

半导体束缚激子基态能的变尺度法*

闫海青[†] 唐 晨 张 刘 铭 张桂敏

(天津大学应用物理系, 天津 300072)

(2004 年 1 月 9 日收到, 2004 年 2 月 19 日收到修改稿)

提出了计算体系基态能的变尺度法, 用该算法计算了电子和空穴有效质量比值不同时, 离子化施主束缚激子 (D^+ , X) 的基态能. 在求解体系基态能上与传统的变分法相比有很大的优势, 尤其适合复杂体系基态能的计算.

关键词: 束缚激子, 氢原子, 基态能, 变尺度方法

PACC: 7115P

1. 引 言

随着半导体微结构在光电子器件中的应用, 人们越来越重视对其体系电子态的研究. 在这些结构中, 激子的束缚能对于它们的光学性质有重要的影响, 特别是在二维半导体材料中, 激子的束缚能比三维的半导体材料激子束缚能大得多^[1], 所以束缚激子基态能的计算研究有重要的意义^[2-4]. 用于体系基态能计算的方法有变分法和其他数值计算方法^[5-7]. 最常用的方法是变分法, 即根据具体问题的特点, 选择一含有变分参数 $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ 的试探波函数, 求出该波函数下的能量平均值 $\bar{E}(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n)$, 通过求解由能量平均值 $\bar{E}(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n)$ 对各个变分参数偏导数等于零而构成的方程组, 可求出当 \bar{E} 等于基态能 E_0 时所对应的参数值 $\lambda_1^*, \lambda_2^*, \dots$, 从而确定出体系基态能. 但在实际中这一方程组往往是高阶次非线性的, 高精度求解这样的非线性方程组较困难, 这也限制了变分法的应用.

从优化算法来讲求体系的基态能 E_0 就是求函数 $\bar{E}(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n)$ 的极小值, 即是求解无约束问题的最优化条件. 变尺度法是求解最优化问题的有效数值方法^[8], 目前在分子动力学等方面得到广泛应用^[9]. 该方法有较好的收敛速度, 尤其对较高维的最优化问题有明显的优越性. 该方法被公认为求解最优化问题最有效的算法之一. 本文将变尺度法应用于计算体系的基态能, 为了证实本文方法的可行

性, 先将变尺度法应用于氢原子基态能计算中, 然后对半导体束缚激子基态能进行了计算, 通过与变分法的比较, 表明变尺度法在求解基态能方面的优势.

2. 计算体系基态能的变尺度法

设 Φ 是某一体系的波函数, 在 Φ 所描写的状态中体系能量的平均值为

$$\bar{E} = \frac{\int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau}{\int \Phi^* \Phi d\tau} \geq E_0, \quad (1)$$

式中 E_0 为基态能. 若 Φ 含有若干变分参量 $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$, 由(1)式得到平均能量 $\bar{E}(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n)$ 的表达式. 近似函数 Φ 状态下的基态能可以归结为求无约束问题的最优化条件, 即搜索极小值的问题. 这里采用变尺度法来求 $\bar{E}(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n)$ 的极小值 $\min \bar{E}(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n)$. 在优化计算中把 $\bar{E}(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n)$ 称为目标函数, 把变分参量 $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ 用矢量表示, 即 $x = \{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n\}$, 并用 x_i ($i = 1, \dots, n$) 代表 $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$.

