Electron-hole exchange interaction en WZ. Una introducció preliminar

Josep Planelles

30 de juny de 2016

1 Estabilització de triplets en front de singulets per al sistema de dos electrons

Considerem dos orbitals ϕ_a, $\bar{\phi}_b$ i dos electrons. Podem formar la base $\{|\phi_a\phi_b|, |\phi_a\bar{\phi}_b|, |\bar{\phi}_a\phi_b|, |\bar{\phi}_a\bar{\phi}_b|\}$. La representació de l'operador $V = 1/r_{12}$ en aquesta base resulta:

$$[V] = \begin{bmatrix} C-J & 0 & 0 & 0 \\ 0 & C & -J & 0 \\ 0 & -J & C & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C-J \end{bmatrix} \tag{1}$$

on,

$$C = \int \frac{\phi_a(1)^2\phi_b(2)^2}{r_{12}} d^3r_1 d^3r_2 \quad ; \quad J = \int \frac{\phi_a(1)\phi_b(1)\phi_a(2)\phi_b(2)}{r_{12}} d^3r_1 d^3r_2 \tag{2}$$

En efecte, podem calcular alguns elements de matriu:

$$\tfrac{1}{2}\langle(\phi_a\phi_b - \phi_b\phi_a)|\hat{V}|(\phi_a\phi_b - \phi_b\phi_a)\rangle = \langle\phi_a^2|V|\phi_b^2\rangle - \langle\phi_a\phi_b|V|\phi_a\phi_b\rangle = C - J$$

$$\tfrac{1}{2}\langle(\phi_a\bar{\phi}_b - \bar{\phi}_b\phi_a)|\hat{V}|(\phi_a\bar{\phi}_b - \bar{\phi}_b\phi_a)\rangle = \langle\phi_a^2|V|\phi_b^2\rangle - 0 = C$$

(el zero per ortogonalitat de les funcions d'espín $\langle\alpha|\beta\rangle = 0$)

$$\tfrac{1}{2}\langle(\phi_a\bar{\phi}_b - \bar{\phi}_b\phi_a)|\hat{V}|(\bar{\phi}_a\phi_b - \phi_b\bar{\phi}_a)\rangle = 0 - \langle\phi_a\phi_b|V|\phi_a\phi_b\rangle - 0 = -J$$
etc.

(el zero per la mateixa raó).

Veiem doncs que mentre el Coulomb (V_C) és diagonal, el bescanvi (V_J) no ho és:

$$[V_J] = -J \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{3}$$

La seua diagonalització dóna lloc a un triplet ($\lambda = 1$) i un singulet ($\lambda = -1$). Per tant trobem que $E = -J$ (triplet) i $E = J$ (singulet). Com generalment la integral J és negativa, el triplet s'estabilitza respecte del singulet.

2 Operador de Dirac per a la interacció e-h

Dirac suggereix definir l'operador $\hat{V}_J = -\frac{1}{2}J(1+4\hat{S}_1\cdot\hat{S}_2) = -\frac{J}{2}(1+\hat{\sigma}_1\cdot\hat{\sigma}_2)$. En efecte, en la base $\{\alpha,\beta\}$ la representació de $\hat{\sigma}_i$,$i=x,y,z$ són les anomenades matrius de Pauli:

$$\sigma_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \qquad \sigma_y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} \qquad \sigma_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \tag{4}$$

Per tant, per a representar $\hat{\sigma}_1\cdot\hat{\sigma}_2$ en la base producte Cronecker $\{\alpha,\beta\}\otimes\{\alpha,\beta\}$, efectuarem els productes Cronecker de les matrius que representen cada component i sumarem:[1]

$$[\hat{\sigma}_1\cdot\hat{\sigma}_2] = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}\otimes\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}\otimes\begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}\otimes\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{5}$$

Si diagonalitzem $[\hat{\sigma}_1\cdot\hat{\sigma}_2]$ trobem de nou un triplet ($\lambda=1$) i un singulet ($\lambda=-3$). Per tant els autovalors de $\hat{V}_J$ són $E=-\frac{J}{2}(1+1)=-J$ (triplet) i $E=-\frac{J}{2}(1-1)=J$ (singulet), que és el mateix resultat que l'obtingut en l'apartat anterior.

