

Н. И. Кислуха, С. Г. Матвейчук, А. М. Шенета

СИЛЬНАЯ АВТОЛОКАЛИЗАЦИЯ ЭКСИТОНОВ С УЧЕТОМ АНГАРМОНИЗМА КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЦЕПИ

Взаимодействие экситона с акустическими колебаниями молекулярного кристалла может привести к автолокализации экситона ([1, § 51; 2, гл. 13]). В кристаллах с узкими экситонными зонами и мягкой решеткой при сильной экситон-фононной связи происходит сильная автолокализация и дискретность кристаллической решетки становится существенной, а влияние размерности решетки (одно-, дву-, трехмерная) менее значительно [3, 4]. Высота автолокализационного барьера в трехмерной решетке при сильной автолокализации значительно меньше ширины экситонной зоны, а структура автолокализованных состояний (АС) в этом случае для одно-, дву- и трехмерных кристаллов аналогична. Поэтому свойства сильно автолокализованных состояний мож-

но изучать на простейшей одномерной модели, которая представляет самостоятельный интерес в связи с применением к одномерным и квазиодномерным системам типа полимеров, биополимеров и кристаллов в виде «штабеля» слабо взаимодействующих цепочек [5].

В области локализации возбуждения происходит сильная деформация цепочки и гармоническое приближение может оказаться слишком грубым и даже вовсе неприменимым. Необходимо учитывать ангармонизм во взаимодействии молекул цепочки. С другой стороны, сильный ангармонизм увеличивает силы межмолекулярного отталкивания при сближении молекул и препятствует сильной автолокализации, а в предельных случаях может обеспечить применимость континуального приближения [6, 7].

В данной работе исследуется влияние ангармонизма на свойства сильно автолокализованных экситонов и определяется критерий применимости гармонического приближения. Расчеты проводятся в адиабатическом приближении в дискретном узельном представлении.

1. Оператор энергии и условие экстремальности его среднего значения

Пусть x_n — продольная координата молекулы n ($n=0; \pm 1; \pm 2, \dots$), отсчитываемая от ее положения равновесия nR , R — постоянная решетка. Тогда $\rho_n = x_{n+1} - x_n$ — отклонение межмолекулярного расстояния от его равновесного значения R . Функция

$$u_n = \frac{\omega}{2} \rho_n^2 - \frac{\alpha}{3} \rho_n^3, \quad \omega, \alpha > 0 \quad (1.1)$$

качественно моделирует ван-дер-ваальсово взаимодействие соседних молекул в пределах

$$-R < \rho_n < \omega/\alpha, \quad (1.2)$$

где ω — жесткость цепочки в гармоническом приближении, α — параметр ангармонизма.

Учитывая (1.1), оператор энергии экситона в адиабатическом приближении и приближении ближайших соседей в узельном представлении можно записать в виде [7]

$$H = \sum_n [\varepsilon B_n^+ B_n - J (B_n^+ B_{n+1} + B_{n+1}^+ B_n) + \chi (\rho_n + \rho_{n-1}) B_n^+ B_n + u_n], \quad (1.3)$$

где ε — энергия внутримолекулярного возбуждения в недеформированной цепочке, B_n^+ и B_n — операторы рождения и уничтожения возбуждения молекулы n , J — энергия резонансного взаимодействия, χ — константа экситон-фононной связи. Положительной эффективной массе соответствуют значения $J > 0$, а притяжению молекул при их возбуждении — значения $\chi > 0$. В дальнейшем ограничимся только случаем $J, \chi > 0$.

На одночастичных волновых функциях $|\psi\rangle = \sum_n a_n B_n^+ |0\rangle$,

$$\sum_n |a_n|^2 = 1 \quad (1.4)$$

среднее значение энергии $E = \langle \psi | H | \psi \rangle$ можно рассматривать как функционал, зависящий от коэффициентов разложения a_n и деформационных параметров ρ_n :

$$E = \varepsilon + \sum_n [-J (a_n^* a_{n+1} + a_{n+1}^* a_n) + \chi (\rho_n + \rho_{n-1}) |a_n|^2 + u_n]. \quad (1.5)$$

Минимизация (1.5) по ρ_n приводит к равенствам

$$\rho_n = \frac{w}{2\alpha} (1 - \sqrt{1 + \beta_n}), \quad (1.6)$$

где $\beta_n = \beta (|a_n|^2 + |a_{n+1}|^2)$, $\beta = 4\alpha\chi/w^2$, отброшен корень, соответствующий максимуму E и выходящий за пределы неравенств (1.2).

