, 13, 18, 19]. Однако при этом точный учет условия симметрии (6) заменялся более слабым условием, налагаемым на первую производную от аппроксимирующей функции в точке $\sigma=1$.

Здесь предлагается новая аппроксимация для энергии биэкситона, строго удовлетворяющая условию симметрии и учитывающая уточненное значение энергии молекулы позитрония [3, 5]. Она имеет следующий вид:

$$\varepsilon(\sigma) \approx \sum_{k=0}^N a_k (\sigma^{k/2} + \sigma^{N-k/2}) / (1 + \sigma^{N+1}). \quad (33)$$

Входящие сюда параметры a_k следует определить из условия совпадения аппроксимации (33) с точными значениями $\varepsilon(\sigma)$ в $N+1$ эталонных точках. При этом структура формулы (33) обеспечивает строгое выполнение условия (6) при всех σ .

Используя энергию трех эталонных систем: молекулы водорода с неподвижными [8] и движущимися ядрами (протонами) [9] и молекулы позитрония [3, 5] и положив $N+1=3$, мы определили значения коэффициентов: $a_0=-1.1744756$, $a_1=0.43722725$, $2a_2=0.44419670$. Переходя затем от величины ε к энергии связи биэкситона (25), мы получили для нее следующую аппроксимацию:

$$W(\sigma) \approx 1 + [a_0(\sigma + \sigma^{-1}) + a_1(\sigma^{1/2} + \sigma^{-1/2}) + 2a_2]/(\sigma + 1 + \sigma^{-1}). \quad (34)$$

Она позволяет определить энергию связи биэкситона при всех σ с вероятной погрешностью не более 1—3 %. Рассчитанная по этой формуле зависимость энергии диссоциации биэкситона $D(\sigma)=|W(\sigma)|$ от σ представлена на рисунке кривой σ . Сравнение с экспериментальными точками, соответствующими энергиям диссоциации биэкситонов в кристаллах CuBr, CuCl и Cu₂O [18], а также в Si [20], обнаруживает вполне удовлетворительное согласие теории с экспериментом.

Итак, найденные здесь с помощью соотношения выпуклости для энергии (18) границы энергии биэкситона, в частности уточненная верхняя граница энергии диссоциации биэкситона, являются полезным дополнением к уже имеющимся границам энергии биэкситона, предложенным в [12—15]. Они позволяют, например, исключить некоторые заведомо неверные значения энергии диссоциации биэкситонов, лежащие вне интервала между строгими верхней и нижней границами. Для быстрых и практических оценок энергии биэкситонов при произвольных значениях σ можно использовать аппроксимацию (34), являющуюся уточненным аналогом усеченного разложения этой энергии в ряд Борна—Оппенгеймера.

В заключение заметим, что наши основные формулы справедливы не только для биэкситонов, но и для многочастичных электронно-дырочных комплексов, содержащих произвольное (но одинаковое) число электронов и дырок. В частности, для таких комплексов остаются в силе все наши формулы для границ энергии, а аналитическая аппроксимация энергии, даваемая формулой (34), будет нуждаться только в конкретизации численных коэффициентов. Поэтому полученные здесь результаты обладают достаточной общностью и могут применяться к разнообразным многочастичным системам.

Список литературы

- [1] Brinkman W. F., Rice T. M., Bell B. // Phys. Rev. 1973, V. B8. N 4. P. 1570—1580.

- [2] Sharma R. P. // Phys. Rev. 1968. V. 170. N 3. P. 770—772; V. 171. N 1. P. 36—42.

- [3] Lee M. A., Vashishta P., Kalia R. K. // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 51. N 26. P. 2422—2425.
- [4] Vukajlović F. R., Vinitski S. I. // Phys. St. Sol. (b). 1986. V. 138. N 2. P. 553—557; Phys. Lett. A. 1986. V. 118. N 4. P. 185—187.
- [5] Ho Y. K. // Phys. Rev. 1986. V. A33, N 5. P. 3584—3587.
- [6] Hylleraas E. A., Ore A. // Phys. Rev. 1947. V. 71 N 8. P. 493—496.
- [7] Akimoto O., Hanamura E. // J. Phys. Soc. Jap. 1972. V. 33. N 6. P. 1537—1544.
- [8] Bishop D. M., Cheung L. M. // Adv. Quant. Chem. 1980. V. 12. N 1. P. 1.
- [9] Wolniewicz L. // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. N 10. P. 6173—6181.
- [10] Ребане Т. К. // Теорет. и матем. физика. 1983. Т. 56. № 3. С. 432—438.
- [11] Hellmann H. Einführung in die Quantenchemie. Vienna, 1937. 285 S; Feynman R. P. // Phys. Rev. 1939. V. 56. N 4. P. 340—343.
- [12] Adamowski J., Bednarek S., Suffczynski M. // Sol. St. Comm. 1971. V. 9. N 12. P. 2037—2038.
- [13] Adamowski J., Bednarek S., Suffczynski M. // Philos. Mag. 1972. V. 26. N 1. P. 143—151.
- [14] Gutljanski E. D., Khartsiev V. E. // Sol. St. Comm. 1973. V. 12. N 11. P. 1087—1090.
- [15] Гутлянский Е. Д. // Автореф. канд. дис. Ростов н/Д, РГУ, 1982.
- [16] Гурьянов А. В., Ребане Т. К. // ЖЭТФ. 1982. Т. 83. № 5. С. 1698—1701.
- [17] Гурьянов А. В., Пенкина Н. Н., Ребане Т. К. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 5. С. 1436—1441.
- [18] Wehner R. K. // Sol. St. Comm. 1969. V. 7. N 5. P. 457—458.
- [19] Handel P. H. // Phys. Rev. 1973. V. B7. N 12. P. 5183—5186.
- [20] Thewalt M. L., Rostoworowski J. A. // Sol. St. Comm. 1978. V. 25. N 10. P. 991.

Ленинградский государственный университет
Ленинград

Поступило в Редакцию
21 декабря 1988 г.
В окончательной редакции
17 июля 1989 г.