

СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА



9896

ЭКЗ. ЧИТ. ЗАЛА

P17 - 9896

В.К.Федянин, Л.В.Якушевич

СПЕКТР ЭКСИТОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ
В ОДНОМЕРНОЙ ЦЕПОЧКЕ
ДЛЯ ПОЛНОСТЬЮ
ОРИЕНТАЦИОННО-УПОРЯДОЧЕННЫХ МОЛЕКУЛ

1976

P17 - 9896

В.К.Федянин, Л.В.Якушевич

СПЕКТР ЭКСИТОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ
В ОДНОМЕРНОЙ ЦЕПОЧКЕ
ДЛЯ ПОЛНОСТЬЮ
ОРИЕНТАЦИОННО-УПОРЯДОЧЕННЫХ МОЛЕКУЛ

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
БИБЛИОТЕКА

Федянин В.К., Якушевич Л.В.

P17 - 9896

Спектр экситонных возбуждений в одномерной цепочке для полностью ориентационно-упорядоченных молекул

На базе полного экситонного гамильтониана для одномерной системы рассчитано давидовское расщепление в случае ориентационно-упорядоченных молекул (две молекулы на ячейку).

Работа выполнена в Лаборатории теоретической физики ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований

Дубна 1976

Fedyanin V.K., Yakushevich L.V.

P17 - 9896

The Spectrum of Excitons in a One-Dimensional Chain with Fully Orientationally-Ordered Molecules

Starting from the general exciton-type Hamiltonian, the Davydov splitting is calculated for the one-dimensional system with two orientationally-ordered molecules in the elementary cell.

The investigation has been performed at the Laboratory of Theoretical Physics, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research

Dubna 1976

В работе /1/, ограничившись случаем одной молекулы в ячейке ($\nu=1$), мы получили точное решение задачи об экситонных возбуждениях малых концентраций в одномерном кристалле.

Представляет интерес рассмотреть более общий случай: две и более молекул в ячейке ($\nu \geq 2$). Если в первом случае, рассчитав спектр, мы получили сдвиг уровня энергии возбуждения цепочки относительно соответствующего уровня энергии возбуждения свободной молекулы и расщепление энергетического термина в экситонную зону, то во втором случае следует ожидать появления ν экситонных зон, отвечающих одному невырожденному энергетическому терму свободной молекулы (так называемое давидовское расщепление).

Для простоты рассмотрим случай двух молекул в ячейке кристаллической цепочки, отличающихся только ориентацией. Соответствующий гамильтониан получим, как обычно, из более общего гамильтониана \mathcal{H} , описывающего экситонные возбуждения в произвольных молекулярных кристаллических системах с жестко фиксированными молекулами /2,3/

$$\mathcal{H} = \sum_{n,f} \varepsilon_f v_{n,f}^+ v_{n,f} + \frac{1}{2} \sum_{n,m} \sum_{f,f'} v_{n,f}^+ v_{m,f'}^+ v_{m,f} v_{n,f'} \langle f'g' | V_{nm} | fg \rangle, \quad (I)$$

где $n = \{\vec{n}, \alpha\}$; $m = \{\vec{m}, \beta\}$; \vec{n} и \vec{m} - векторы решетки; α и β - координаты молекул в элементарной ячейке ($\alpha, \beta = 1, 2, \dots, \nu$); f - квантовое число, характеризующее состояние отдельной молекулы, штрих у знака суммы означает отсутствие слагаемых с $n=m$; ε_f - энергия, отвечающая

f -му возбужденному состоянию; $\langle f'g' | V_{nm} | fg \rangle$ - матричные элементы оператора взаимодействия молекулы в узлах n и m ; $v_{n,f}^+$,

$\hat{v}_{n\pm}$ - паули-операторы рождения и уничтожения. Для двух-уровневой системы $(0, \pm)$ в случае малых концентраций экситонов гамильтониан (1) преобразуется к виду:

$$\mathcal{H} = \sum_n \Delta_f P_{n\pm}^{\dagger} P_{n\pm} + \sum_{n,m} M_{nm}^{\dagger} P_{n\pm}^{\dagger} P_{m\pm} + \frac{1}{2} \sum_{n,m} M'_{nm} (P_{n\pm}^{\dagger} P_{m\pm}^{\dagger} + P_{n\pm} P_{m\pm}), \quad (2)$$