En realitat, el terme que causa la separació singulet triplet és $-\frac{J}{2}\hat{\sigma}_1\cdot\hat{\sigma}_2$ atès que el terme constant en fórmula de Dirac únicament genera un canvi en el zero d'energies.

Per tant, l'operador de bescanvi bàsicament conté una integral (J) que multiplica el producte d'espins. Per això, de vegades l'Hamiltonià de bescanvi electró-forat s'escriu simplement:

$$\hat{H}_{ex} = -a_{ex}\hat{\sigma}\cdot\hat{J}, \tag{6}$$

on a_{ex} és un paràmetre, $\hat{\sigma}$ és l'operador d'espín per a l'electró i $\hat{J}$ l'operador d'espín per al forat. Efros,[1] explicita el paràmetre a_{ex} per a QDs en la forma $(2/3)\epsilon_{ex}(a_0)^3$ i afegeix el terme $\delta(\mathbf{r}_e-\mathbf{r}_h)$, on anomena constant de la força del bescanvi a ϵ_{ex}, i on a_0 és la constant de xarxa, per tant, $(a_0)^3$, és el volum de la cel·la unitat. Intentarem interpretar aquest re-escriptura de l'operador de bescanvi. Recordem que la integral J de bescanvi, eq. 2, és:

$$J = \int \frac{\phi_a(1)\phi_b(1)\phi_a(2)\phi_b(2)}{r_{12}} d^3r_1 d^3r_2$$

Si considerem que ϕ_a és la funció de l'electró i ϕ_b la del forat, podem escriure el producte $\phi_a(1)\phi_b(1) = \phi_a(\mathbf{r}_e)\phi_b(\mathbf{r}_h)\delta(\mathbf{r}_e-\mathbf{r}_h)$. En al tres paraules, si el solapament e-h (o més concretament la integral del quadrat del solapament e-h) és rebutjable també ho serà J. Per tant, si escrivim

$$\hat{H}_{ex} = -a_{ex}\delta(\mathbf{r}_e-\mathbf{r}_h)\hat{\sigma}\cdot\hat{J}, \tag{7}$$

la integral:

$$\langle\Phi_{excit}|\hat{H}_{ex}|\Phi_{excit}\rangle = -a_{ex}\left[\int \phi_a(\mathbf{r}_e)^*\phi_b(\mathbf{r}_h)^*\delta(\mathbf{r}_e-\mathbf{r}_h)\phi_a(\mathbf{r}_e)\phi_b(\mathbf{r}_h)d^3\mathbf{r}_e d^3\mathbf{r}_h\right]\hat{\sigma}\cdot\hat{J}, \tag{8}$$

[1] El producte Cronecker $\otimes$ de dos matrius consisteix a multiplicar cada element de la primera matriu per tota la segon, e.g.

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}\otimes\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

amb un ajust adient del paràmetre a_{ex}, podrà aproximar el bescanvi en diversos estats excitonincs, únicament calculant aquest tipus de solapaments entre les funcions de l'electró i el forat. En el cas $s = 1/2$ per a electró i $j = 3/2$ per a forats, haurem de sumar el producte Cronecker $\sigma_i \otimes \mathbb{J}_i$, $i = x, y, z$ de cada component entre les matrius 2×2 de Pauli per a l'electró, eq. 4, i les matrius 4×4 per a forats amb $j = 3/2$:

$$J_x = \begin{bmatrix} 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \end{bmatrix} \quad J_y = \begin{bmatrix} 0 & -i\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 \\ \frac{i\sqrt{3}}{2} & 0 & -i & 0 \\ 0 & i & 0 & -i\frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & 0 & i\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \end{bmatrix} \quad J_z = \begin{bmatrix} \frac{3}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{3}{2} \end{bmatrix} \tag{9}$$

Efectuant els productes obtenim:

$$\sum_i^{x,y,x} \sigma_i \otimes \mathbb{J}_i = \begin{bmatrix} \frac{3}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{3}{2} & 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \\ 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 & -\frac{3}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{3}{2} \end{bmatrix} \tag{10}$$

aquest resultat hauria de coincidir amb la matriu eq.(14) d'Efros et al.[1] Hi ha discrepàncies originades pel fet que Efros no usa les fases estàndard que generen els operadors de creació aniquilació (fases de Condon-Shortley) per a les funcions de base per a forats. En conseqüència $\mathbb{J}$ podrà presentar algunes fases diferents que passarien a l'eq. (14). Ajustades les fases l'acord és perfecte.

