

УДК 539.124.6

© 1990

СВЯЗАННОЕ СОСТОЯНИЕ ЭЛЕКТРОНА И ПОЗИТРОНА В ИОННОМ КРИСТАЛЛЕ

M. L. Москвитин, P. X. Сабиров

В рамках теории возмущений по блоховским интегралам электрона и позитрона зонной теории рассчитаны энергетический спектр и эффективная масса связанной электрон-позитронной пары (дублона) в ионных кристаллах с решеткой типа NaCl. Найдено хорошее согласие между вычисленными величинами эффективных масс дублона и экспериментально определенными значениями эффективных масс квазипозитрона в ЩГК. Высказано предположение, что квазипозитроний в ЩГК может иметь дублонную природу.

1. При исследовании вещества методом аннигиляции позитронов важное значение имеет решение вопроса о существовании и свойствах связанных состояний электрона и позитрона в твердых телах, поскольку они могут обеспечить дополнительный канал аннигиляции позитронов. В [1] на основе гамильтониана

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2m} \Delta_e - \frac{1}{2m} \Delta_p + U_e(x_e) + U_p(x_p) + V(x_e, x_p) \quad (1)$$

исследовано поведение взаимодействующих электрона и позитрона в идеальном ионном кристалле. В (1) два первых слагаемых описывают кинетическую энергию электрона и позитрона, третье и четвертое — соответственно их потенциальные энергии в поле всех ионов решетки, последнее — энергию кулоновского взаимодействия частиц. Через x_e и x_p обозначены радиус-векторы электрона и позитрона. В рамках приближения сильной связи волновая функция системы в [1] искалась в виде

$$\Psi(x_e, x_p) = \sum_{gf} c_{gf} \varphi_g(x_e) \varphi_f(x_p), \quad (2)$$

где векторы g и f определяют расположение в решетке катионов и анионов соответственно, волновые функции $\varphi_g(x_e)$ и $\varphi_f(x_p)$ описывают состояния электрона и позитрона в поле изолированных ионов g и f . Для определения коэффициентов c_{gf} в [1] получена следующая система уравнений:

$$c_{gf} (W_0 + W_0^p - W) + \sum_{g'} c_{g'f} B_{gg'}^e + \sum_{f'} c_{gf'} B_{ff'}^p + \sum_{g'f'} c_{g'f'} A_{gf, g'f'} = 0. \quad (3)$$

Здесь W — энергия рассматриваемой системы; W_0^e , W_0^p — энергии электрона и позитрона в полях соответственно катиона и аниона; $B_{gg'}^e$, $B_{ff'}^p$ — блоховские интегралы электрона и позитрона, фигурирующие в зонной теории; $A_{gf, g'f'}$ — кулоновский интеграл частиц, явный вид которых дан в [1].

Анализ системы уравнений (3), проведенный в [1] для случая одномерного кристалла, показал, что в системе наряду с блоховскими состояниями (состояния рассеяния одной частицы на другой) реализуются и связанные состояния электрона и позитрона, названные дублонными. Важно,

что дублонное состояние является основным состоянием системы. В [2] для него рассчитана эффективная масса.

Несомненный интерес вызывает аналогичное исследование для трехмерного кристалла. Это тем более актуально, что в ряде экспериментов [3-8] получено указание на образование делокализованного состояния позитрона и электрона в щелочно-галоидных кристаллах (ЩГК).

2. В рамках теории возмущений исследуем систему уравнений (3) для трехмерного случая. Далее ограничимся рассмотрением решеток типа NaCl и учетом интегралов $B_{gg'}^e$ и $B_{ff'}^p$ лишь для ближайших узлов: $B_0^e = B_{gg}^e$, $B_0^p = B_{ff}^p$, $B_h^e = B_{g+h}^e$, $B_h^p = B_{f+h}^p$, где \mathbf{h} — двенадцать векторов, характеризующих положение ближайших однотипных ионов относительно фиксированного иона этого же сорта. Это приближение аналогично пренебрежению перекрытием волновых функций электрона (позитрона), локализованного на различных узлах. В соответствии с этим для кулоновского интеграла примем $A_{gf, g'f'} = A_{g-f} \delta_{gg'} \delta_{ff'}$, где $\delta_{gg'}$ — символ Кронекера и учтено, что кулоновский интеграл $A_{gf, gf}$ зависит лишь от разности $\mathbf{g} - \mathbf{f}$. Тогда (3) можно представить в виде

$$c_{gf} (W_0 - W) + \sum_{\mathbf{h}} (B^e c_{g+h, f} + B^p c_{g, f+h}) + c_{gf} A_{g-f} = 0, \quad (4)$$

