

СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

ДУБНА



С 36
Ф-356

2470/2-76

28/II-76

P17 - 9627

В.К.Федянин, Л.В.Якушевич

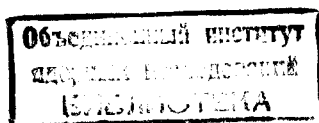
О ДИАГНОАЛИЗАЦИИ
ЭКСИТОННОГО ГАМИЛЬТониАНА

1976

P17 - 9627

В.К.Федянин, Л.В.Якушевич

О ДИАГНОАЛИЗАЦИИ
ЭКСИТОННОГО ГАМИЛЬТОНИАНА



I. Общепринятым подходом (см., например /1,2/) и исследованию синглетных экситонных возбуждений в кристаллах с жестко фиксированными молекулами является исследование модельного гамильтониана

$$\mathcal{H} = \sum_n \Delta_n P_{n\alpha}^+ P_{n\alpha} + \sum_{n,m} \mathcal{M}_{nm}^+ P_{m\beta}^+ P_{n\alpha} + \sum_{n,m} \mathcal{M}_{nm}^- (P_{m\beta}^+ P_{n\alpha}^+ + P_{m\beta} P_{n\alpha}), \quad (1)$$

где $n = \{\vec{n}, \alpha\}$; $m = \{\vec{m}, \beta\}$; \vec{n} и \vec{m} - векторы решетки; α и β - индексы молекул в элементарной ячейке ($\alpha, \beta = 1, 2, \dots, \sigma$); \pm - квантовое число, характеризующее некоторое возбужденное состояние отдельной молекулы; $P_{n\alpha}^+, P_{m\beta}$ - операторы рождения и уничтожения, удовлетворяющие паулевским перестановочным соотношениям

$$[P_{n\alpha}, P_{n\alpha}^+] = 1; [P_{n\alpha}, P_{n\alpha}^+] = [P_{n\alpha}^+, P_{n\alpha}^+] = 0; \quad (2)$$

$$[P_{n\alpha}, P_{m\beta}^+] = [P_{n\alpha}, P_{m\beta}] = [P_{n\alpha}^+, P_{m\beta}^+] = 0 \quad \text{или} \quad n \neq m;$$

Знак штрих у суммы означает, что в сумме нет членов с $n = m$.

Гамильтониан \mathcal{H} в форме (1) получается в итоге ряда преобразований гамильтониана кристалла в жестко фиксированными молекулами, записанного в обычном виде:

$$\mathcal{H} = \sum_n H_n + \frac{1}{2} \sum_{n,m} V_{nm}, \quad (3)$$

где оператор \mathcal{H} определен на пространстве волновых функций

$\Psi(\dots \xi_n \dots)$, зависящих от внутренних переменных ξ_n всех молекул кристалла, H_n - оператор гамильтона отдельной молекулы, расположенной в узле $n = \{\vec{n}, \alpha\}$; V_{nm} - оператор взаимодействия между молекулами, находящимися в узлах n и m . Для

нейтральных молекул в первом приближении оператор V_{nm} определяется диполь-дипольным взаимодействием между молекулами.

$$V_{nm} = \frac{(\vec{d}_n \vec{d}_m) \cdot \vec{r}_{nm} - 3(\vec{d}_n \vec{r}_{nm})(\vec{d}_m \vec{r}_{nm})}{|\vec{r}_{nm}|^5} \quad (4)$$

где \vec{r}_{nm} - радиус-вектор, соединяющий узлы n и m ; \vec{d}_n - оператор дипольного момента n -й молекулы.

