第 35 卷 第 6 期 物 理 学 报 Vol. 35, No. 6
1986 年 6 月 ACTA PHYSICA SINICA Jun., 1986

准正电子偶素弛豫机制的研究

杨洪宁 林步镇 方俊鑫
(上海交通大学应用物理系)

1985 年 4 月 22 日收到

提 要

理论上研究了碱卤晶体中准正电子偶素 (qPs) 的弛豫机制. 指出造成弛豫的原因，是电子云极化波对 e^+-e^- 库仑势的屏蔽. 考虑到 Toyozawa 的相互作用哈密顿量[10]已不适用于 qPs 的情形，采用唯象方法，对相互作用能给予短程力修正. 利用顾世洧处理激子的方法[12]，可以求解得到 qPs 的有效哈密顿量. 变分法的数值计算表明，所采用的模型，能得到与实验结果一致的结论，较好地解释了 qPs 的弛豫现象.

一、引 言

近年来，碱卤晶体中正电子偶素 Ps 的实验研究已有不少报道[1-4]. 完整碱卤晶体中的 Ps 不同于真空中的 Ps，具有类布洛赫波的非局域性，温度自陷以及弛豫现象等，故又称为准正电子偶素 (quasi-positronium, 简称 qPs).

qPs 的弛豫，是指在结构尺寸上相对于真空 Ps 的"膨胀". 可用唯象的弛豫参数来描述[2]

$$\kappa = |\phi(0)/\phi_0(0)|^2. \tag{1}$$

其中 $\phi_0(r) = (1/\sqrt[3]{\pi}\, a_0)^{3/2}\exp(-r/a_0)$ 为真空中 Ps 的类氢基态波函数，a_0 为相应玻尔半径，$a_0 = \hbar^2/\mu e^2 = 2a_B = 1.056\,\text{Å}$，$a_B$ 为氢原子第一玻尔半径，$\mu = m_e/2$ 为 Ps 的约化质量，m_e 为电子静质量；$\phi(r)$ 为 qPs 的基态波函数. Bisi 等人[2]对碱卤晶体进行了系统的磁猝灭正电子寿命谱测量，结果表明 κ 一般在 0.1—0.7 之间.

Goldanskii[5]尝试用简单类氢模型来解释弛豫机制. 即由于 Ps 中 e^+, e^- 受晶体点阵周期场的作用，其质量转化为有效质量，但 Ps 的类氢结构本质不变，其玻尔半径成为

$$a = \varepsilon\hbar^2/\mu^* e^2 = \varepsilon\cdot a_0\cdot(\mu/\mu^*) = \frac{1}{2}(m_e/m_e^* + m_e/m_p^*)\varepsilon\cdot a_0,$$

其中 m_e^*, m_p^* 分别为 e^-, e^+ 的能带有效质量；ε 为介电常数，但作者一般取为 1[6]，即忽略了极化屏蔽. 该模型简单，但采用能带质量近似欠合理. 这是因为 Ps 内 e^+, e^- 具有较大运动速度，qPs 的平均半径 a 约为 1 Å，e^+或 e^- 的动量 $p\sim\hbar/a$，对应的有效波矢已接近第一布里渊区边界，所以采用能带质量近似并不妥当.

Boev[7]改进了这一方法，直接从离子点阵及其各壳层电子所构成的刚性周期场出发，

计算了对 Ps 的微扰．计算结果表明，由自湮灭寿命导出的 $\kappa \gtrsim 0.8$，均大于实际测量值，不能解释 qPs 的强烈弛豫．

以上的理论工作表明，从点阵周期场出发，对 qPs 的弛豫现象的解释都不太令人满意．值得注意的是，上述理论工作没有考虑 qPs 对介质的极化扰动，因而不能讨论介质极化对 qPs 的反作用．本文正是针对这一点，从介质极化的角度来探讨 qPs 的弛豫机制，并力求在定量上与实验相符．