где $\Delta_f = \xi_f - \varepsilon_0 + \mathcal{R}_f$; $\mathcal{R}_f = \sum_n [\langle 0f | V_{nm} | 0 \rangle - \langle 00 | V_{nm} | 00 \rangle]$;

$$M_{nm}^{\dagger} = \langle 0f | V_{nm} | \pm 0 \rangle; \quad M'_{nm} = \langle 00 | V_{nm} | \pm \pm \rangle - \langle \pm \pm | V_{nm} | 00 \rangle;$$

операторы $P_{n\pm}^{\dagger}$, $P_{n\pm}$ даются формулами $P_{n\pm}^{\dagger} = \hat{v}_{n\pm}^{\dagger} v_{n0}$, $P_{n\pm} = v_{n0}^{\dagger} \hat{v}_{n\pm}$ и удовлетворяют паулевским перестановочным соотношениям. Опуская далее индекс f и учитывая только взаимодействия ближайших соседей, перепишем (2) для случая одномерного, полностью упорядоченного молекулярного кристалла с двумя молекулами в ячейке ($\sigma = 2$), отличающимися только ориентацией. Схематично это можно представить в следующем виде.

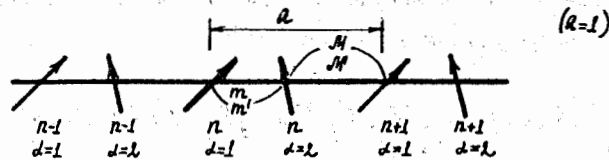


Рис. 1. Модель одномерной полностью упорядоченной молекулярной цепочки с двумя молекулами в ячейке, отличающимися только ориентацией M , M' и m , m' - величины, характеризующие взаимодействия с ближайшими соседями.

$$\mathcal{H} = \sum_{n=1}^N \Delta (P_{n,1}^{\dagger} P_{n,1} + P_{n,2}^{\dagger} P_{n,2}) + \sum_{n=1}^N m (P_{n,1}^{\dagger} P_{n,2} + P_{n,2}^{\dagger} P_{n,1}) + \sum_{n=1}^{N-1} M (P_{n,1}^{\dagger} P_{n+1,1} + P_{n+1,1}^{\dagger} P_{n,1}) + \sum_{n=1}^{N-1} m' (P_{n,1}^{\dagger} P_{n+1,2}^{\dagger} + P_{n,2} P_{n+1,1}) + \sum_{n=1}^{N-1} M' (P_{n,2}^{\dagger} P_{n+1,2}^{\dagger} + P_{n,2} P_{n+1,2}). \quad (3)$$

Здесь $m = M_{n,1;n,2}$; $M = M_{n,1;n+1,1}$; $m' = M'_{n,1;n,2}$; $M' = M'_{n,2;n+1,2}$.

Как и в работе /1/, решение задачи (3) существенно опирается на использование точных соотношений /4/, связывающих в одномерном случае операторы Паули $P_{n,d}^{\dagger}$, $P_{n,d}$ с операторами Ферми $a_{n,d}^{\dagger}$, $a_{n,d}$. Эти соотношения позволяют переписать гамильтониан (3) в терминах ферми-операторов:

$$\mathcal{H} = \sum_{n=1}^N \Delta (a_{n,1}^{\dagger} a_{n,1} + a_{n,2}^{\dagger} a_{n,2}) + \sum_{n=1}^N m (a_{n,1}^{\dagger} a_{n,2} + a_{n,2}^{\dagger} a_{n,1}) + \sum_{n=1}^{N-1} M (a_{n,1}^{\dagger} a_{n+1,1} + a_{n+1,1}^{\dagger} a_{n,1}) + \sum_{n=1}^N m' (a_{n,1}^{\dagger} a_{n+1,2}^{\dagger} - a_{n,2} a_{n+1,1}) + \sum_{n=1}^{N-1} M' (a_{n,2}^{\dagger} a_{n+1,2}^{\dagger} - a_{n,2} a_{n+1,2}); \quad (4)$$