При преобразовании гамильтониана (3) к представлению вторичного квантования в качестве некоторой полной ортонормированной системы волновых функций обычно выбирают собственные функции

$\varphi_n^{\pm}(\xi_n)$ операторов отдельных молекул H_n , отвечающие собственным значениям ε_n . Поскольку каждая молекула может находиться только в одном стационарном состоянии, то соответствующие числа заполнения $N_{n\pm}$ равны либо нулю, либо единице и удовлетворяют следующим условиям:

$$\sum_{\pm} N_{n\pm} = 1; \quad \sum_{n,\pm} N_{n\pm} = \mathcal{N}. \quad (5)$$

Последовательное выполнение процедуры перехода к представлению вторичного квантования [3] приводит к гамильтониану

$$\mathcal{H} = \sum_n \sum_{\pm} \varepsilon_n b_{n\pm}^{\dagger} b_{n\pm} + \frac{1}{2} \sum_{n,m} \sum_{\pm,\pm',g,g'} b_{n\pm}^{\dagger} b_{m\pm'}^{\dagger} b_{m\pm} b_{n\pm'} V_{nm} | \pm, \pm' \rangle \langle \pm, \pm' |, \quad (6)$$

в котором операторы рождения и уничтожения $b_{n\pm}^{\dagger}$, $b_{n\pm}$ удовлетворяют паулевским перестановочным соотношениям

$$[b_{n\pm}, b_{n\pm}^{\dagger}] = 1; \quad [b_{n\pm}, b_{n\pm'}] = [b_{n\pm}^{\dagger}, b_{n\pm'}^{\dagger}] = 0;$$

$$[b_{n\pm}, b_{m\pm'}] = [b_{n\pm}, b_{m\pm'}^{\dagger}] = 0 \quad \text{при } n \neq m \text{ или } \pm \neq \pm', \quad (7)$$

а коэффициенты $\langle \pm, \pm' | V_{nm} | \pm, \pm' \rangle$ определяются соотношением

$$\langle \pm, \pm' | V_{nm} | \pm, \pm' \rangle = \int \varphi_n^{*\pm}(\xi_n) \varphi_m^{*\pm'}(\xi_m) V_{nm} \varphi_n^{\pm}(\xi_n) \varphi_m^{\pm'}(\xi_m) d\xi_n d\xi_m. \quad (8)$$

Дальнейшее преобразование гамильтониана (6) к виду (I) основывается на двух предположениях. Во-первых, поскольку в молекулярных кристаллах первые синглетные возбуждения зачастую не имеют близких значений энергий, то в первом приближении можно ограничиться в сумме по (\pm, \pm', g, g') в (6) учетом только основного (0) и первого возбужденного состояния (1). Далее при малой концентрации возбужденных молекул взаимодействием между возбужденными молекулами, которое характеризуется матричными элементами $\langle \pm, \pm' | V_{nm} | \pm, \pm' \rangle$, можно пренебречь.

С учетом этих предположений гамильтониан (6) преобразуется к виду

$$\mathcal{H} = \sum_n \Delta_{\pm} b_{n\pm}^{\dagger} b_{n\pm} + \sum_{n,m} \mathcal{M}_{nm}^{\pm} b_{n0}^{\dagger} b_{m\pm}^{\dagger} b_{m0} b_{n\pm} + \frac{1}{2} \sum_{n,m} \mathcal{U}_{nm}^{\pm} (b_{n0}^{\dagger} b_{m0}^{\dagger} b_{m\pm} b_{n\pm} + b_{n\pm}^{\dagger} b_{m\pm}^{\dagger} b_{m0} b_{n0}), \quad (9)$$

где $\Delta_{\pm} = \varepsilon_{\pm} - \varepsilon_0 + \mathcal{D}_{\pm}$; $\mathcal{D}_{\pm} = \sum_n \{ \langle 0, \pm | V_{nm} | 0, \pm \rangle - \langle 0, 0 | V_{nm} | 0, 0 \rangle \}$;

$$\mathcal{M}_{nm}^{\pm} = \langle 0, \pm | V_{nm} | 1, 0 \rangle; \quad \mathcal{U}_{nm}^{\pm} = \langle 0, 0 | V_{nm} | \pm, \pm \rangle = \langle \pm, \pm | V_{nm} | 0, 0 \rangle.$$

Выполняя в (9) переход от операторов $b_{n\pm}^{\dagger}$, $b_{n\pm}$ к новым операторам $P_{n\pm}^{\dagger}$, $P_{n\pm}$

$$P_{n\pm}^{\dagger} = b_{n\pm}^{\dagger} b_{n0}; \quad P_{n\pm} = b_{n0} b_{n\pm}; \quad (10)$$

которые, как легко проверить, удовлетворяют паулевским перестановочным соотношениям (2), мы приходим к гамильтониану (I).