二、qPs 与介质极化波的相互作用

碱卤晶体的点阵常数 $d \simeq 2—3$ Å，与 qPs 的平均半径相近，晶体点阵可以“感知” qPs 的非中性结构，而相互极化．但是，由于离子位移跟不上 e^+，e^-的高速运动，故只有电子云极化能响应这种运动，并对 e^+，e^- 间的库仑力产生极化屏蔽，使 e^+，e^- 间的束缚“变松”，造成弛豫．可借助 Knox[8]的方法来论证：e^+，e^-的角速度

$$\omega_{Ps} = \text{角动量} \times (\text{质量} \times a^2)^{-1} \simeq \hbar^2/\mu a^2. \tag{2}$$

价电子的激发能 E_G 约为 8eV (碱卤晶体)，电子云极化运动的角速度 $\omega_V \sim E_G/\hbar$，在数值上 $\omega_v \sim \omega_{Ps}$，因而电子云极化是可以响应 qPs 的内部运动的；然而，光学声子的量子 $\hbar\omega_p \sim 0.05$eV，故 $\omega_{Ps} \gg \omega_p$，即离子位移极化不能响应．为此，以下的讨论将不考虑光学声子的极化贡献．

根据 Fröhlich 的理论[9]，极化子的电子云极化势阱的线度 $l = \sqrt{\hbar^2/2m_eE_G} \gtrsim 1$ Å，而 qPs 中 e^+ 和 e^- 的平均距离约为 $a \lesssim 3$ Å，因而我们有理由把 e^+ 和 e^- 看作两个极化子．这样，e^+ 与 e^- 间不但受到极化屏蔽，其本身也受到自陷势阱的作用．

三、相互作用哈密顿量的导出

Toyozawa[10] 给出了电荷 q 与电子云极化波的相互作用哈密顿量

$$\hat{H}_I = \frac{1}{\sqrt{V}} q \sum_k \left\{\frac{\gamma}{ik} \hat{B}_k e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}} + \text{h. c.}\right\}. \tag{3}$$

其中 V 为体积，$\gamma^2 = 2\pi(1 - 1/\varepsilon_\infty)E_l$，$\varepsilon_\infty$ 为光学介电常数，E_l 为激子纵极化波能量子，$\hat{B}_k$ 是波矢为 k 的激子湮灭算符．

必须指出，该式并不适用于 qPs 的情况．原因是 (3) 式是长波近似的结果．可以论证如下：

若 q 固定不动，整个系统的哈密顿量为

$$\hat{H}_0 = E_l \sum_k \hat{B}_k^+ \hat{B}_k + \hat{H}_{I_e} \tag{4}$$

根据 Fröhlich 的分析[11]，极化势的场算符

$$\hat{\varphi} = \hat{H}_I/q = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_k \left\{\frac{\gamma}{ik} \hat{B}_k e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}} + \text{h. c.}\right\} \tag{5}$$

基态的平均极化势为

$$\varphi(\boldsymbol{r})=\langle g|\hat{\varphi}|g\rangle=-\left(1-\frac{1}{\varepsilon_\infty}\right)\frac{q}{r}. \tag{6}$$

其中基态 $|g\rangle$ 满足 $\hat{H}_0|g\rangle=E_g|g\rangle$；$\boldsymbol{r}$ 为场点到电荷 q 的矢径．(6) 式与经典的宏观势一致．但当 $r\to 0$ 时，$\varphi\to\infty$，这显然不正确，因为极化势总是有限的．奇点的出现是因为忽略了极化场短程力，当 r 很小时，它将抵消库仑长程势．由于 qPs 中 e^+ 与 e^- 的平均距离 $a\sim 1\,\text{Å}$，如此短的距离上就必须考虑极化短程势的影响．因此，需要对 Toyozawa 的(3)式作短程势的修正．可从基本的相互作用哈密顿量出发

$$\mathscr{H}_I=\int\hat{\phi}^+(\boldsymbol{x})\frac{(-e)q}{|\boldsymbol{R}-\boldsymbol{x}|}\hat{\phi}(\boldsymbol{x})d^3x. \tag{7}$$