где $W_0 = W_0^e + W_0^p + B_0^e + B_0^p$. В (4) через B^e и B^p обозначены B_h^e и B_h^p , так как в силу кубической симметрии решетки все интегралы B_h^e (B_h^p) равны между собой.

Легко видеть, что система (4) инвариантна относительно трансляций, не меняющих разности $\mathbf{g} - \mathbf{f}$. В силу этого коэффициенты c_{gf} будем искать в виде

$$c_{gf} = u_n e^{i \mathbf{k}_1 \mathbf{g} + i \mathbf{k}_2 \mathbf{f}}, \quad \mathbf{n} = \mathbf{g} - \mathbf{f}, \quad (5)$$

где величина u_n зависит только от разности координат катионов и анионов. Сумма векторов \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 , входящих в (5), в соответствии с теоремой Блоха определяет поведение функции (2) при трансляциях. Вектор $\mathbf{k} = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2$ является квазимпульсом электрон-позитронной пары в кристалле. В отсутствие взаимодействия частиц ($A=0$) \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 являются квазимпульсами независимых электрона и позитрона. Без потери общности векторы \mathbf{k}_1 , \mathbf{k}_2 всегда можно считать вещественными.

На основе (4) и (5) можно получить

$$(W_0 - W + A_n) u_n + \sum_{\mathbf{h}} (B^e e^{i \mathbf{k}_1 \mathbf{h}} + B^p e^{-i \mathbf{k}_2 \mathbf{h}}) u_{n+\mathbf{h}} = 0. \quad (6)$$

Таким образом, задача о нахождении коэффициентов c_{gf} , характеризующих волновую функцию электрон-позитронной пары (2), а также энергию пары W , сводится к решению системы (6) относительно u_n .

3. Система (6) описывает как блоховские, так и дублонные состояния. Эти состояния различаются поведением величины $|c_{gf}|^2$, характеризующей вероятность локализации электрона и позитрона соответственно на узлах решетки g и f , с ростом $n = |\mathbf{g} - \mathbf{f}|$. Для блоховских состояний эта величина является периодической функцией расстояния n , а для дублонных она стремится к нулю с ростом n .

Далее мы ограничимся рассмотрением лишь дублонных состояний. Для них величины u_n , определяемые уравнениями (6), должны стремиться к нулю с увеличением n . Как показывает анализ системы уравнений (6), это возможно, если только

$$B^e \sin(\mathbf{k}_1 \mathbf{h}) = B^p \sin(\mathbf{k}_2 \mathbf{h}), \quad (7)$$

что определяет связь между компонентами векторов \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 . Формула (7) означает, что в общем случае \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 не могут иметь произвольные направления, что в принципе может оказаться и на возможных направлениях \mathbf{k} . Учитывая (7), на основе (6) имеем

$$(W_0 - W + A_n) u_n + \sum_h B(kh) u_{n+h} = 0, \quad (8)$$

где

$$B^2(kh) = (B^e)^2 + (B^p)^2 + 2B^e B^p \cos(kh). \quad (9)$$

Из (8), (9) следует, что свойства дублона определяются суммой векторов k_1 и k_2 , а не по отдельности каждым из них.

Рассмотрим решение системы уравнений (8) по теории возмущения, считая $B(kh)$, т. е. $B^{(e, p)}$, параметром малости. Следует сказать, что в силу определения A_n и кубической симметрии решетки все кулоновские интегралы A_n с равными $|n|$ равны между собой. Отсюда из (8) получаем, что в нулевом приближении состояние с энергией $W = W_0 + A_n$ является сильно вырожденным.

Кратность вырождения равна числу векторов f при фиксированном векторе g (узле локализации одной из частиц), для которых одинакова величина $|g - f|$.