2. Обычно (см /1,2/) последний член гамильтониана (I) отбрасывается (приближение Гайтлера-Лондона), что в принципе и не корректно, и не обязательно. Действительно, хотя последний член мал (на 1-2 порядка меньше первого слагаемого), однако он сравним по порядку величины со вторым. Таким образом, нет оснований отбрасывать последнее слагаемое, сохраняя второе, как это делается в приближении Гайтлера-Лондона. Заметим, что предложенная в /1/ приближенная процедура замены операторов Паули $P_{n\uparrow}, P_{n\downarrow}$ операторами Бозе $B_{n\uparrow}^+, B_{n\downarrow}^+$

$$P_{n\uparrow}^+ \approx B_{n\uparrow}^+, \quad P_{n\downarrow} \approx B_{n\downarrow}; \quad (II)$$

хотя и позволяет далее диагонализировать полный гамильтониан (I), вносит существенную неконтролируемую ошибку. Такая замена некорректна, и, как показано в /4/ на примере одномерной цепочки с взаимодействием ближайших соседей, экситонные синглетные возбуждения на самом деле строго описываются не бозевской, а фермиевской статистикой. Уместно подчеркнуть, что исследование одномерного случая с модельным гамильтонианом (I) интересно, во-первых по той причине, как будет показано ниже, что здесь удается диагонализировать (I), не привлекая каких-либо дополнительных предположений. Способ решения существенно опирается на установленные в /4/ точные соотношения, связывающие в одномерном случае операторы Паули P_n, P_n^* с операторами Ферми a_n^+, a_n :

$$a_n = P_n \epsilon_n; \quad a_n^+ = P_n^+ \epsilon_n; \quad (I2)$$

^{x/} Здесь и далее везде индекс \uparrow опущен.

где оператор ϵ_n определен следующим образом:

$$\epsilon_n | \dots N_n \dots \rangle = \left\{ \prod_{i=1}^{n-1} (-1)^{N_i} \right\} | \dots N_n \dots \rangle. \quad (I3)$$

Легко убедиться в том, что оператор ϵ_n коммутирует с операторами P_m^+, P_m , если $m \geq n$, и антикоммутирует с операторами P_m^+, P_m , если $m < n$. Соотношения (I2), (I3) были использованы в /4/ для решения одномерной задачи в приближении Гайтлера-Лондона. Однако, как будет показано ниже, они позволяют точно решить полную задачу об экситонных синглетных возбуждениях в одномерном кристалле с взаимодействием ближайших соседей.

3. Модельный гамильтониан (I) в случае экситонной цепочки с взаимодействием ближайших соседей может быть переписан в виде

$$\mathcal{H} = \sum_{n=1}^N \Delta \cdot P_n^+ P_n + \sum_{n=1}^{N-1} \mathcal{M} (P_n^+ P_{n+1} + P_{n+1}^+ P_n) + \sum_{n=1}^{N-1} \mathcal{M}' (P_n^+ P_{n+1}^+ + P_n P_{n+1}), \quad (I4)$$

где $\mathcal{M} = \mathcal{M}_{n,n}, n = \mathcal{M}_{n,n+1}$; $\mathcal{M}' = \mathcal{M}'_{n+1,n} = \mathcal{M}'_{n,n+1}$; P_n^+, P_n — операторы рождения и уничтожения. Первые два члена гамильтониана (I4) отвечают приближению Гайтлера-Лондона, третий — дополнительный член, учитываемый нами, может интерпретироваться, как косвенное взаимодействие при переходе соседних молекул в возбужденное состояние (см. (9)).