и точно решить соответствующую задачу, используя для этой цели метод функций Грина. Действительно, уравнения движения для операторов $a_{n,1}^{\dagger}$, $a_{n,2}^{\dagger}$, $a_{n,1}$, $a_{n,2}$ имеют вид:

$$\begin{aligned} i \frac{d a_{n,1}^{\dagger}}{dt} &= \Delta a_{n,1}^{\dagger} + m a_{n,2}^{\dagger} + M a_{n-1,1}^{\dagger} + m' a_{n,2}^{\dagger} - M' a_{n-1,2}^{\dagger}; \\ i \frac{d a_{n,2}^{\dagger}}{dt} &= -\Delta a_{n,2}^{\dagger} - m a_{n,1}^{\dagger} - M a_{n-1,2}^{\dagger} - m' a_{n,1}^{\dagger} + M' a_{n-1,1}^{\dagger}; \\ i \frac{d a_{n,1}}{dt} &= -\Delta a_{n,1} + m a_{n,2} + M a_{n+1,1} - m' a_{n,2} + M' a_{n+1,2}; \\ i \frac{d a_{n,2}}{dt} &= -\Delta a_{n,2} - m a_{n,1} - M a_{n+1,2} + m' a_{n,1} - M' a_{n+1,1}. \end{aligned} \quad (5)$$

В соответствии с видом уравнений движения (5), учитывая трансляционную инвариантность, введем следующие шестнадцать функций Грина:

$$\begin{aligned} \langle a_{n,\alpha} | a_{n',\beta}^+ \rangle &= G_{n'-n',\alpha,\beta}^1; & \langle a_{n,\alpha}^+ | a_{n',\beta}^+ \rangle &= G_{n'-n',\alpha,\beta}^3; \\ \langle a_{n,\alpha} | a_{n',\beta} \rangle &= G_{n'-n',\alpha,\beta}^2; & \langle a_{n,\alpha}^+ | a_{n',\beta} \rangle &= G_{n'-n',\alpha,\beta}^4; \quad (\alpha, \beta = 1, 2). \end{aligned} \quad (6)$$

Система уравнений движения для функций Грина (6) оказывается замкнутой и распадается на четыре независимые замкнутые подсистемы из четырех уравнений. В частности, подсистема для четырех функций Грина $G_{n'-n',1,1}^1$; $G_{n'-n',1,1}^3$; $G_{n'-n',1,1}^2$; $G_{n'-n',1,1}^4$ в E - представлении имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} (E-\Delta) \langle a_{n,1} | a_{n',1}^+ \rangle &= \frac{i\delta(n'-n')}{2\pi} + M \langle a_{n,1} | a_{n',1}^+ \rangle + m \langle a_{n,1} | a_{n',1}^+ \rangle + m' \langle a_{n,1}^+ | a_{n',1}^+ \rangle - \\ &- M' \langle a_{n,1}^+ | a_{n',1}^+ \rangle; \\ (E+\Delta) \langle a_{n,1}^+ | a_{n',1}^+ \rangle &= -M \langle a_{n,1}^+ | a_{n',1}^+ \rangle - m \langle a_{n,1}^+ | a_{n',1}^+ \rangle - m' \langle a_{n,1}^+ | a_{n',1}^+ \rangle + M' \langle a_{n,1}^+ | a_{n',1}^+ \rangle; \\ (E-\Delta) \langle a_{n,1} | a_{n',1} \rangle &= M \langle a_{n,1} | a_{n',1} \rangle + m \langle a_{n,1} | a_{n',1} \rangle - m' \langle a_{n,1}^+ | a_{n',1}^+ \rangle + M' \langle a_{n,1}^+ | a_{n',1}^+ \rangle; \\ (E+\Delta) \langle a_{n,1}^+ | a_{n',1} \rangle &= -M \langle a_{n,1}^+ | a_{n',1} \rangle - m \langle a_{n,1}^+ | a_{n',1} \rangle + m' \langle a_{n,1} | a_{n',1} \rangle - M' \langle a_{n,1} | a_{n',1} \rangle. \end{aligned} \quad (7)$$