Основное состояние дублона реализуется при локализации электрона и позитрона непосредственно на ближайших разноименных ионах. При рассмотрении этого состояния в (8) следует поочередно взять $n=a$, где a охватывает шесть векторов, соединяющих ближайшие разноименные ионы: $a = \pm ia, \pm ja, \pm ka$, где i, j, k — единичные орты, направленные вдоль ребер элементарного куба; a — наименьшее расстояние между узлами решетки. Таким образом, основное состояние, рассмотрением которого ограничимся, является шестикратно вырожденным. В нулевом приближении отличны от нуля лишь

a . Принимая это во внимание, из (8) при

$k=0$.

такие $u_n^{(0)}$, для которых $n \in a$ стандартным образом в первом порядке по возмущению имеем

$$W^{(1)} u_a^{(0)} = \sum_{a'(\neq \pm a)} B(k(a' - a)) u_{a'}^{(0)}. \quad (10)$$

При получении (10) нами учтен явный вид векторов h .

Система шести уравнений (10) в переменных $\tilde{u}_a = u_a^{(0)} + u_{-a}'$ и $u_a' = u_a^{(0)} - u_{-a}'$ распадается на две независимые системы трех уравнений

$$\begin{aligned} -W^{(1)} C_x + [B(k(y-x)) \pm B(k(y+x))] C_y + [B(k(z-x)) \pm B(k(z+x))] C_z &= 0, \\ [B(k(y-x)) \pm B(k(y+x))] C_x - W^{(1)} C_y + [B(k(z-y)) \pm B(k(z+y))] C_z &= 0, \\ [B(k(z-x)) \pm B(k(z+x))] C_x + [B(k(z-y)) \pm B(k(z+y))] C_y - W^{(1)} C_z &= 0, \end{aligned} \quad (11)$$

где для верхних знаков $C_a = \tilde{u}_a$, для нижних — $C_a = u_a'$, $B(kl)$ определено в (9) и $x=ai$, $y=aj$, $z=ak$. Для существования нетривиальных решений системы (11) необходимо равенство нулю ее детерминанта. В результате для определения поправки к энергии первого порядка имеем

$$\begin{aligned} (W^{(1)})^3 - W^{(1)} \{ [B(k(z-y)) \pm B(k(z+y))]^2 + [B(k(y-x)) \pm B(k(y+x))]^2 + \\ + [B(k(z-x)) \pm B(k(z+x))]^2 \} - 2 [B(k(z-y)) \pm B(k(z+y))] [B(k(y-x)) \pm \\ \pm B(k(y+x))] [B(k(z-x)) \pm B(k(z+x))] = 0. \end{aligned} \quad (12)$$

4. Как следует из (11) и (12), явный вид C_a и $W^{(1)}$ зависит от направления квазимпульса дублона k . Поэтому в качестве примера рассмотрим случаи $k \parallel \langle 111 \rangle$ и $k \parallel \langle 100 \rangle$. Из (9) и (12) непосредственно следуют ($B_0 = B^e + B^p$)

$$W_{1,2}^{(1)} = 2B_0 \pm 2B(2ka), \quad W_{3,4,5,6}^{(1)} = -B_0 \mp B(2ka) \quad (13)$$

при $\mathbf{k} \parallel \langle 111 \rangle$ и

$$W_{2,4}^{(1)} = B_0 \pm [B_0^2 + 8B^2(ka)]^{1/2}, \quad W_6^{(1)} = -2B_0, \quad W_{1,3,5}^{(1)} = 0 \quad (14)$$

при $\mathbf{k} \parallel \langle 100 \rangle$. Четные индексы при $W^{(1)}$ относятся к решениям для $C_a = \bar{u}_a$, а нечетные — для $C_a = u'_a$. Верхние знаки в (13) соответствуют четным индексам, нижние — нечетным. В первом порядке основному состоянию дублона соответствует энергия $W = W_0 + A_{|a|} + W_2^{(1)}$. Из (13) и (14) видно, что в первом порядке вырождение снимается не полностью. На рисунке дана схема расщепления шестнадцати вырожденного уровня $A_{|a|}$ в первом порядке по возмущению для $\mathbf{k} = 0$. Уровень 12 ($B' + B''$) соответствует нижней границе энергетической зоны блоховских состояний электрон-позитронной пары.