其中 $\hat{\phi}^+(\boldsymbol{x})$, $\hat{\phi}(\boldsymbol{x})$ 分别为极化价电子的产生、湮灭算符．由于分析冗长，这里不展开讨论，只唯象地引出结论．(3)式是库仑势偶极展开的结果，常数 γ 是 $\gamma(\boldsymbol{k})$ 当 $k=0$ 的值，故 $\gamma=\gamma(0)\simeq\gamma(\boldsymbol{k})$ 相当于长波长近似 $(k\to 0)$．因此 $\gamma(\boldsymbol{k})$ 中包含短程势的信息．为了处理方便，选用最简单的短程势 $e^{-\beta r}/r$（其傅氏变换 $\propto(\beta^2+k^2)^{-1}$），唯象地令 $\gamma(\boldsymbol{k})=\gamma\beta^2/(\beta^2+R^2)$，其中 β 为待定的屏蔽因子．从 (7) 式出发所进行的详细分析表明[1]，这样的唯象形式是合理的，能与外壳层价电子的波函数相对应，并且由 $\gamma=\gamma(0)$ 可过渡到(3)式．这样，修正后的相互作用哈密顿量为

$$\hat{H}_I=\frac{\gamma}{\sqrt{V}}q\sum_k\left\{\frac{\beta^2}{\beta^2+k^2}\cdot\frac{1}{ik}\cdot\hat{B}_k e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}}+\text{h. c.}\right\}. \tag{8}$$

于是，q 固定时，基态平均极化势可由(4)和(5)式求得

$$\begin{aligned}\varphi(\boldsymbol{r})&=\langle g|\hat{\varphi}(r)|g\rangle=\langle g|\hat{H}_I/q|g\rangle\\&=-q\left(1-\frac{1}{\varepsilon_\infty}\right)\left\{\frac{1}{r}(1-e^{-\beta r})-\frac{\beta}{2}e^{-\beta r}\right\}.\end{aligned} \tag{9}$$

对 (9) 式可讨论如下：

1) $r\to\infty$ 时，$\varphi(\boldsymbol{r})\to -q\left(1-\frac{1}{\varepsilon_\infty}\right)\frac{1}{r}$，与 (6) 式一致．

2) $r\to 0$ 时，$\varphi(\boldsymbol{r})\to -q\left(1-\frac{1}{\varepsilon_\infty}\right)\beta/2=$ 常数．

并且极化电场 $\boldsymbol{\varepsilon}=-\nabla\varphi(\boldsymbol{r})\to 0$．即当 $r\to 0$ 时，极化场没有作用（各向同性情况），这与实际情况是相符的，因而克服了 $r\to 0$ 的发散．

实际上，$\varphi(\boldsymbol{r})$ 中的 $e^{-\beta r}$ 项对应于短程势的贡献．当 r 很大时，它不起作用，$\varphi(\boldsymbol{r})$ 中只有长程力；而当 r 很小时，它的作用就是抵消库仑长程力．总之，这一唯象模型是合理的，可用来处理 qPs 的问题．根据 (8) 式，e^+, e^- 与极化场的相互作用哈密顿量可表示为

$$\hat{H}_i=\frac{e\gamma}{\sqrt{V}}\sum_k\left\{\frac{\beta^2}{\beta^2+k^2}\cdot\frac{1}{ik}\hat{B}_k(e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_p}-e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_e})+\text{h. c.}\right\}. \tag{10}$$

其中 $\boldsymbol{r}_p$, $\boldsymbol{r}_e$ 分别为 e^+, e^- 的坐标．

---

1) 杨洪宁，碱卤晶体中的正电子素的研究，上海交通大学应用物理系 1985 级硕士研究生论文集．48 页．

四、qPs 的有效哈密顿量

根据(10)式，“qPs + 极化场”的总哈密顿量为

$$\hat{H}=E_l\sum_k \hat{B}_k^+\hat{B}_k-\frac{\hbar}{2m_e}\nabla_p^2-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2-\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_e-\boldsymbol{r}_p|}+\hat{H}_i+eV_L(\boldsymbol{r}_p)-eV_L(\boldsymbol{r}_e).$$