Переходя в (7) к фурье - представлению, получим:

$$\begin{aligned} (E-\Delta) G_{k,1,1}^1(E) &= \frac{i}{2\pi} + M e^{-ik} G_{k,1,1}^1(E) + m G_{k,1,1}^1(E) + m' G_{k,1,1}^3(E) - M' e^{-ik} G_{k,1,1}^3(E); \\ (E+\Delta) G_{k,1,1}^3(E) &= -M e^{-ik} G_{k,1,1}^3(E) - m G_{k,1,1}^3(E) - m' G_{k,1,1}^1(E) + M' e^{-ik} G_{k,1,1}^1(E); \\ (E-\Delta) G_{k,1,1}^2(E) &= M e^{ik} G_{k,1,1}^2(E) + m G_{k,1,1}^2(E) - m' G_{k,1,1}^4(E) + M' e^{ik} G_{k,1,1}^4(E); \\ (E+\Delta) G_{k,1,1}^4(E) &= -M e^{ik} G_{k,1,1}^4(E) - m G_{k,1,1}^4(E) + m' G_{k,1,1}^2(E) - M' e^{ik} G_{k,1,1}^2(E); \end{aligned} \quad (8)$$

где $G_{k,\alpha,\beta}^j(E) = \sum_n G_{n,\alpha,\beta}^j(E) e^{-ikn}$; ($j=1,3$; $\alpha,\beta=1,2$). Решая систему уравнений (8), найдем фурье-компоненты функций Грина:

$$\begin{aligned} G_{k,1,1}^1(E) &= \frac{i}{2\pi} (E^2 - \Delta^2) \frac{(E+\Delta) - \frac{tk}{(E+\Delta)} - \frac{t'k}{(E-\Delta)}}{(E^2 - \omega_1^2(k))(E^2 - \omega_2^2(k))}; \\ G_{k,1,1}^3(E) &= \frac{i}{2\pi} (E^2 - \Delta^2) \frac{\frac{(M e^{ik} m)(M' e^{-ik} m')}{(E+\Delta)} + \frac{(M e^{ik} m)(M' e^{-ik} m')}{(E-\Delta)}}{(E^2 - \omega_1^2(k))(E^2 - \omega_2^2(k))}; \\ G_{k,1,1}^2(E) &= \frac{i}{2\pi} \frac{(E+\Delta)}{(E^2 - \omega_1^2(k))(E^2 - \omega_2^2(k))} \left\{ (M e^{ik} m) \left[(E+\Delta) - \frac{tk}{(E+\Delta)} - \frac{t'k}{(E-\Delta)} \right] + \right. \\ &+ (M' e^{-ik} m') \left[\frac{(M e^{-ik} m)(M' e^{ik} m')}{(E+\Delta)} + \frac{(M e^{ik} m)(M' e^{-ik} m')}{(E-\Delta)} \right] \left. \right\}; \\ G_{k,1,1}^4(E) &= \frac{i}{2\pi} \frac{(E-\Delta)}{(E^2 - \omega_1^2(k))(E^2 - \omega_2^2(k))} \left\{ (M e^{ik} m) \left[\frac{(M e^{-ik} m)(M' e^{ik} m')}{(E+\Delta)} + \right. \right. \\ &+ \left. \frac{(M e^{ik} m)(M' e^{-ik} m')}{(E-\Delta)} \right] + (M' e^{-ik} m') \left[(E+\Delta) - \frac{tk}{(E+\Delta)} - \frac{t'k}{(E-\Delta)} \right] \left. \right\}; \end{aligned}$$

где $t_k = M^2 + m^2 + 2Mm \cos k$; $t'_k = M'^2 + m'^2 - 2M'm' \cos k$. При решении сходных подсистем без затруднения находятся и остальные двенадцать функций Грина, которые мы не будем выписывать. Полоса гриновских функций определяют спектр экситонных возбуждений:

$$\omega_{1,2}(k) = \sqrt{\Delta^2 + t_k + t'_k \pm \sqrt{4\Delta^2 t_k + (t_k + t'_k)^2 - q_k p_k}} ; \quad (9)$$