所谓“尺度”是在空间中对于点与点之间距离的一种量度. 在空间 R^n 中点 x 到原点的距离可以定义为

$$\|x\|_2 = \sqrt{x^T x}. \quad (2)$$

设 $x^{(0)}$ 为给定的初始近似, $x^{(k)}$ 为已计算得到的

* 天津大学 985 教育振兴计划基金和南开大学-天津大学刘徽应用数学中心资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: haiqingyan@yahoo.com.cn

第 k 次近似. 在量度式(2)的意义下, 为推导 $\bar{E}(x)$ 在 $x^{(k)}$ 处的最速下降方向(函数值下降得最快的方向叫最速下降方向), 根据搜索方法的构造原则, 考虑射线

$$x = x^{(k)} + \omega p_k \quad (\omega \geq 0), \quad (3)$$

ω 为步长, p_k 为搜索方向. 将函数 $\bar{E}(x)$ 作如下 Taylor 展开:

$$\bar{E}(x^{(k)} + \omega p_k) = \bar{E}(x^{(k)}) + \omega \nabla \bar{E}(x^{(k)})^T p_k + \alpha (\| \omega p_k \|_2)^2, \quad (4)$$

式中 $\nabla \bar{E}(x^{(k)})$ 为函数 $\bar{E}(x)$ 于 $x^{(k)}$ 处的梯度矢量. 对于充分小的 ω , $\alpha (\| \omega p_k \|_2)^2$ 为 ω 高阶小量. 为得到 $\bar{E}(x)$ 于 $x^{(k)}$ 处的最速下降方向, 需不等式

$$\bar{E}(x^{(k)} + \omega p_k) < \bar{E}(x^{(k)}) \quad (5)$$

成立. 要满足(5)式(4)式中 ω 一次项系数的符号起着决定作用, 即要求 ω 一次项系数满足

$$\nabla \bar{E}(x^{(k)})^T p_k < 0. \quad (6)$$

满足(6)式的矢量 p_k 可以有无穷多个, 而使 $|\nabla \bar{E}(x^{(k)})^T p_k|$ 取最大值的矢量 p_k 只有一个. 因为

$$|\nabla \bar{E}(x^{(k)})^T p_k| \leq \|\nabla \bar{E}(x^{(k)})\| \|p_k\|, \quad (7)$$

所以当且仅当 $p_k = \nabla \bar{E}(x^{(k)}) \neq 0$ (7)式成为等式, 即

$$\nabla \bar{E}(x^{(k)})^T \nabla \bar{E}(x^{(k)}) = \|\nabla \bar{E}(x^{(k)})\|^2. \quad (8)$$

由此, 在量度式(2)的意义下, 得 $\bar{E}(x)$ 于 $x^{(k)}$ 处的最速下降方向

$$p_k = -\nabla \bar{E}(x^{(k)}), \quad (9)$$

那么 x 第 $k+1$ 次近似 $x^{(k+1)}$ 为

$$x^{(k+1)} = x^{(k)} - \omega \nabla \bar{E}(x^{(k)}), \quad (10)$$

即把最速下降方向作为搜索方向进行迭代, 这种方法称为最速下降法. 最速下降法的最大缺点是在极值点附近收敛速度较慢, 计算效率较低.

变尺度法引进新的范数使得在这种范数意义下最速下降方向快速接近目标函数的极小点. 引进新的范数

$$\|x\|_Q = \sqrt{x^T Q x}, \quad x \in R^n, \quad (11)$$

式中 Q 要求是对称正定矩阵, 称为尺度矩阵. 在(11)式量度下, 目标函数 $\bar{E}(x)$ 在 $x^{(k)}$ 处的最速下降方向为^[10,11]

$$p_k = -Q^{-1} \nabla \bar{E}(x^{(k)}). \quad (12)$$

为避免(12)式的逆矩阵运算 Q^{-1} , 引进新的范数 $\|\cdot\|_{H_k^{-1}}$. 按前述观点, 目标函数 $\bar{E}(x)$ 在 $x^{(k)}$ 处在范数 $\|\cdot\|_{H_k^{-1}}$ 意义下的最速下降方向为

$$p_k = -H_k \nabla \bar{E}(x^{(k)}). \quad (13)$$

如果每次迭代都以这种最速下降方向作为搜索方向, 并且逐次改变尺度矩阵, 这正是变尺度的含义. 矩阵 H_k 的计算方法很多, 这里采用具有较好稳定性的 Brogden-Fletcher-Goldfarb-Shanno 算法(B-F-G-S 算法)^[10,11], B-F-G-S 算法的计算公式为

$$H_{k+1} = H_k + \frac{\beta_k s_k s_k^T - H_k q_k s_k^T - s_k q_k^T H_k}{s_k^T q_k}, \quad (14)$$