Подставляя (1.6) в (1.5) и минимизируя полученный функционал по a_n при дополнительном условии (1.4), приходим к системе уравнений

$$a_{n+1} + a_{n-1} + [\lambda + q (\sqrt{1 + \beta_n} + \sqrt{1 + \beta_{n-1}} - 2)] a_n = 0, \quad (1.7)$$

где λ — неопределенный множитель Лагранжа, соответствующий условию (1.4), $q = \chi w / 2J\alpha$.

Система (1.4), (1.7) позволяет определить коэффициенты a_n и множитель λ , а по ним найти деформационные параметры ρ_n и значения энергии E , соответствующие АС.

2. Автолокализованные состояния

Решение системы (1.4), (1.7) при произвольных значениях параметров q и β затруднительно. Однако система приближенно решается в двух предельных, но весьма важных случаях: при слабом ангармонизме и при умеренных значениях параметра ангармонизма и сильной автолокализации. Третий предельный случай сильного ангармонизма и слабой автолокализации допускает решения в континуальном приближении и исследован ранее [7].

а. Случай предельно слабого ангармонизма. Положим

$$\alpha \ll wR. \quad (2.1)$$

При этом условии в достаточно широких пределах значений χ можно считать, что и $4\alpha\chi/w^2 \ll 1$. Тогда в (1.6) и (1.7) корни можно разложить в ряд. Чтобы учесть ангармонизм, достаточно ограничиться квадратными членами $\sqrt{1 + \beta_n} \approx 1 + \beta_n/2 - \beta_n^2/8$. В результате (1.7) преобразуется к виду

$$a_{n+1} + a_{n-1} + \lambda a_n + g (|a_{n+1}|^2 + 2|a_n|^2 + |a_{n-1}|^2) a_n - \delta [(|a_n|^2 + |a_{n+1}|^2) + (|a_{n-1}|^2 + |a_n|^2)^2] a_n = 0, \quad (2.2)$$

где $g = \chi^2/wJ$, $\delta = \alpha\chi^3/w^3J$.

Метод последовательных приближений, подробно описанный в [3, 4] для гармонического приближения ($\delta = 0$) и обеспечивающий быструю сходимость при условии $g \gg 1$, применим и для системы (1.4), (2.2). Он позволяет определить ангармонические поправки к параметрам a_n , ρ_n и энергии E . Вычисления проводились с точностью до третьего приближения. Ввиду громоздкости полученных формул и незначительности поправок высших порядков, ниже приводятся результаты первого приближения для нескольких нижайших по энергии решений системы (1.4), (2.2). (Строго говоря, вычисления высших приближений пригодны только для проверки сходимости последовательных приближений. Чтобы получить правильные формулы для a_n , λ , ρ_n и E , содержащие α^2 , α^3 , ..., необходимо и корни в (1.5), (1.7) разлагать тоже до высших порядков по α .)

Нижайшим по энергии является одноузельное решение, в котором вероятность возбуждения некоторого фиксированного узла решетки близка к единице, вероятность же возбуждения соседних узлов мала и убывает по экспоненциальному закону по мере удаления от узла лока-

лизации:

$$a_0 = 1 - \frac{1}{g^2(1-\tau)^2}, \quad a_{\pm 1} = \frac{1}{g(1-\tau)}, \quad a_{\pm 2} = \frac{1}{2g^2(1-\tau)^2},$$

$$\lambda = -2g(1-\tau) - \frac{2}{g(1-\tau)}, \quad \rho_{-1} = \rho_0 = -\frac{\chi}{\omega}(1-\tau), \quad (2.3)$$

$$\rho_{-2} = \rho_1 \approx 0, \quad \tau = \frac{\delta}{g} \equiv \frac{\alpha\chi}{\omega^2} \equiv \frac{\beta}{4}, \quad E_1 = \varepsilon - \frac{\chi^2}{\omega} \left(1 - \frac{2}{3}\tau\right).$$

Из этих формул следует, что при учете ангармонизма степени деформации и локализации возбуждения уменьшаются, а энергия АС повышается. Кроме того, из них определяется критерий применимости гармонического приближения $\tau \ll 1$. Объединяя это неравенство с условием сильной автолокализации $g \gg 1$, получаем следующие ограничения для параметров системы:

$$\alpha\chi/\omega^2 \ll 1 \ll \chi^2/\omega J. \quad (2.4)$$

Эти неравенства могут иметь место при слабом ангармонизме, узких экситонных зонах и умеренных значениях ω и χ . При возрастании χ и уменьшении ω степени локализации возбуждения и локальной деформации увеличиваются, однако одновременно возрастает и роль ангармонических поправок (при постоянном α), препятствующих сильной локализации. Аналогичные оценки получаются и для более высоких по энергии решений системы (1.4), (2.2).

