

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА



ф-356

2469 / 276

28 / 11-76

P17 - 9628

В.К.Федянин, Л.В.Якушевич

К ВОПРОСУ
ОБ ЭКСИТОН-ФОНОННОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ
В ОДНОМЕРНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ
КРИСТАЛЛАХ. 1.

(Линейное приближение)

1976

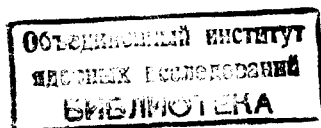
P17 - 9628

В.К.Федянин, Л.В.Якушевич

К ВОПРОСУ
ОБ ЭКСИТОН-ФОНОННОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ
В ОДНОМЕРНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ
КРИСТАЛЛАХ. 1.

(Линейное приближение)

Направлено в ТМФ



В работе /1/ мы рассмотрели некоторые свойства одномерной экситонной цепочки, полагая, что молекулы жестко фиксированы в узлах кристаллической решетки. В более общем случае необходимо учесть тепловое движение молекул. Естественно ожидать, что наличие экситонных возбуждений должно оказать влияние на динамические свойства кристаллической решетки, и, наоборот, учет колебаний решетки приведет к изменениям в экситонной подсистеме.

В наиболее простом виде экситон-фононное взаимодействие можно учесть, если предположить, что коэффициенты экситонной подсистемы зависят от мгновенных значений координат молекул.* Тогда для замкнутой молекулярной цепочки с взаимодействием ближайших соседей соответствующий гамильтониан может быть записан в виде:

$$H = \sum_{n=1}^N \frac{p_n^2}{2m} + \sum_{n=1}^N \varphi(R_{n+1} - R_n) + \sum_{n=1}^N \varepsilon a_n^+ a_n + \sum_{n=1}^N \mathcal{V}(R_{n+1} - R_n) (a_n^+ a_n + a_{n+1}^+ a_{n+1}) + \sum_{n=1}^N \mathcal{U}(R_{n+1} - R_n) (a_n^+ a_{n+1} + a_{n+1}^+ a_n) + \sum_{n=1}^N \mathcal{M}'(R_{n+1} - R_n) (a_n^+ a_n^+ - a_n a_{n+1}).$$

Первые два слагаемых в (I) описывают одномерную решетку (в отсутствии экситонов) с потенциальной энергией в виде суммы парных потенциалов; остальные слагаемые - экситонную подсистему; m, R_n, p_n - соответственно, масса, операторы координаты и импульса n -й молекулы; a_n^+, a_n - ферми-операторы рождения и уничтожения; потенциалы $\varphi(R_{n+1} - R_n)$ и коэффициенты $\mathcal{V}(R_{n+1} - R_n)$, $\mathcal{M}(R_{n+1} - R_n)$, $\mathcal{M}'(R_{n+1} - R_n)$ полагаются функциями мгновенных значений разностей координат.

* Мы ограничились здесь рассмотрением только поступательных степеней молекул.

Ниже мы рассмотрим более простую модель, ограничиваясь гармоническим приближением для фононной подсистемы и линейным приближением в разложении по смещениям молекул для коэффициентов экситонной подсистемы:

$$H_0 = \sum_{n=1}^N \frac{P_n^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N m\omega_0^2 (x_{n+1} - x_n)^2 + \sum_{n=1}^N \epsilon a_n^+ a_n + \sum_{n=1}^N \mathcal{R}(1 + \eta \frac{x_{n+1} - x_n}{a}) (a_n^+ a_{n+1} + a_{n+1}^+ a_n) + \sum_{n=1}^N \mathcal{M}(1 + \xi \frac{x_{n+1} - x_n}{a}) (a_n^+ a_{n+1} + a_{n+1}^+ a_n) \quad (2)$$