где $q_k = (M+M')^2 + (m-m')^2 + 2(M+M')(m-m') \cos k$; $p_k = (M-M')^2 +$

$(m+m')^2 + 2(M-M')(m+m') \cos k$. В частном случае $M=M'$, $m=m'$ спектр имеет вид

$$\omega_{1,2}(k) = \sqrt{\Delta^2 + 2(M^2 + m^2) \pm 2\sqrt{(M^2 + m^2 + 2Mm \cos k) \Delta^2 + (M^2 - m^2)}} . \quad (10)$$

Таким образом, мы получили точное выражение для спектра элементарных возбуждений экситонной цепочки с двумя молекулами в ячейке. Как и следовало ожидать, спектр расщепился на две зоны: $\omega_1(k)$ и $\omega_2(k)$. Величина расщепления зависит от волнового вектора k и определяется выражением

$$v(k) = \omega_1(k) - \omega_2(k).$$

Заметим, что при $M=m$ и $M'=m'$ спектр (9) преобразуется к виду:

$$\omega_{1,2}(k) = \sqrt{(\Delta \pm 2M \cos k/2)^2 + (2M' \sin k/2)^2} . \quad (11)$$

Естественно, решение (11) со знаком плюс в точности совпадает с формулой для экситонной цепочки с одной молекулой в ячейке $/I/$ (если положить постоянную решетки a равной $I/2$). На рис. 2 представлены для сравнения спектральные кривые экситонных цепочек с одной и двумя молекулами в ячейке ($a=1$). Расчеты выполнены для частного случая $M=M'$, $m=m'$ при нескольких модельных значения величин Δ , M и m .

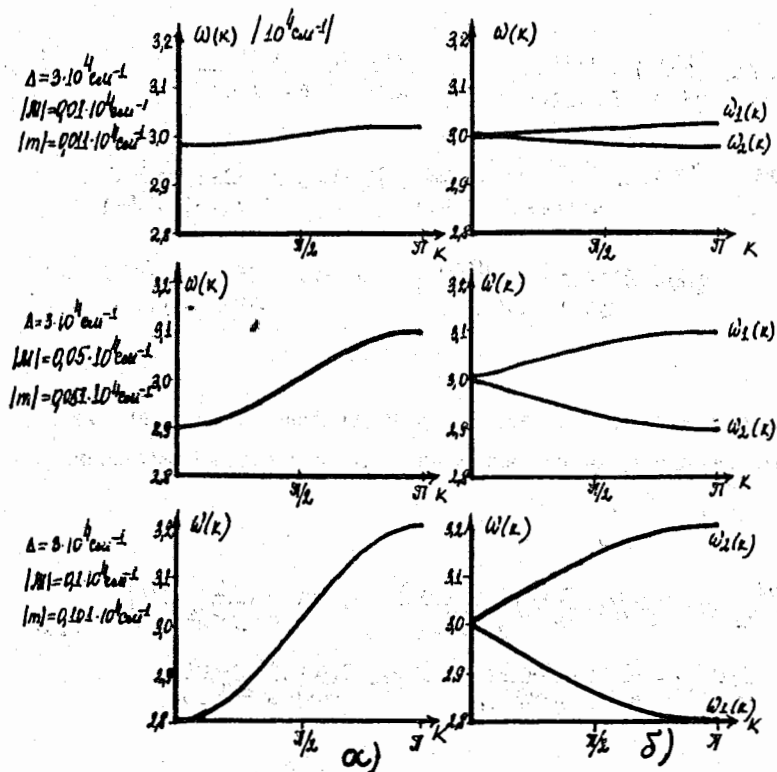


Рис. 2. Спектральные кривые экситонных цепочек а) с одной и б) двумя молекулами в ячейке