Следующими по энергии решениями являются два двухузельных АС — симметричное (+) и антисимметричное (—):

$$\pm a_0 = a_1 = \frac{\sqrt{2}}{2} \left(1 - \frac{1+2\tau}{2g^2}\right), \quad \pm a_{-1} = a_2 = \frac{\sqrt{2}}{2g}(1+\tau), \quad \pm a_{-2} = a_3 =$$

$$= \frac{\sqrt{2}}{3g^2} \left(1 + \frac{11}{6}\tau\right), \quad \lambda^{\pm} = -\frac{g}{4}(6-5\tau) \mp 1, \quad \rho_0 = -\frac{\chi}{\omega}(1-\tau),$$

$$\rho_{-1} = \rho_1 = -\frac{\chi}{2\omega} \left(1 - \frac{\tau}{2}\right), \quad \rho_{-2} = \rho_2 \approx 0, \quad E_2^{\pm} = \varepsilon - \frac{3\chi^2}{4\omega} \left(1 - \frac{5}{9}\tau\right) \mp J. \quad (2.5)$$

Сравнивая E_1 с E_2^{\pm} , видим, что абсолютный и относительный вклады ангармонических поправок с повышением энергии уменьшаются ($2/3 > 5/9$). Это связано с тем, что степени локализации возбуждения и деформации для двухузельных АС меньше, следовательно, слабее влияние и ангармонизма.

Существуют и другие более высокие по энергии двух-, трехузельные и т. д. АС. Вклад ангармонизма для них уменьшается по мере возрастания энергии и размера области автолокализации. Например, для антисимметричного двухузельного АС соответствующие величины равны

$$a_0 = 0, \quad -a_{-1} = a_1 \approx -\frac{\sqrt{2}}{2}, \quad -a_{-2} = a_2 = \frac{\sqrt{2}}{g} \left(1 + \frac{\tau}{2}\right),$$

$$\lambda = -g \left(1 - \frac{\tau}{2}\right), \quad \rho_{-1} = \rho_2 \approx \rho_0 = \rho_1 \approx -\frac{\chi}{2\omega} \left(1 - \frac{\tau}{2}\right),$$

$$\rho_{-2} = \rho_3 \approx 0, \quad E_3 = \varepsilon - \frac{\chi^2}{2\omega} \left(1 - \frac{\tau}{3}\right). \quad (2.6)$$

6. Случай умеренного ангармонизма и сильной автолокализации. При значительном ангармонизме параметр β в (1.6), (1.7) не мал ($\beta \gg 1$) и разложить корень невозможно, по крайней мере, для значений l , соответствующих центру области автолокализации. С другой стороны, предполагая сильную автолокализацию и анализируя (1.7), приходим к выводу, что величины в квадратных скобках (1.7) должны значительно превышать единицу. Поскольку λ — искомая величина и $|a_n|^2 \ll 1$, то величина $q\sqrt{\beta}$ должна быть большой. Одновременно с условием $\beta \gg 1$ получим систему неравенств

$$\chi^3/J^2 \gg \alpha > \omega^2/4\chi. \quad (2.7)$$

Следовательно, параметр α не должен быть слишком велик.

Метод последовательных приближений при условиях (2.7) тоже применим и дает следующие результаты. Найдем по энергии, как и при слабом ангармонизме, является одноузельное АС:

$$a_0 = 1 - \frac{1}{q^2\gamma^2}, \quad a_{\pm 1} = \frac{1}{q\gamma}, \quad a_{\pm 2} = \frac{1}{2q^2\gamma^2}, \quad \lambda = -2q\gamma - \frac{2}{q\gamma},$$

$$\rho_{-1} = \rho_0 = -\frac{\omega\gamma}{2\alpha}, \quad \rho_{-2} = \rho_1 \approx 0, \quad \gamma = 1 - \sqrt{1 + \beta}, \quad (2.8)$$

$$E_1 = \varepsilon - \frac{\omega^3\gamma^2}{12\alpha^2} (3 + 2\gamma) - \frac{4J}{q\gamma}.$$

Соответствующие величины для двухузельных симметричного и антисимметричного АС принимают значения

$$\pm a_0 = a_1 = \frac{\sqrt{2}}{2} \left(1 - \frac{1}{2q^2\gamma^2} \right), \quad \pm a_{-1} = a_2 = \frac{\sqrt{2}}{2q\gamma}, \quad \pm a_{-2} = a_3 =$$

$$= \frac{\sqrt{2}}{2q^2\gamma(\gamma + \nu)}, \quad \lambda^{\pm} = -q(\nu + \gamma) \mp 1, \quad \rho_0 = -\frac{\omega\gamma}{2\alpha},$$

$$\rho_{-1} = \rho_1 = -\frac{\omega\nu}{2\alpha}, \quad \nu = \sqrt{1 + \frac{\beta}{2}} - 1,$$

$$E_2^{\pm} = \varepsilon - \frac{\omega^3}{12\alpha^2} [\gamma(\gamma^2 - 3) + 2\nu(\nu^2 + 3\nu + 3)] \mp J.$$