Для поправок $W_{1,2}^{(1)}$ из (13) для $\mathbf{k} \parallel \langle 111 \rangle$ имеем $C_x = C_y = C_z$. Для поправок $W_{3,4,5,6}^{(1)}$ величины C_x, C_y, C_z удовлетворяют соотношению $C_x + C_y + C_z = 0$. Однако как для четных индексов при $W^{(1)}$, так и нечетных существуют лишь по три линейно независимых решения из возможного набора величин C_x, C_y, C_z , за которые можно взять, например, $C_{x,1,2} = C_{y,1,2} = C_{z,1,2} = 1/\sqrt{6}; -C_{x,3,4} = C_{y,3,4} = 1/2, C_{z,3,4} = 0; C_{x,5,6} = C_{y,5,6} = 1/2\sqrt{3}, C_{z,5,6} = -1/\sqrt{3}$. Следует отметить, что решения относительно $C_a = \bar{u}_a$ относятся к четным решениям с $u_a^{(0)} = u_{-a}^{(0)}$, а решения относительно $C_a = u'_a$ — к нечетным, для которых $u_a^{(0)} = -u_{-a}^{(0)}$. Аналогичный анализ можно провести и для $\mathbf{k} \parallel \langle 100 \rangle$, где $W^{(1)}$ определено в (14).

5. Вычислим поправку второго порядка $W_2^{(2)}$ к энергии дублона, находящегося в основном состоянии. Из (8) при $\mathbf{n} = \mathbf{a}$ имеем

$$-W_2^{(1)}u_a^{(1)} - W_3^{(2)}u_a^{(0)} + \sum_{\mathbf{h}} B(\mathbf{kh}) u_{\mathbf{a+h}}^{(1)} = 0. \quad (15)$$

Для определения $W_2^{(2)}$ необходимо знать поправки к u_n первого порядка. В первом порядке из (8) при $\mathbf{n} \neq \mathbf{a}$ получаем

$$u_{\mathbf{n}}^{(1)} = \sum_{\mathbf{h}} \frac{B(\mathbf{kh})}{A_{|\mathbf{a}|} - A_{|\mathbf{n}|}} u_{\mathbf{a+h}}^{(0)}, \quad |\mathbf{n}| \neq |\mathbf{a}|. \quad (16)$$

Тогда, принимая во внимание (15), (16) и считая $u_{\mathbf{a}}^{(1)} = 0$, имеем

$$W_2^{(2)} = \sum_{\mathbf{h}, \mathbf{h}'} \frac{B(\mathbf{kh}) B(\mathbf{kh}')}{A_{|\mathbf{a}|} - A_{|\mathbf{a+h}|}} \frac{u_{\mathbf{a+h+h'}}^{(0)}}{u_{\mathbf{a'}}^{(0)}}, \quad |\mathbf{a}' + \mathbf{h}| \neq |\mathbf{a}|. \quad (17)$$

Отсюда, принимая во внимание, что $u_{\mathbf{n}}^{(0)} \neq 0$ только для набора векторов $\mathbf{n} \in \mathbf{a}$, с учетом явного вида векторов \mathbf{h} для $\mathbf{k} \parallel \langle 111 \rangle$ легко получить

$$W_2^{(2)} = 2 \frac{B_0^2 + B^2(2ka)}{A_a - A_{\sqrt{5}a}} + 4 \frac{B_0^2 + B_0 B(2ka) + B^2(2ka)}{A_a - A_{\sqrt{3}a}}, \quad (18)$$

где $B(2ka)$ дано в (9). Поскольку $A < 0$ и $|A_a| > |A_{\sqrt{3}a}|, |A_{\sqrt{5}a}|$, то $W_2^{(2)} < 0$.