Заменой (I2), (I3) гамильтониан (I4) преобразовывается к виду

$$\mathcal{H} = \sum_{n=1}^N \Delta \cdot a_n^+ a_n + \sum_{n=1}^{N-1} \mathcal{M} (a_n^+ a_{n+1} + a_{n+1}^+ a_n) + \sum_{n=1}^{N-1} \mathcal{M}' (a_n^+ a_{n+1}^+ - a_n a_{n+1}), \quad (I5)$$

где a_n^+, a_n — операторы рождения и уничтожения, удовлетворяющие фермиевским перестановочным соотношениям

$$[a_n, a_{n'}^+] = \delta_{nn'}, \quad [a_n, a_n] = [a_n^+, a_n^+] = 0. \quad (I6)$$

Модель (I5), (I6) может быть точно решена либо методом канонического u - v -преобразования Боголюбова /3/, либо методом двух-временных температурных функций Грина /5/. В первом случае гамильтониан диагонализуется с помощью унитарного преобразования: $(a_n \rightarrow \alpha_k; a_n^+ \rightarrow \alpha_k^+)$

$$a_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k \{ u_k \alpha_k + v_k^* \alpha_{-k}^+ \} e^{ikn}; \quad (I7)$$

$$a_n^+ = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k \{ u_k^* \alpha_k^+ + v_k \alpha_{-k} \} e^{-ikn};$$

где

$$u_k = u_k^* = u_{-k}; \quad u_k^2 = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \frac{\Delta + 2M \cos k}{\sqrt{(\Delta + 2M \cos k)^2 + (2M' \sin k)^2}} \right\};$$

$$v_k = -v_k^* = -v_{-k}; \quad v_k^2 = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{\Delta + 2M \cos k}{\sqrt{(\Delta + 2M \cos k)^2 + (2M' \sin k)^2}} \right\};$$

k - волновой вектор, лежащий в первой зоне Бриллюэна. Мы приведем здесь решение задачи (I5), (I6) вторым методом - методом функций Грина. В соответствии с видом уравнений движения для операторов a_n^+, a_n

$$i \frac{da_n}{dt} = \Delta a_n + M a_{n+1} + M a_{n-1} + M' a_{n+1}^+ - M' a_{n-1}^+; \quad (I8)$$

$$i \frac{da_n^+}{dt} = -\Delta a_n^+ - M a_{n+1}^+ - M a_{n-1}^+ - M' a_{n+1} + M' a_{n-1};$$

введем четыре функции Грина:

$$G_{n'-n}^1(t-t') = \langle a_n(t) / a_{n'}(t') \rangle = \int_0^t G_{n'-n}^1(E) e^{-iE(t-t')} dE;$$

$$G_{n'-n}^2(t-t') = \langle a_n(t) / a_{n'}^+(t') \rangle = \int_0^t G_{n'-n}^2(E) e^{-iE(t-t')} dE;$$

$$G_{n'-n}^3(t-t') = \langle a_n^+(t) / a_{n'}(t') \rangle = \int_0^t G_{n'-n}^3(E) e^{-iE(t-t')} dE; \quad (I9)$$

$$G_{n'-n}^4(t-t') = \langle a_n^+(t) / a_{n'}^+(t') \rangle = \int_0^t G_{n'-n}^4(E) e^{-iE(t-t')} dE.$$

Система четырех уравнений для функций Грина (I9) в E -представлении, получающаяся стандартным способом, оказывается замкнутой:

$$(E-\Delta) \langle a_n^+ / a_{n'}^+ \rangle_E = \frac{i\delta(u'-u'')}{2\eta} + M \langle a_{n+1}^+ / a_{n'}^+ \rangle_E + M' \langle a_{n-1}^+ / a_{n'}^+ \rangle_E + M' \langle a_{n+1}^+ / a_{n'}^+ \rangle_E - M' \langle a_{n-1}^+ / a_{n'}^+ \rangle_E;$$

$$(E-\Delta) \langle a_n^+ / a_{n'} \rangle_E = M \langle a_{n+1}^+ / a_{n'} \rangle_E + M' \langle a_{n-1}^+ / a_{n'} \rangle_E + M' \langle a_{n+1}^+ / a_{n'} \rangle_E - M' \langle a_{n-1}^+ / a_{n'} \rangle_E; \quad (20)$$