其中 $V_L(\boldsymbol{R})$ 为点阵周期势，作用较小，可作微扰处理[7]，暂不考虑．进一步，改用 qPs 的质心坐标 $\boldsymbol{R}=\frac{1}{2}(\boldsymbol{r}_p+\boldsymbol{r}_e)$ 和相对坐标 $\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}_p-\boldsymbol{r}_e$，上式成为

$$\hat{H}=E_l\sum_k \hat{B}_k^+\hat{B}_k-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2-\frac{e^2}{r}+\sum_k\left\{V_k\sin\left(\frac{\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}{2}\right)e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}}\hat{B}_k+\text{h.c.}\right\}. \tag{11}$$

这里 $M=2m_e$，$\mu=\frac{1}{2}m_e$，$V_k=2e\sqrt{\frac{2\pi}{V}\left(1-\frac{1}{\varepsilon_\infty}\right)E_l}\cdot\frac{1}{k}\cdot\frac{\beta^2}{\beta^2+k^2}$.

采用顾世洧处理激子的方法[12]，对(11)式进行两次幺正变换：$\hat{\mathscr{H}}=\hat{U}_2\hat{U}_1\hat{H}\hat{U}_1\hat{U}_2$，其中

$$\hat{U}_1=\exp\left\{\frac{i}{\hbar}\left(\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{R}-\hbar\sum_k\hat{B}_k^+\hat{B}_k\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{P}\right)\right\},$$

$$\hat{U}_2=\exp\left\{\sum_k(\hat{B}_k^+-\hat{B}_k)f_k(\boldsymbol{r})\right\},$$

$\boldsymbol{P}$ 为系统总动量，$f_k(\boldsymbol{r})=-(2M/\hbar^2)\frac{V_k}{u^2+k^2}\sin\left(\frac{\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}{2}\right)$. 其中 $U^2=2ME_l/\hbar^2$.

详细计算至二级微扰，最后得到 qPs 的有效哈密顿量

$$H_{\text{eff}}=\frac{1}{2M^*}P^2-\frac{\hbar^2}{2\mu^*}\nabla_r^2-\frac{e^2}{r}+V_{\text{eff}}(\boldsymbol{r}). \tag{12}$$

其中 $M^*=\frac{M}{1-\alpha\eta/3}$; $\mu^*=\frac{\mu}{1+\alpha\eta/3}$; α 为 qPs 的极化子耦合常数，$\alpha=(Me^2/\hbar^2u)\times\left(1-\frac{1}{\varepsilon_\infty}\right)$; $\eta=(1+4\xi)/(1+\xi)^4$; $\xi=u/\beta$; 有效极化势为

$$V_{\text{eff}}(\boldsymbol{r})=\frac{e^2\left(1-\frac{1}{\varepsilon_\infty}\right)}{(u^2-\beta^2)^2}\left\{u^2\left[\frac{2\beta^4}{u^2-\beta^2}+u^2-2\beta^2\right]\frac{1}{r}(1-e^{-\beta r})+\frac{1}{2}\beta u^2(2\beta^2-u^2)e^{-\beta r}-\frac{u^2+\beta^2}{u^2-\beta^2}\beta^4\frac{1}{r}(1-e^{-ur})+\frac{1}{2}u\beta^4e^{-ur}\right\}. \tag{13}$$

几点讨论

1) 如前面的分析，V_{eff} 的大括号中前两项含指数 $e^{-\beta r}$，它反映了极化短程势的贡献.