Зная величины $W^{(1)}, W^{(2)}$, легко вычислить эффективную массу дублона. Так, принимая во внимание выражения $W_2^{(1)}$ (13) и $W_2^{(2)}$ (18), после стандартных преобразований для тензора M_{ij}^{-1} эффективной обратной массы дублона имеем

$$M_{ii}^{-1} = \frac{1}{3} (m_e^* + m_p^*)^{-1} + (4m_e^* m_p^* a^2)^{-1} \left[(A_a - A_{a\sqrt{3}})^{-1} + \frac{1}{3} (A_a - A_{a\sqrt{5}})^{-1} \right], \quad (19)$$

где m_e^*, m_p^* — эффективные массы электрона и позитрона в кристалле, определяемые выражением $B'^{-1} = (8m_e^* m_p^* a^2)^{-1}$ [2]. Формула (19) соответствует основному состоянию дублона. Естественно, что результат (19), хотя и получен для $\mathbf{k} \parallel \langle 111 \rangle$, на самом деле применим для произвольных ориентаций \mathbf{k} . (Однако здесь следует помнить о условии (7)).

Проведем численные оценки для кристалла NaCl ($a=2.82 \text{ \AA}$) с целью выяснения применимости теории возмущений в рассматриваемой задаче. Считая $m_{e,p}^*=1$ а. е. и оценивая A_n по формуле $A_n=-e^2/n$, для основного состояния дублона при $\mathbf{k}=0$ на основе (13) и (18) имеем $W=-6.46 \text{ эВ}$. Эта величина состоит из следующих вкладов $W^{(0)}=A_n=-5.1 \text{ эВ}$, $W_1^{(1)}=-0.96 \text{ эВ}$, $W_2^{(2)}=-0.4 \text{ эВ}$ (см. рисунок). Данные оценки оправдывают применение теории возмущений по блоховским интегралам B^e и B^p . Отметим, что величину W_e , фигурирующую в (4), мы приняли за точку отсчета и положили нулю.

6. К вопросу об эффективной массе дублона можно подойти и с несколько иной точки зрения. Разложим в (8) величину $B(\mathbf{kh})$ в ряд по \mathbf{kh} с точностью до второго порядка, считая члены с $(\mathbf{kh})^2$ малым возмущением. Далее, используя решения u_n уравнения (8) с $\mathbf{k}=0$, вычислим энергию возмущения и найдем ее смешанную производную по декартовым проекциям k_i и k_j квазипульса. В результате для M_{ij}^{-1} можно получить

$$M_{ij}^{-1} = -B^e B^p (B^e + B^p)^{-1} \sum_{\mathbf{h}} h_i h_j S_{\mathbf{h}}, \quad (20)$$

где

$$S_{\mathbf{h}} = \sum_{\mathbf{n}} u_{\mathbf{n}} u_{\mathbf{n}+\mathbf{h}}, \quad (21)$$

h_i — декартовы проекции вектора \mathbf{h} . Важно подчеркнуть, что в (21) фигурируют точные решения u_n уравнения (8) с $\mathbf{k}=0$. По этой причине формулы (20) и (21) не ограничены требованием малости B^e и B^p . Из структуры выражения (21) следует, что для кубических решеток $S_{\mathbf{h}}$ зависит лишь от $h=|\mathbf{h}|$.

Оценим пределы изменения $S_{\mathbf{h}}$. При резком убывании u_n с ростом n , реализуемом при $|A_a| \gg |B^e, B^p|$, можно считать, что лишь $u_a \neq 0$. Тогда, принимая за u_a значения $u_a^{(0)}$ при $B^e, B^p=0$, легко показать, что для основного состояния дублона $S_{\mathbf{h}}=1/3$. В другом предельном случае медленного убывания u_n ($|A_a| \ll |B^e, B^p|$) можно принять $u_{n+h} \approx u_n$, что дает $S_{\mathbf{h}}=1$. Отсюда с учетом (20) имеем

$$\frac{1}{3} (m_e^* + m_p^*)^{-1} < M_{ij}^{-1} < (m_e^* + m_p^*)^{-1}. \quad (22)$$

В силу кубической симметрии $M_{ij}^{-1}=0$ для $i \neq j$. Подчеркнем, что соотношение (22) точное, так как по существу оно не опирается на теорию возмущений по B^e, B^p .