La pregunta que ara sorgeix és com trobar la representació matricial d'aquest operador per a la base de WZ (que no és pròpia del quadrat del moment angular). Trobem la resposta en el fet que la base de WZ no és més que una rotació de la base ZnBl, si incloem també la banda de *split-off*:[2]

$$\mathbb{J}_i^{(ZnBl)} = \begin{bmatrix} 4 \times 4\,(j = \frac{3}{2}) & 0 \\ 0 & 2 \times 2\,(\sigma_{Pauli}) \end{bmatrix} \tag{11}$$

Aleshores, si anomenem $|u_i^{(ZB)}\rangle$ a la base ZnBl i $|u_j^{(WZ)}\rangle$ als de la WZ, els elements de la matriu eq. 11, $(\mathbb{J}_i^{(ZnBl)})_{ij}$ no són altra cosa que les integrals $\langle u_i^{(ZB)}|\hat{J}_i|u_j^{(ZB)}\rangle$. Per a poder passar a la base WZ tindrem en compte que si anomenem $\mathbb{M}$ a la matriu que fa el canvi de base, $|u_\alpha^{(WZ)}\rangle = \sum_i \mathbb{M}_{\alpha,i}\,|u_i^{(ZB)}\rangle$, els elements de la base WZ són vectors columna escrits en la base ZnBl:

$$|u_\alpha^{(WZ)}\rangle = \begin{bmatrix} \mathbb{M}_{\alpha,1} \\ \mathbb{M}_{\alpha,2} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \mathbb{M}_{\alpha,6} \end{bmatrix} \tag{12}$$

Cal adonar-se que el vector *columna* α-èssim $|u_\alpha^{(WZ)}\rangle$ té com a components els elements de la*fila* α-èssima de la matriu de canvi de base. En altres paraules, *la matriu de coeficients* ($\mathbb{C}$) *dels vectors WZ és la trasposta de la matriu de canvi de base (*$\mathbb{M}$*)*. Tenint aquest detall en ment, calculem la integral en la base WZ en termes de les integrals en la base ZB:

[2] Els element del blocs extra-diagonals són zero perquè $\hat{J}_i$ actuant sobre una funció $|j, m_j\rangle$ bé la multiplica per una constant ($\hat{J}_z$) o bé la converteix –via creadors/aniquiladors– en una mescla de les funcions $|j, m_j \pm 1\rangle$ ($\hat{J}_x, \hat{J}_y$).

$$\langle u_\alpha^{(WZ)}|\hat{J}_k|u_\beta^{(WZ)}\rangle = (\mathbb{J}_k^{(WZ)})_{\alpha\beta} = \int \sum_{i,j} \mathbb{M}^*_{\alpha i}\, (u_i^{(ZB)})^*\, \hat{J}_k\, \mathbb{M}_{\beta j}\, u_j^{(ZB)} d^3r = \sum_{i,j} \mathbb{M}^*_{\alpha i}\, \mathbb{M}_{\beta j}\, (\mathbb{J}_k^{(ZB)})_{ij} \tag{13}$$

En termes dels coeficients $\mathbb{C} = \mathbb{M}^t$, escrivim:

$$\langle u_\alpha^{(WZ)}|\hat{J}_k|u_\beta^{(WZ)}\rangle = (\mathbb{J}_k^{(WZ)})_{\alpha\beta} = \sum_{i,j} \mathbb{C}^*_{i\alpha}\, \mathbb{C}_{j\beta}\, (\mathbb{J}_k^{(ZB)})_{ij} = \mathbb{C}^\dagger_\alpha \cdot \mathbb{J}_k^{(ZB)} \cdot \mathbb{C}_\beta \tag{14}$$