2）当 $u\to\infty$ 时，$V_{\rm eff}\to -e\varphi(\boldsymbol{r})$，见(9)式．且由 $\omega_V\sim\sqrt{E_l/\hbar}=u\sqrt{\hbar/2M}$，可见 u 的大小直接反映了电子云极化的响应程度．可以说，$V_{\rm eff}$ 中的后两项代表了电子云的有效长程极化．

3）当 $r\to 0$ 时，$V_{\rm eff}\to$ 常数 $+O(r^2)$，并且 $-\nabla V_{\rm eff}\to 0$．这是与静场的情况一致的．且当 $r\gg\beta^{-1}$，u^{-1} 时，$V_{\rm eff}\to\left(1-\frac{1}{\varepsilon_\infty}\right)\frac{e^2}{r}$．于是 e^+ 与 e^- 的有效互作用 $-e^2/r+V_{\rm eff}(\boldsymbol{r})\to\frac{e^2}{\varepsilon_\infty r}$，成为完全极化屏蔽的库仑势．这是因为当 r 很大时，e^+ 和 e^- 距离远，短程势 $\to$ 0，同时 e^+，e^- 的运动速度也减小．这样电子云的极化能完全响应．

4）质心有效质量 $M^*>M$，这是因为 qPs 携带着极化自陷势一起运动．当 $\beta\to\infty$ 时，$M^*\to\frac{M}{1-\alpha/3}$，与顾世洧的结果一致[12]，说明短程势力程极短，不起作用．(β 相当于屏蔽因子，其倒数即为力程．) 反之，当 $\beta\to 0$，$M^*\to M$，短程势完全抵消了长程势，无极化产生．

五、qPs 弛豫参数的计算

采用参数变分法，可计算得到基态能量和弛豫参数．设基态变分波函数为

$$|\phi_\chi\rangle=\left(\frac{\chi}{\pi a}\right)^{3/2}\exp(-\chi r/a).$$

其中 χ 为变分参数，$a=\varepsilon_\infty\hbar^2/(\mu^*e^2)=\varepsilon_\infty(\mu/\mu^*)a_0$．弛豫参数为

$$\kappa=|\phi_\chi(0)/\phi_0(0)|^2=(\chi\mu^*/\varepsilon_\infty\mu)^3. \tag{14}$$

由 $\frac{d}{d\chi}\langle\phi_\chi|H_{\rm eff}|\phi_\chi\rangle=0$，可求得变分参数 χ 和能量 $\varepsilon(\chi)=\langle\phi_\chi|H_{\rm eff}|\phi_\chi\rangle$．

选择 LiF 等九种有实验报道的碱卤晶体．将 κ 的实验值代入(14)式以及极值方程，可以解出 β．对九种晶体的 β 值进行比较，发现 β 具有形式

$$\beta^{-1}=\frac{\alpha}{(1+S\cdot R_-/d)^2}(R_--a_0). \tag{15}$$

其中 R_- 为负离子半径，d 为点阵常数．将 S 作为拟合参量，对各种晶体的数据进行最小二乘法拟合，得到 $S=0.20$，拟合结果较好．其中激子能量 E_l 参阅文献[13]；负离子半径 R_- 参阅文献[14]，ε_∞ 和 d 取自文献[15]，弛豫参数 κ 参阅文献[2]．计算结果与实验值的比较见表 1．

从表 1 中可以看出：

1）除 NaCl 与实验值偏差稍大外，经验拟合公式(15)的计算结果都在实验误差范围内．

2）经验公式(15)中 $\frac{\alpha}{(1+0.2R_-/d)^2}$ 是约等于 1 的因子．因而 $\beta^{-1}\propto(R_--a_0)$，屏蔽因子与负离子半径成反比，负离子半径愈大，短程势的作用力程愈长．a_0 是真空 Ps 的

玻尔半径，$(R_- - a_0)$ 反映了短程势对 e^+，e^- 互作用的有效屏蔽.