где a - постоянная решетки; $\mathcal{R}(a) = \mathcal{R}$; $\mathcal{M}(a) = \mathcal{M}$; $\mathcal{M}'(a) = \mathcal{M}'$;

$$\omega_0^2 = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial^2 \mathcal{H}(R_{n+1} - R_n)}{\partial (R_{n+1} - R_n)^2} \right); \quad \mathcal{R} = \left(\frac{\partial \mathcal{H}(R_{n+1} - R_n)}{\partial (R_{n+1} - R_n)} \right); \quad \xi = \left(\frac{\partial \mathcal{M}(R_{n+1} - R_n)}{\partial (R_{n+1} - R_n)} \right); \quad \mathcal{M}' = \left(\frac{\partial \mathcal{M}'(R_{n+1} - R_n)}{\partial (R_{n+1} - R_n)} \right).$$

$R_{n+1} - R_n = a; \quad R_{n+1} - R_n = a; \quad R_{n+1} - R_n = a; \quad R_{n+1} - R_n = a.$

С помощью канонического преобразования, аналогичного преобразованию, предложенному Маттисом и Шульцем /2/ при исследовании стрикционных явлений в магнетиках, гамильтониан (2) может быть приведен к сумме двух взаимодействующих подсистем: фононной и экситонной. Для этого желательно устранить перекрестные члены, связывающие смещения молекул с экситонными операторами. Последнее можно выполнить, сдвинув начало отсчета движения каждой молекулы на величину:

$$x_n \rightarrow x_n + \mathcal{A}_n = x'_n, \quad \text{где} \quad (3-a)$$

$$\mathcal{A}_n = \frac{1}{m\omega_0^2 a} \left[\sum_{v=1}^{n-1} \left[\mathcal{R}\eta (a_v^+ a_v + a_{v+1}^+ a_{v+1}) + \mathcal{M}\xi (a_v^+ a_{v+1} + a_{v+1}^+ a_v) + \mathcal{M}'\xi (a_v^+ a_{v+1} - a_v a_{v+1}^+) \right] \right] \quad (3-b)$$

Унитарное преобразование, выполняющее такой сдвиг, имеет вид:

$$e^{-\frac{i}{\hbar} \sum_n P_n \mathcal{A}_n} \quad (4)$$

Так как все операторы в (2), за исключением координат x_n , коммутируют с (4), то единственным результатом унитарного преобразования гамильтониана (2):

$$H_0 \rightarrow e^{-\frac{i}{\hbar} \sum_n P_n \mathcal{A}_n} H_0 e^{\frac{i}{\hbar} \sum_n P_n \mathcal{A}_n}$$

является простой сдвиг (3). Выбор \mathcal{A}_n в виде (3-б) обеспечивает исчезновение перекрестных членов, и результирующий гамильтониан приобретает вид:

$$H_0 = \underbrace{\sum_{n=1}^N \frac{P_n^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N m\omega_0^2 (x'_{n+1} - x'_n)^2}_{H_{ph}} + \underbrace{\sum_{n=1}^N \delta^- a_n^+ a_n + \sum_{n=1}^N \mathcal{M} (a_n^+ a_{n+1} + a_{n+1}^+ a_n) + \sum_{n=1}^N \mathcal{M}' (a_n^+ a_{n+1} - a_n a_{n+1}^+) + \sum_{n=1}^N \mathcal{H} N_n N_{n+1} + Const.}_{Hex} \quad (5)$$

$$\text{где } N_n = a_n^+ a_n; \quad \delta^- = \epsilon + \mathcal{M}' \mathcal{R}; \quad \mathcal{R} = \mathcal{R} - \frac{1}{m\omega_0^2 a^2} (\mathcal{R}^2 \eta^2 + \mathcal{M}^2 \xi^2 - \mathcal{M}'^2 \xi^2);$$

$$\mathcal{M} = \mathcal{M} (1 - \eta \xi \frac{\mathcal{R}}{m\omega_0^2 a^2}); \quad \mathcal{M}' = \mathcal{M}' (1 - \eta \xi \frac{\mathcal{R}}{m\omega_0^2 a^2}); \quad \mathcal{H} = -\frac{1}{m\omega_0^2 a^2} (\mathcal{R}^2 \eta^2 - \mathcal{M}^2 \xi^2 + \mathcal{M}'^2 \xi^2).$$