式中

$$s_k = x^{k+1} - x^k,$$

$$q_k = \nabla \bar{E}(x^{k+1}) - \nabla \bar{E}(x^k),$$

$$\beta_k = \frac{1 + q_k^T H_k q_k}{s_k^T q_k}.$$

变尺度法计算体系基态能的步骤为

1) 确定能量平均值, 即目标函数 $\bar{E}(x)$ 及其梯度 $\nabla \bar{E}(x)$, H 终止准则的终止限 ϵ , 以及迭代步长 ω ;

2) 选择初始值 $x^{(0)}$, 计算 $\bar{E}(x^{(0)})$, $\nabla \bar{E}(x^{(0)})$, 选择初始矩阵 H_0 , 常将 H_0 选为单位矩阵, 置 $k=0$;

3) 计算

$$p_k = -H_k \nabla \bar{E}(x^{(k)});$$

4) 计算

$$x^{(k+1)} = x^{(k)} + \omega p_k, \quad \bar{E}(x^{(k+1)}), \quad \nabla \bar{E}(x^{(k+1)}),$$

$$s_k = x^{k+1} - x^k, \quad q_k = \nabla \bar{E}(x^{k+1}) - \nabla \bar{E}(x^k);$$

5) 判别 H_k 终止准则是否满足, 若满足, 则 $x^{(k+1)}$ 就是所求的值, 否则转 6);

6) 按(14)式计算 H_{k+1} ;

7) $k = k + 1$, 转 2).

变尺度法需给定变分参数的初始近似值 $x^{(0)}$, 且初始近似对结果有影响. 在实际计算中可任给一初始近似值, 将迭代结果再作为初始近似值重新调用变尺度法进行迭代, 如此重复即可得到理想结果.

3. 变尺度法在基态能计算中的应用

算例 1 氦原子基态能

为了表明本文方法的可行性以及与变分法相比的优势, 现在先对简单的氦原子基态能进行计算. 氦原子的哈密顿算符为

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}. \quad (15)$$

由于氦原子核外的两个电子都在同一个球对称的核电荷电场中运动, 两个电子的运动状态应当相同, 因

此, 假设氢原子的波函数具有如下形式:

$$\psi(r_1, r_2) = \alpha(1 - \beta r_1 r_2) \exp[-\alpha(r_1 + r_2)], \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \bar{E}(\alpha, \beta) &= \iint \psi^* \hat{H} \psi d\tau_1 d\tau_2 \\ &= \frac{6\alpha^2 \beta^2 - 3\alpha^4 \beta + 2\alpha^6 - 29.4609375\alpha\beta^2 + 19.875\alpha^3 \beta - 6.75\alpha^5}{2\alpha^4 - 9\alpha^2 \beta + 18\beta^2}. \end{aligned} \quad (17)$$

变分法需要求解方程组 $\partial \bar{E} / \partial \alpha = 0$, $\partial \bar{E} / \partial \beta = 0$, 很显然这一方程组是高阶非线性方程组, 高精度数值求解较困难.

由变尺度法计算基态能是随机给出变分参数的初始值 $\alpha^{(0)}, \beta^{(0)}$, 初始矩阵 H_0 选择为单位矩阵, 按变尺度法计算体系能量的步骤可求出 α^* 和 β^* , 使得 $\bar{E}(\alpha^*, \beta^*) = \min \bar{E}(\alpha, \beta)$, $\bar{E}(\alpha^*, \beta^*)$ 就是体系的基态能.