Если в (21) за u_n взять $u_n^{(0)} + u_n^{(1)}$, где $u_n^{(0)}$ и $u_n^{(1)}$ — ранее вычисленные нами поправки нулевого и первого порядков, то из (20) для основного состояния дублона непосредственно следует результат (19). Характер зависимости M_{ij}^{-1} (19) от кулоновского интеграла A_n аналогичен установленному в [2] для одномерного случая. Отличие состоит в том, что здесь при формальном изменении A_a от 0 до $-\infty$ масса дублона возрастает по сравнению с $(m_e^* + m_p^*)$ в 3, а не в 2 раза.

7. Проведем численную оценку эффективной массы дублона в поним кристалле типа NaCl и ее сопоставление с экспериментом по отношению к эффективной массе связанной системы позитрон-электрон (квазипозитрона). Последняя в эксперименте оценивается на основе данных по кривой угловой корреляции аннигиляционных γ -квантов. Отметим, что эксперимент оставляет открытым вопрос о природе квазипозитрона. Дублон представляет собой лишь одну из возможностей связанного состояния электрона и позитрона.

Для оценок примем $m_{e,p}^*=1$ а. е. и $A_n=-e^2/n$ или $A_n=-14.4/n \text{ эВ}$, если n выражать в ангстремах. Тогда по (19) легко рассчитать эффективные массы дублонов в различных цепочно-галоидных кристаллах. Результаты расчета и эксперимента по квазипозитронию приведены в таблице, где прочерк означает отсутствие экспериментальных данных. Все значения указаны в единицах $2m$, где m — масса свободного электрона. Из таблицы

Значения эффективных масс дублонов и квазипозитрония в ИЦГК
в единицах $2m$ (m — масса электрона)

	F	Cl	Br	I
Na	1.48 (1.5 ± 0.2) (1.6 ± 0.3)*	1.63 (1.37 ± 0.2)	1.67 (1.9 ± 0.5)	1.73 (—)
K	1.59 (—)	1.71 (1.56 ± 0.15)	1.75 (1.36 ± 0.15)	1.80 (1.98 ± 0.1)
Rb	1.63 (—)	1.75 (1.9 ± 0.4)	1.77 (—)	1.82 (—)

Примечание. В скобках даны экспериментальные значения для квазипозитрония по [†]. Звездочкой — по [*].

видно, что имеется удовлетворительное согласие между расчетом и экспериментом. Это дает основание предположить, что квазипозитроний в ИЦГК может иметь дублонную природу.

Следует сказать, что в ИЦГК могут реализоваться и иные, чем дублонные, связанные состояния позитрона и электрона. Представляется разумным, что здесь может реализоваться связанное состояние частиц за счет их кулоновского взаимодействия в междоузлии без дополнительной локализации частиц на ионах кристалла. Распространение такой связанной пары в кристалле происходило бы по междоузлиям, а не по узлам решетки, как это имеет место в дублонной модели.

Список литературы

- [1] Сабиров Р. Х. // Acta Phys. Pol. A. 1981. V. 60. N 4. P. 483—491.
- [2] Moskvitin M. L., Sabirov R. Kh. // Phys. St. Sol. (b). 1985. V. 128. N 1. P. K41—K44.
- [3] Hyodo T., Takakusa Y. // J. Phys. Soc. Jap. 1977. V. 42. N 3. P. 1065—1066.
- [4] Takakusa Y., Hyodo T. // J. Phys. Soc. Jap. 1978. V. 45. N 1. P. 353—354.
- [5] Hyodo T., Takakusa Y. // J. Phys. Soc. Jap. 1978. V. 45. N 3. P. 795—796.
- [6] Арефьев К. П., Кузнецов П. В., Боев О. В. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 6. С. 1877—1879.
- [7] Kasai J., Hyodo T., Fujiwara K. // Proc. 7th Int. Conf. Pos. Ann. New Delhi, Jan. 6—11. Singapore: Wold Sci. Publ. Co.. 1981. P. 779.
- [8] Linderoth S., Rajainmaki H., Hansen H. E., Nieminen R. M. // J. Phys. Soc. Jap. 1986. V. 55. N 12. P. 4504—4512.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина
Москва

Поступило в Редакцию
31 марта 1989 г.