В заключение отметим, что функции Грина позволяют вычислить стандартным образом спектральные интенсивности и корреляционные функции рассматриваемой модели. Для примера приведем вычисления средних значений чисел заполнения в узлах $\{n, l\}$ решетки: $\langle a_{n,l}^+ a_{n,l} \rangle$. Представим функцию Грина $G_{k;l,l}^l(\epsilon)$ в виде

$$G_{k;l,l}^l(\epsilon) = \frac{i}{4\pi} \left\{ \left(1 + \frac{T_1(k)}{\omega_1(k)}\right) \frac{\nu_1(k)}{\epsilon - \omega_1(k)} + \left(1 - \frac{T_1(k)}{\omega_1(k)}\right) \frac{\nu_1(k)}{\epsilon + \omega_1(k)} - \right. \\ \left. - \left(1 + \frac{T_2(k)}{\omega_2(k)}\right) \frac{\nu_2(k)}{\epsilon - \omega_2(k)} - \left(1 - \frac{T_2(k)}{\omega_2(k)}\right) \frac{\nu_2(k)}{\epsilon + \omega_2(k)} \right\}; \quad (12)$$

где $T_1(k) = \Delta \cdot \frac{\Delta^2 - t_k + t'_k - \omega_1^2(k)}{\Delta^2 + t_k + t'_k - \omega_1^2(k)}$; $T_2(k) = \Delta \cdot \frac{\Delta^2 - t_k + t'_k - \omega_2^2(k)}{\Delta^2 + t_k + t'_k - \omega_2^2(k)}$;

$$\nu_1(k) = \frac{\Delta^2 + t_k + t'_k - \omega_1^2(k)}{\omega_1^2(k) - \omega_1^4(k)}, \quad \nu_2(k) = \frac{\Delta^2 + t_k + t'_k - \omega_2^2(k)}{\omega_2^2(k) - \omega_2^4(k)}$$

Из соотношения, связывающего функции Грина и спектральные интенсивности, найдем выражение для спектральной интенсивности $J_{k;l,l}^l(\omega)$:

$$J_{k;l,l}^l(\omega) = \frac{\nu_1(k)}{2} \left\{ \left(1 + \frac{T_1(k)}{\omega_1(k)}\right) \frac{\delta(\omega - \omega_1(k))}{e^{\frac{\omega_1(k)}{\theta}} + 1} + \left(1 - \frac{T_1(k)}{\omega_1(k)}\right) \frac{\delta(\omega + \omega_1(k))}{e^{-\frac{\omega_1(k)}{\theta}} + 1} \right\} - \\ - \frac{\nu_2(k)}{2} \left\{ \left(1 + \frac{T_2(k)}{\omega_2(k)}\right) \frac{\delta(\omega - \omega_2(k))}{e^{\frac{\omega_2(k)}{\theta}} + 1} + \left(1 - \frac{T_2(k)}{\omega_2(k)}\right) \frac{\delta(\omega + \omega_2(k))}{e^{-\frac{\omega_2(k)}{\theta}} + 1} \right\}. \quad (13)$$

Среднее значение чисел заполнения в узлах $\{n, l\}$ решетки согласно (13) дается формулой

$$\langle a_{n,l}^+ a_{n,l} \rangle = \frac{1}{2N} \sum_k \left\{ \nu_1(k) \left(1 - \frac{T_1(k)}{\omega_1(k)} + i \frac{\omega_1(k)}{2\theta}\right) - \nu_2(k) \left(1 - \frac{T_2(k)}{\omega_2(k)} + i \frac{\omega_2(k)}{2\theta}\right) \right\}.$$

Аналогично вычисляются средние значения чисел заполнения в узлах $\{n, l\}$ решетки. Легко показать, что $\langle a_{n,l}^+ a_{n,l} \rangle = \langle a_{n,l}^+ a_{n,l} \rangle$, как и следовало ожидать для модели полностью упорядоченной решетки.

Изложенный здесь метод решения задачи о спектре возбуждений экситонной цепочки с двумя различно ориентированными молекулами в ячейке может быть применен для экситонных цепочек с любым конечным числом различно ориентированных молекул в ячейке.

Мы признательны А.С. Давыдову за обсуждения результатов работы и ценные замечания.

Литература

1. В.К. Федянин, Л.В. Якушев. ОИЯИ, Р17-9627, Дубна, 1976.
2. А.С. Давыдов. Теория молекулярных экситонов, М., "Наука", 1968.
3. В.М. Агранович. Теория экситонов, М., "Наука", 1968.
4. D.V. Chesnut, A. Suna. J. Chem Phys., 39, 146, 1963.

Рукопись поступила в издательский отдел
21 июня 1976 года.