由变尺度法得到的结果为 $\alpha^* = 1.58112$, $\beta^* = 0.11673$, 基态能 $\bar{E}_0 = -77.726\text{eV}$. 若按传统的变分法得到的结果为 $\alpha^* = 1.567688$, $\beta^* = 0.1182997$, $\bar{E}_0 = -77.7295\text{eV}$, 但变分法需要求解关于 α 和 β 的高阶非线性方程.

算例 2 半导体束缚激子基态能的变尺度计算

根据有效质量近似理论, 在二维情况下离子化施主束缚激子体系 (D^+, X) 的哈密顿算符为

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar}{2m_h^*} \nabla_h^2 \\ &+ \frac{e^2}{\epsilon} \left(\frac{1}{|r_h - r_i|} - \frac{1}{|r_e - r_i|} - \frac{1}{r_{ch}} \right) \end{aligned} \quad (18)$$

式中 m_e^*, m_h^* 分别为电子和空穴的有效质量, r_e, r_h, r_{ch} 分别为电子与施主中心、空穴与施主中心以及电子与空穴之间的距离, r_i 为施主坐标, ϵ 为宏观介电常数.

为方便计算, 这里采用“原子单位制”, 长度单位为 $a_D = \epsilon \hbar / m_e^* e^2$, 能量单位为 $e^2 / \epsilon a_D$, 这时哈密顿算符表示为

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{1}{2} \nabla_e^2 - \frac{\sigma}{2} \nabla_h^2 \\ &+ \left(\frac{1}{|r_h - r_i|} - \frac{1}{|r_e - r_i|} - \frac{1}{r_{ch}} \right), \end{aligned} \quad (19)$$

式中 $\sigma = m_e^* / m_h^*$ 为电子和空穴的有效质量比, 这里

式中 α, β 为变分参数, 归一化条件可确定出 C . 在波函数 $\psi(r_1, r_2)$ 所描写的状态中, 氢原子能量的平均值为

采用 Hylleraas 的试探波函数和坐标^[1]

$$\psi(s, t, u) = \psi(ks, kt, ku), \quad (20)$$

$$\psi(s, t, u) = \sum_{l, m, n} C_{lmn} |lmn\rangle, \quad (21)$$

式中 $|lmn\rangle = \alpha_{lmn} e^{-s/2} s^l u^m t^n$ 为基函数, s, t, u 为椭圆坐标, $s = r_e + r_h, t = r_e - r_h, u = r_h, 0 \leq s \leq \infty, -u \leq t \leq u, 0 \leq u \leq s, l, m, n$ 取零或者正整数, k 为尺度因子. Hylleraas 坐标下的哈密顿算符为

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{T} + \hat{V} \\ &= -2 \frac{s^2 - u^2}{s^2 - t^2} \partial_s^2 - 2 \frac{u^2 - t^2}{s^2 - t^2} \partial_t^2 \\ &\quad - \frac{2s}{s^2 - t^2} \partial_s + \frac{2t}{s^2 - t^2} \partial_t \\ &\quad - \frac{\sigma}{2} \left[\partial_s^2 + \partial_t^2 + \partial_u^2 - 2\partial_{st} + \frac{2}{s-t} (\partial_s + \partial_t) \right] \\ &\quad + \frac{1}{u} \partial_u + 2 \frac{u^2 - st}{u(s-t)} (\partial_{us} - \partial_{ut}) \\ &\quad + \frac{1}{u} - \frac{2}{s+t} - \frac{2}{s-t}. \end{aligned} \quad (22)$$

将试探波函数和哈密顿量代入(1)式, 得

$$\bar{E}(C_{lmn}, k) = \frac{\sum_{lmn} \sum_{l'm'n'} C_{lmn} C_{l'm'n'} H_{lmnl'm'n'}}{\sum_{lmn} \sum_{l'm'n'} C_{lmn} C_{l'm'n'} S_{lmnl'm'n'}}, \quad (23)$$