Таким образом, в результате преобразования сдвига гамильтониан H_0 распался на две независимые подсистемы: фононную (H_{ph}) и экситонную (Hex). Первая описывает гармонические колебания молекул с той же частотой ω_0 , но около новых положений равновесия, сдвинутых относительно старых на величину;

$$\langle \mathcal{A}_n \rangle = \frac{1}{m\omega_0^2 a} \sum_{v=1}^{n-1} \left\{ \mathcal{R}\eta \langle a_v^+ a_v \rangle_{ex} + \mathcal{M}\xi \langle a_v^+ a_{v+1} + a_{v+1}^+ a_v \rangle_{ex} + \mathcal{M}'\xi \langle a_v^+ a_{v+1} - a_v a_{v+1}^+ \rangle_{ex} \right\} \quad (6)$$

где $\langle \dots \rangle_{ex} = \text{Sp} \{ \rho e^{-\frac{Hex}{\theta}} \} / \text{Sp} e^{-\frac{Hex}{\theta}}$. Гамильтониан второй подсистемы описывает экситонные возбужде-

ния. N_{ex} отличается от гамильтониана модели жестко фиксированных молекул /1/, во-первых, коэффициентами, перенормированными эффектами экситон-фононного взаимодействия, во-вторых, более сложной структурой из-за наличия дополнительного члена: $\sum_n \lambda N_n N_{n+1}$, описывающего взаимодействия между экситонными возбуждениями соседних молекул. Появление этого члена целиком связано с учетом экситон-фононного взаимодействия.

В хартри-фоковском приближении $N_n N_{n+1} \approx \bar{n} N_n$; ($\bar{n} = \langle N_n \rangle$) гамильтониан экситонной подсистемы преобразуется к виду, эквивалентному гамильтониану модели жестко фиксированных молекул с соответствующим образом перенормированными коэффициентами:

$$H_{ex}^{x-\Phi} = \sum_{n=1}^N (\tilde{\delta} + \tilde{\lambda} \bar{n} \lambda) a_n^+ a_n + \sum_{n=1}^N \tilde{\mu} (a_n^+ a_{n+1} + a_{n+1}^+ a_n) + \sum_{n=1}^N \tilde{\nu} (a_n^+ a_{n+1}^+ - a_n a_{n+1}). \quad (7)$$

Важным следствием взаимодействия экситонной и фононной подсистем является изменение средних равновесных расстояний между молекулами цепочки:

$$\Delta R = \langle R_{n+1} - R_n \rangle = a - \langle \tilde{r}_{n+1} - \tilde{r}_n \rangle = a - \frac{1}{m\omega_c^2 a} \{ \tilde{\lambda} \tilde{\nu} \langle a_n^+ a_n \rangle_{ex} + \mu \xi \langle a_n^+ a_{n+1} + a_{n+1}^+ a_n \rangle_{ex} + \tilde{\mu} \tilde{\lambda} \langle a_n^+ a_{n+1}^+ - a_n a_{n+1} \rangle_{ex} \}. \quad (8)$$

В частности, в приближении Хартри-Фока величина ΔR равна:

$$\Delta R^{x-\Phi} = a - \frac{1}{\lambda m \omega_c^2} \sum_k \left\{ (\tilde{\lambda} \tilde{\nu} + \mu \xi \cos k) \left[1 - \frac{\tilde{r}_k}{\tilde{\epsilon}_k} \left(\frac{\partial \tilde{\epsilon}_k}{\partial \sigma} \right) \right] + \tilde{\mu} \tilde{\lambda} \sin k \frac{\tilde{r}_k}{\tilde{\epsilon}_k} \left(\frac{\partial \tilde{\epsilon}_k}{\partial \sigma} \right) \right\}, \quad (9)$$

где $\tilde{r}_k = \tilde{\delta} + \tilde{\lambda} \tilde{\mu} \cos k + \tilde{\nu} \bar{n}$; $\tilde{\mu} \tilde{\lambda} = 2 \tilde{\mu} \tilde{\lambda} \sin k$; $\tilde{\epsilon}_k = \sqrt{\tilde{r}_k^2 + \tilde{\nu}^2}$; \bar{n} - определяется уравнением:

$$\bar{n} = \frac{1}{\lambda N} \sum_k \left\{ 1 - \frac{\tilde{r}_k}{\tilde{\epsilon}_k} \left(\frac{\partial \tilde{\epsilon}_k}{\partial \sigma} \right) \right\}.$$