$$(E+\Delta) \langle a_n^+ / a_{n'}^+ \rangle_E = -M \langle a_{n+1}^+ / a_{n'}^+ \rangle_E - M' \langle a_{n-1}^+ / a_{n'}^+ \rangle_E - M' \langle a_{n+1}^+ / a_{n'}^+ \rangle_E + M' \langle a_{n-1}^+ / a_{n'}^+ \rangle_E;$$

$$(E+\Delta) \langle a_n^+ / a_{n'} \rangle_E = \frac{i\delta(u'-u'')}{2\eta} - M \langle a_{n+1}^+ / a_{n'} \rangle_E - M' \langle a_{n-1}^+ / a_{n'} \rangle_E - M' \langle a_{n+1}^+ / a_{n'} \rangle_E + M' \langle a_{n-1}^+ / a_{n'} \rangle_E.$$

Переходя в уравнениях (20) к фурье-образам функций Грина

$$G_{u'-u''}^i(E) = \frac{1}{N} \sum_k G_k^i(E) e^{ik(u'-u'')}, \quad i=1,2,3,4;$$

и учитывая, что $\delta(u'-u'') = \frac{1}{N} \sum_k e^{ik(n'-n'')}$, преобразуем систему уравнений (20) к простому виду

$$(E-\Delta) G_k^1(E) = \frac{i}{2\eta} + 2M \cos k \cdot G_k^1(E) + 2iM' \sin k \cdot G_k^2(E);$$

$$(E-\Delta) G_k^2(E) = 2M \cos k \cdot G_k^2(E) + 2iM' \sin k \cdot G_k^4(E);$$

$$(E+\Delta) G_k^3(E) = -2M \cos k \cdot G_k^3(E) - 2iM' \sin k \cdot G_k^1(E);$$

$$(E+\Delta) G_k^4(E) = \frac{i}{2\eta} - 2M \cos k \cdot G_k^4(E) - 2iM' \sin k \cdot G_k^2(E). \quad (21)$$

Система уравнений (21) относительно фурье-компонент функций Грина легко разрешается:

$$\begin{aligned} G_{\kappa}^{11}(E) &= \frac{i}{2\eta} \frac{E + \Delta + 2M \cos \kappa}{E^2 - (\Delta + 2M \cos \kappa)^2 - (2M' \sin \kappa)^2}, \\ G_{\kappa}^{12}(E) &= -\frac{i}{\eta} \frac{M' \sin \kappa}{E^2 - (\Delta + 2M \cos \kappa)^2 - (2M' \sin \kappa)^2}, \\ G_{\kappa}^{21}(E) &= \frac{i}{\eta} \frac{M' \sin \kappa}{E^2 - (\Delta + 2M \cos \kappa)^2 - (2M' \sin \kappa)^2}, \\ G_{\kappa}^{22}(E) &= \frac{i}{2\eta} \frac{E - \Delta - 2M \cos \kappa}{E^2 - (\Delta + 2M \cos \kappa)^2 - (2M' \sin \kappa)^2}. \end{aligned} \quad (22)$$

Полюса функций Грина (22) дают для спектра элементарных возбуждений экситонной цепочки выражение

$$\delta(\kappa) = \sqrt{(\Delta + 2M \cos \kappa)^2 + (2M' \sin \kappa)^2}. \quad (23)$$

В случае $M' \approx 0$, отвечающему приближению Гайтлера-Лондона, формула (23) приводит к известному результату [1,2]:

$$\delta(\kappa) = \Delta + 2M \cos \kappa. \quad (24)$$

Из сравнения (23) и (24) видно, что учет косвенного взаимодействия, характеризующегося величиной M' (последний член гамильтониана (14)) приводит к дополнительной зависимости расщепления энергетического термина в экситонную зону от величины M' .