式中

$$H_{lmnl'm'n'} = k^2 T_{lmnl'm'n'} + kV_{lmnl'm'n'}, \quad (24)$$

$$T_{lmnl'm'n'} = |l'm'n'\rangle \left[-\frac{1}{2} \nabla_e^2 - \frac{\sigma}{2} \nabla_h^2 \right] |lmn\rangle \quad (25)$$

$$V_{lmnl'm'n'} = |l'm'n'\rangle \left[\frac{1}{r_h} - \frac{1}{r_e} - \frac{1}{r_{ch}} \right] |lmn\rangle, \quad (26)$$

$$S_{lmnl'm'n'} = |l'm'n'\rangle |lmn\rangle. \quad (27)$$

这些矩阵元素通过积分运算求出. $\bar{E}(C_{lmn}, k)$ 为目标函数, C_{lmn}, k 为变分参数. 为方便计算, 可将(23)式用矩阵表示成

$$\bar{E}(C, k) = \frac{CHC^T}{CSC^T}, \quad (28)$$

式中 C 由变分参数 c_{lmn} 组成矩阵, H, S 的矩阵元素由(24—27)式求出. 例如若取 $l + m + n \leq 2$, 矩阵 C 为 10×1 矩阵, 矩阵 H, S 为 10×10 矩阵. 在实际的计算中取 $l + m + n \leq 5$, 这时矩阵 C 为 56×1 矩阵. 矩阵 H, S 为 56×56 矩阵, 由(28)式获得含变分参数 C 和 k 的目标函数 $\bar{E}(C, k)$, 然后计算出其梯度 $\frac{\partial \bar{E}(C, k)}{\partial C}, \frac{\partial \bar{E}(C, k)}{\partial k}$.

由随机函数产生 57 个随机数作为 C 和 k 的初始值 $C^{(0)}, k^{(0)}$, 初始矩阵 H_0 选择为单位矩阵, 按变尺度法计算体系基态能的步骤可求出 C^* 和 k^* , 使得 $\bar{E}(C^*, k^*) = \min \bar{E}(C, k), \bar{E}(C^*, k^*)$ 即为体系的基态能.

图 1 和图 2 分别给出二维和三维离子化施主束缚激子 (D^+, X) 基态能随电子和空穴的有效质量比 σ 变化曲线.

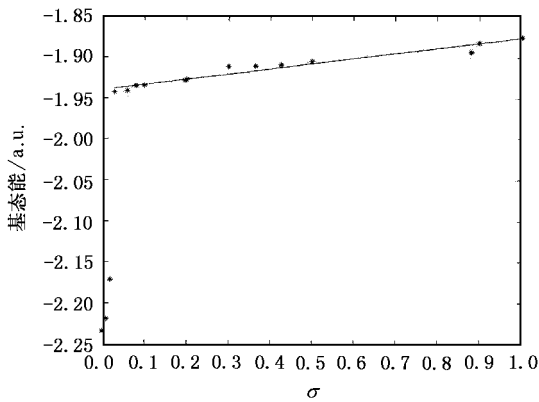


图 1 二维离子化施主束缚激子基态能随电子和空穴的有效质量比 σ 变化曲线

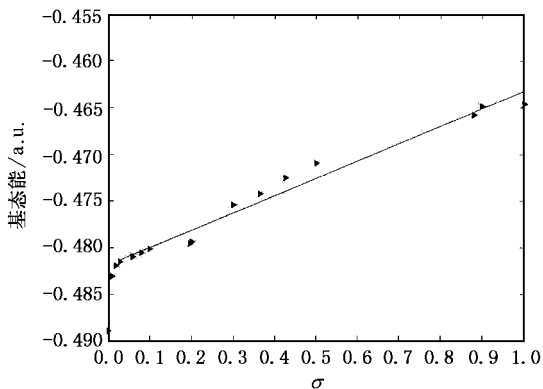


图 2 三维离子化施主束缚激子基态能随电子和空穴的有效质量比 σ 变化曲线

表 1 列出不同电子和空穴的有效质量比 σ 时二维和三维离子化施主束缚激子 (D^+, X) 基态能的比 E_{2D}/E_{3D} .