表 1 qPs 的基态能量和弛豫参数 κ 的计算值

晶体	qPs 基态能 (eV)	弛豫参数 κ		β^{-1} (Å)	晶格常数 (Å)	激子能量 (eV)	介电系数 (光学)	耦合常数 α
		计算值	实验值					
LiF	−1.19	0.090	0.09±0.01	0.066	2.07	10.2	1.92	0.786
NaF	−1.41	0.128	0.10±0.02	0.058	2.31	10.7	1.74	0.678
LiCl	−0.90	0.246	0.29±0.03	0.514	2.57	8.8	2.75	1.119
NaCl	−1.17	0.280	0.42±0.07	0.474	2.81	8.2	2.25	1.012
KCl	−1.27	0.301	0.32±0.07	0.471	3.14	7.9	2.13	0.984
LiBr	−1.15	0.444	0.42±0.07	0.770	2.74	7.25	3.16	1.324
NaBr	−1.35	0.458	0.43±0.06	0.743	2.97	6.6	2.62	1.255
KBr	−1.44	0.461	0.42±0.08	0.690	2.33	6.8	3.29	1.142
NaI	−1.74	0.670	0.64±0.10	1.132	3.23	5.7	2.91	1.447

六、结 束 语

本文在理论上提出了电子云极化的新模型，使弛豫现象在定性、定量上得到较好解释，对碱卤晶体中 qPs 的特性有了较深入的研究.

参 考 文 献

[1] D. Herlach, *Helv. Phys. Acta*, **45**(1972), 894.
[2] A. Bisi, A. Dupasquier and L. Zappa, *J. Phys. C*, **6**(1973), 1125.
[3] T. Hyodo and Y. Takakusa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **42**(1977), 1065.
[4] T. Hyodo, J. Kasai and Y. Takakusa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **79**(1980), 2248.
[5] V. I. Goldanskii, E. P. Prokopev, *Sov. Phys. Solid St.*, **13**(1972), 2481.
[6] P. Hautojarvi, Positron in Solids, Springer-Verlag, (1979), 229.
[7] O. V. Boev, K. P. Arefev, *Sov. Phys. Solid St.*, **25**(1983), 701.
[8] R. S. Knox, Theory of Excitons (*Solid St. Phys., Suppl.* **5**), Academic Press, New York and London, (1963), 49.
[9] C. G. Kuper and G. D. Whitfiled, Polarons and Excitons, Plenum Press, New York, (1963), 7.
[10] Y. Toyozawa, *Prog. Theor. Phys.*, **12**(1954), 421.
[11] C. G. Kuper and G. D. Whitfiled, Polarons and Excitons, Plenum Press, New York, (1963), 20.
[12] 顾世洧，物理学报，**28**(1979)，751.
[13] J. E. Eby, K. J. Tefgarder and D. B. Dutton, *Phys. Rev.*, **16**(1959), 1099.
[14] F. Seitz and D. Turnbull, *Solid St. Phys.*, **10**(1960), 144.
[15] N. F. Mott, R. W. Gurney, Electronic Processes in Ionic Crystals, Oxford University Press, Second Edition, (1953), 16.

A STUDY ON THE RELAXATION MECHANISM OF THE QUASI-POSITRONIUM

YANG HONG-NING LIN BU-ZHENG FANG JUN-XING

(Department of Applied Physics, Shanghai Jiaotong University)

ABSTRACT

In our theoretical approach, the relaxation mechanism of the quasi-positronium (qPs) in alkali halides has been studied. It can be shown that the electronic cloud polarization in the medium results in the screening effect on the Coulomb potential of electron-positron pairs, so as to lead to the relaxation phenomena. Because the mean distance between the electron and positron in qPs is of the order of the lattice constant in alkali halide crystal, the Toyozawa's Hamiltonian[10] in which only long range interaction between a charged particle and the medium is considered, could not be fitted in with the case of the qPs. So we try to make "the short range force correction" to the interactive Hamiltonian by using phenomenological method. Then we can solve the total Hamiltonian into the effective Hamiltonian of the qPs by means of the method which had been used to treat the exciton by Ku Shih-wei[12]. It is shown that the result of variational treatment of the effective Hamiltonian is in good agreement with the experimental data, so the relaxation mechanism of qPs can be interpreted quantitatively.