Воспользовавшись выражением (23), можно вычислить, например, групповую скорость перемещения экситонного возбуждения вдоль цепочки

$$v = \frac{\partial \delta(\kappa)}{\partial \kappa} = 2 \sin \kappa \frac{2(M' \sin \kappa) \cos \kappa - \Delta M}{\sqrt{(\Delta + 2M \cos \kappa)^2 + (2M' \sin \kappa)^2}}; \quad (\kappa = 1) \quad (25)$$

и время передачи экситонного возбуждения с одной молекулы на другую

$$\tau = \frac{a}{v} = \frac{\sqrt{(\Delta + 2M \cos \kappa)^2 + (2M' \sin \kappa)^2}}{2 \sin \kappa [2(M' \sin \kappa) \cos \kappa - \Delta M]}; \quad (26)$$

где a — постоянная решетки, ($a=1$).

Введем обозначения: $\omega_{\kappa} = \delta(\kappa)$; $\omega'_{\kappa} = 2M' \sin \kappa$; $T_{\kappa} = \Delta + 2M \cos \kappa$; и представим функцию Грина $G_{\kappa}^{11}(E)$ в виде

$$G_{\kappa}^{11}(E) = \frac{i}{4\eta} \left\{ \left(1 + \frac{T_{\kappa}}{\omega_{\kappa}}\right) \frac{1}{E - \omega_{\kappa}} + \left(1 - \frac{T_{\kappa}}{\omega_{\kappa}}\right) \frac{1}{E + \omega_{\kappa}} \right\}. \quad (27)$$

Тогда из известного соотношения, связывающего функции Грина с соответствующими спектральными интенсивностями, можно получить выражение для спектральной интенсивности $\nu_{\kappa}^{11}(\omega)$:

$$\nu_{\kappa}^{11}(\omega) = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{T_{\kappa}}{\omega_{\kappa}}\right) \frac{\delta(\omega - \omega_{\kappa})}{1 + e^{-\frac{\omega_{\kappa}}{2\theta}}} + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{T_{\kappa}}{\omega_{\kappa}}\right) \frac{\delta(\omega + \omega_{\kappa})}{1 + e^{-\frac{\omega_{\kappa}}{2\theta}}}, \quad (28)$$

что дает для плотности среднего значения заполнения состояния в узле n формулу

$$\langle a_n^{\dagger} a_n \rangle = \langle \rho_n^{\dagger} \rho_n \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\kappa} \nu_{\kappa}^{11}(\omega) = \frac{1}{2N} \sum_{\kappa} \left(1 - \frac{T_{\kappa}}{\omega_{\kappa}}\right) \frac{1}{1 + e^{-\frac{\omega_{\kappa}}{2\theta}}}. \quad (29)$$

Аналогичным способом вычисляются и другие корреляционные функции

$$\langle a_n^+ a_{n+1} + a_{n+1}^+ a_n \rangle = \frac{1}{N} \sum_k \left(1 - \frac{\gamma_k}{\omega_k} \frac{1}{2\theta} \frac{\omega_k}{2\theta} \right) \cos kR, \quad (30)$$

$$\langle a_n^+ a_{n+1}^+ - a_n a_{n+1} \rangle = \frac{1}{N} \sum_k \left(\frac{\gamma_k}{\omega_k} \frac{1}{2\theta} \frac{\omega_k}{2\theta} \right) \sin kR.$$

Таким образом, мы показали, что для случая жестко фиксированных молекул задача об экситонных синглетных возбуждениях в одномерном кристалле с взаимодействием ближайших соседей решается точно.

Нам приятно поблагодарить В.М. Аграновича, А.С. Давыдова и участников У совещания по статистической физике в Львове (май 1975 г.) за активное обсуждение и ценные замечания.

Литература

1. В.М. Агранович. "Теория экситонов", М., Наука, 1968.
2. А.С. Давыдов. "Теория молекулярных экситонов", М., Наука, 1968.
3. Н.Н. Боголюбов. Лекции по квантовой статистике, Киев, 1947.
4. D. V. Chesnut, L. Suna, J. Chem. Phys., **39**, 146 (1963).
5. Н.Н. Боголюбов, С.В. Тябликов. ДАН СССР, **126**, 53 (1959).

Рукопись поступила в издательский отдел
22 марта 1976 года.