В работе /3/ Давыдов и Кислуха, используя оригинальную методику, вычислили величину ΔR для случая $\mu' = 0$, $\xi = \tilde{\lambda} = 0$. Мы получили качественное согласие с результатами этой работы: уменьшение равновесных расстояний между молекулами в цепочке вследствие влияния экситонной подсистемы:

$$\Delta R - a = - \frac{\tilde{\lambda} \tilde{\nu} \bar{n} \lambda}{m \omega_c^2 a^2} < 0. \quad (10)$$

Естественно ожидать, что изменение динамических характеристик фононной подсистемы из-за влияния экситонной подсистемы должно зависеть от концентрации экситонов в кристалле. Поэтому нам представляется, что метод, изложенный здесь, обладает некоторым преимуществом в сравнении с методикой /3/, поскольку он позволяет получить в явном виде зависимость динамических характеристик системы, в частности, равновесных расстояний от концентрации экситонных возбуждений в кристалле.

В рамках рассматриваемой модели влияние фононной подсистемы на экситонную проявляется в изменении спектра экситонных возбуждений. Так, в приближении Хартри-Фока экситонный спектр имеет следующий вид:

$$\tilde{\epsilon}^{x-\Phi}(k) = \sqrt{(\tilde{\delta} + \tilde{\lambda} \tilde{\mu} \cos k + \tilde{\nu} \bar{n})^2 + (\tilde{\lambda} \tilde{\mu} \sin k)^2}. \quad (11)$$

Этот результат также находится в качественном согласии с результатами, полученными Давыдовым и Кислухой, где $\tilde{\epsilon}(k)$ вычислен для случая $\mu' = 0$, $\xi = \tilde{\lambda} = 0$. В частности, для значений k в окрестности точки $k = 0$ экситонный спектр равен:

$$\tilde{\epsilon}^{x-\Phi}(k) \approx \tilde{\epsilon}^{x-\Phi}(0) + \lambda \tilde{\mu} k^2, \quad \text{где}$$

$$\varepsilon^{\kappa=0}(0) = \varepsilon(0) - (\lambda\bar{n} + 1) \frac{\hbar^2 \sigma^2}{4m\omega_s^2 a^2}; \quad \varepsilon(0) - \text{значение энергии экситонных}$$

возбуждений в точке $\kappa=0$, вычисленное для модели жестко фиксированных молекул. Как и в работе /3/, учет колебаний приводит к сдвигу значения энергии экситонных возбуждений при $\kappa = 0$ ($\varepsilon^{\kappa=0}(0) < \varepsilon(0)$) и к квадратичной зависимости спектра от волнового вектора κ в окрестности точки $\kappa=0$.

интересной особенностью рассматриваемой модели является возникновение взаимодействия между экситонами, обусловленное наличием фоновой подсистемы. Для случая $\lambda \gg \bar{n}$ это взаимодействие характеризуется величиной:

$$\lambda' = - \frac{1}{m\omega_s^2 a^2} \hbar^2 \sigma^2 < 0,$$

что отвечает притяжению между экситонами.

Необходимо отметить, что ограничение гармоническим приближением в разложении по смещениям для фоновой подсистемы и линейным приближением для экситонной подсистемы оправдано лишь для области невысоких температур. Для описания экситон-фононных взаимодействий при более высоких температурах необходимо учесть ангармонические члены в разложении по смещениям для фоновой подсистемы и гармонические слагаемые для экситонной подсистемы.

Литература

1. В.К.Федянин, Л.В.Якушевич, ОИЯИ, Дубна, P-17-02241975.
2. D.C.Mattis, T.D.Schultz. Phys.Rev., 129, 175 (1963).
3. A.G.Davydov, N.J.Kisliukha. Phys.Stat.Sol.(b), 59, 465, 1973.

Рукопись поступила в издательский отдел
22 марта 1976 года.