Per tant,

$$\mathbb{J}_k^{(WZ)} = \mathbb{C}^\dagger \cdot \mathbb{J}_k^{(ZB)} \cdot \mathbb{C} \tag{15}$$

on $\mathbb{C} = \mathbb{M}^t$. En esquema:

$$\{WZ\} \underset{\rightarrow\rightarrow\rightarrow\rightarrow\rightarrow\rightarrow}{\xrightarrow{\mathbb{C}}} \{ZB\} \underset{\mathbb{C}^\dagger\mathbb{J}^{ZB}\mathbb{C}}{\xrightarrow{\mathbb{J}^{ZB}}} \{ZB\} \underset{\rightarrow\rightarrow\rightarrow\rightarrow\rightarrow\rightarrow}{\xrightarrow{\mathbb{C}^\dagger}} \{WZ\}$$

Una volta obtinguda $\mathbb{J}^{WZ}$ cal efectuar el producte Cronecker amb les matrius de Pauli dels electrons $\sum_i^{x,y,x} \sigma_i \otimes \mathbb{J}_i$. Aleshores obtenim una matriu 12×12 similar a la 8×8 obtinguda per a excitions ZB en base de forats 4×4:

$$\begin{pmatrix}
\frac{3}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & -\frac{3}{2} & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2} \\
0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 1 & 0 & \sqrt{2} & 0 \\
0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & 1 & 0 & -\frac{3}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{3}{2} & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\
0 & 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}
\end{pmatrix}$$

En general, la funció de forats té sis components $\Phi_h = \sum_i \phi_i u_i^{(v)}$ i la d'electrons dos però amb la mateixa part envolupant. La funció de l'excitó serà doncs $\Psi_\alpha = \left(\sum_i^6 \phi_i^\alpha u_i^{(v)}\right) \chi_j^\alpha u_j^{(c)}$ on $j = 1$ ó 2. Per tant,

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_\alpha|\hat{H}_{ex}|\Psi_\beta\rangle &= \int \sum_{ik} (\phi_i^\alpha)^* (\chi_j^\alpha)^* \langle u_i^{(v)}|\langle u_j^{(c)}|\hat{H}_{ex}|u_k^{(v)}\rangle|u_l^{(c)}\rangle \phi_k^\beta \chi_l^\beta d^3r_1 d^3r_2 && (16)\\
&= -a_{ex} \sum_{ik} (\sigma\cdot\mathbb{J})_{ab} \int (\phi_i^\alpha)^* (\chi_j^\alpha)^* \phi_k^\beta \chi_l^\beta d^3r && (17)
\end{aligned}$$

on $a \equiv ij$ i $b \equiv kl$.

3 Bescanvi e-h i distingibilitat

Una cosa que pot sobtar és que hom parle de bescanvi entre partícules discernibles, com ara l'electró i el forat. Una pista per salvar la paradoxa la podem trobar en la pàgina 284 de Bir-Pikus[2] on podem llegir: *to derive this equation we firts construct the effective mass Hamiltonian for the interaction of two electrons, one in a conduction band, the other in a valence band ... the wavefunction must be antisymmetric since electrons obey the Pauli principle.* Desprès d'una demostració complexa, on introdueix algunes aproximacions, troba una no menys complexa fórmula per a $\hat{H}_{ex}$ que en p. 293 re-escriu en segona quantificació en termes de creadors i aniquiladors. Aleshores subtitueix creadors d'electrons per aniquiladors de forats, etc., trobant $\hat{H}_{ex}$ per a electró-forat.

En resum, cal entendre que els forats no tenen existència 'real'. Sols hi ha electrons.[3] Per tant, entre electrons de la banda de conducció i de valència hi ha bescanvi, i que hi ha una relació entre el bescanvi 'real' amb tota la valència excepte el forat vacant i el bescanvi *amb aquest forat vacant.*

Referències

[1] Al. L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D.J. Norris and M. Bawendi 1996 *Phys Rev. B* **54** 4843.

[2] G.L. Bir, G.E. Pikus, Symmetry and Strain-induced Effects in Semiconductors, Wiley, 1974.

[3] Aquesta consideració ja la vam puntualitzar per entendre el formalisme Auger.