表 1 不同 σ 值时 E_{2D}/E_{3D}

σ	E_{2D}/E_{3D}
0.00	4.5696
0.01	4.5920
0.02	4.5043
0.03	4.0342
0.06	4.0352
0.08	4.0256
0.10	4.0282
0.196	4.0213
0.20	4.0206
0.30	4.0203
0.365	4.0292
0.426	4.0411
0.50	4.0446
0.88	4.0652
0.90	4.0479
1.00	4.0360

文献 1 指出二维 (D^+, X) 体系基态能约为三维基态能 4 倍多, 本文得到与文献 1 相同的结论, 但本文方法要比文献 1 方法简单. 从图 1 和图 2 可见电子和空穴的有效质量比 σ 增大, 二维和三维离子化施主束缚激子 (D^+, X) 基态能量也随着增大. 对给定 σ 二维束缚激子要比三维束缚激子稳定.

4. 结 论

本文提出计算基态能的变尺度法, 与传统变分法求体系基态能相比, 避免了求解关于变分参数的高次方程, 且计算精度较高. 当波函数所包含的变分参数越多, 变尺度法的优越性越突出. 目前半导体材料中有关量子线、量子点的研究已成为人们关注的热点, 我们将进一步将变尺度法推广应用这些研究领域.

- [1] Stauffer L *et al* 1989 *Phys. Rev. B* **39** 5345
- [2] Deng Z Y *et al* 2001 *Solid State Commun.* **118** 557
- [3] Meney A T *et al* 1994 *Phys. Rev B* **50** 10893
- [4] Rashba E I 2000 *J. Lumin.* **87-89** 1
- [5] Liu J B *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 820 (in Chinese) [刘剑波等 2001 物理学报 **50** 820]
- [6] Wang L M *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 278 (in Chinese) [王立民等 2001 物理学报 **50** 278]
- [7] Wang L M *et al* 2002 *Chin. Phys.* **11** 150
- [8] Kang-Hoh P P *et al* 1998 *Int. Trans. Operat. Res.* **5** 67
- [9] Hernandez E 2003 *Comput. Mater. Sci.* **27** 212
- [10] Wang D R 1979 *Nonlinear Equation Group and Optimization* (Beijing :People Education Press)(in Chinese) [王德人 1979 非线性方程组解法与最优化方法(北京 :人民教育出版社)]
- [11] Yang Y X *et al* 1997 *Theory and Method of Optimization*(Beijing : Science Press)(in Chinese) [袁亚湘等 1997 最优化理论与方法(北京 :科学出版社)]

The variable metric algorithm for ground state energy of ionized-donor-bound excitons in semiconductors^{*}

Yan Hai-Qing[†] Tang Chen Zhang Hao Liu Ming Zhang Gui-Min

(Department of Applied Physics , Tianjin University , Tianjin 300072 , China)

(Received 9 January 2004 ; revised manuscript received 19 February 2004)

Abstract

We present an optimization method , called the variable metric algorithm , to calculate the ground-state energies of excitons. The ground-state energies of two-dimensional ionized-donor-bound excitons (D^+ , X) have been calculated variationally for all values of effective electron-to-hole mass ratio σ . They are compared with those obtained by the variational method. The results show that the proposed method is simple in software programming , accurate , and has more advantages than the traditional variational method for the ground-state energies. The method is especially fitted for complex systems.

Keywords : bound excitons , helium atom , ground-state energy , variable metric algorithm

PACC : 7115P

^{*} Project supported by the 985 Education Development Plan of Tianjin University , and Liu Hui Applied Mathematics Center of Nankai University-Tianjin University ,China.

[†] Corresponding author. E-mail haiqingyan@yahoo.com.cn