Существуют и другие двухузельные решения, в которых узлы локализации разнесены на 2, 3, ... постоянные решетки, например,

$$-a_{-1} = a_1 = \frac{\sqrt{2}}{2} \left(1 - \frac{1}{2q^2\nu^2} \right), \quad a_0 = 0, \quad -a_{-2} = a_2 = \frac{\sqrt{2}}{2q\nu},$$

$$-a_{-3} = a_3 = \frac{\sqrt{2}}{4q^2\nu^2}, \quad \lambda = -2q\nu - \frac{1}{2q(\nu + 1)}, \quad \rho_{-1} = \rho_0 \approx \rho_{-2} =$$

$$= \rho_1 \approx -\frac{\omega\nu}{2\alpha}, \quad E_3 = \varepsilon - \frac{\omega^3\nu^2}{6\alpha^2} (2\nu + 3). \quad (2.10)$$

Энергии всех таких двухузельных АС мало различаются и стремятся к значению, близкому к E_3 (2.10), по мере увеличения расстояния между узлами локализации. Энергии трех-, четырехузельных и т. д. решений возрастают по мере увеличения области автолокализации. Одновременно уменьшается степень деформации, а следовательно, и вклад ангармонизма в энергию.

Из приведенных выше формул (2.8) — (2.10) следует, что локализация будет сильной, а сходимость последовательных приближений быстрой, если $q\gamma, q\nu \gg 1$. Учитывая, что γ, ν и $\sqrt{\beta}$ одного порядка, а $\beta \gg 1$, условие сильной автолокализации можно записать в виде $q\sqrt{\beta} \gg 1$, что и предполагалось вначале (условия (2.7)).

Выводы

1. В кристаллах с узкими экситонными зонами при сильной экситон-фононной связи и предельно слабом ангармонизме происходит сильная автолокализация, влияние ангармонизма сводится к малым поправкам, увеличивающим энергии АС и уменьшающим степени локализации возбуждения и локальной деформации. Неравенства (2.4) являются критерием применимости гармонического приближения при сильной автолокализации.

2. При умеренных значениях параметра ангармонизма в кристаллах с мягкой решеткой, сильной экситон-фононной связью и узкими экситонными зонами (условия (2.7)) тоже происходит сильная автолокализация, учет ангармонизма приводит к значительному повышению энергий АС и уменьшению степени деформации по сравнению с гармоническим приближением. Однако структура распределения вероятности $|a_n|$, характер локальной деформации ρ_n и последовательность энергетических уровней АС сохраняется.

3. При предельно сильном ангармонизме ($\alpha \gg \chi^3/J^2$) метод последовательных приближений неприменим, однако становится применимым континуальное приближение, из которого следует, что может происходить слабая автолокализация [6, 7]. Однако в этом случае недостаточно ограничиваться только кубическим членом в выражении для потенциала взаимодействия соседних молекул (1.1).

Использование адиабатического приближения налагает дополнительное ограничение на самый малый из энергетических параметров в гамильтониане (1.3). Самым малым параметром, исходя из неравенств (2.4), (2.7), считаем ширину экситонной зоны $4J$. Если обозначить энергию дебаевских фононов $\hbar\omega_D$, то условие применимости адиабатического приближения можно записать в виде

$$\hbar\omega_D \ll J. \quad (2.11)$$

Системы неравенств (2.4), (2.11) или (2.7), (2.11) кажутся достаточно жесткими, трудно выполнимыми в реальных молекулярных системах. Тем не менее в большинстве экспериментально обнаруженных случаев (см., например, [2, гл. 12, 13]) происходит сильная автолокализация одно-, двухузельного и более сложных типов, а величина стоксова смещения сравнима с энергией сотен дебаевских фононов.

РЕЗЮМЕ. Досліджено сильну автолокалізацію екситона з урахуванням ангармонізму акустичних коливань молекулярного ланцюга. Обчислення виконано в рамках адиабатичної теорії в дискретному вузельному зображенні з урахуванням кубічного ангармонізму. При зростанні параметра ангармонізму ступені деформації і локалізації зменшуються, а енергія підвищується. Одержано критерій застосовності гармонічного наближення.

SUMMARY. Strong self-trapping of exciton with regard for the acoustic vibration anharmonicity of molecular chain is investigated. The calculations are made in the adiabatic approximation and discrete nodal representation with regard for cubic anharmonicity. With an increase of the anharmonicity parameter a degree of deformation and localization decrease, while the energy grows. The applicability criterion of the harmonic approximation is obtained.

Вероятность теплового девозбуждения

1. Давыдов А. С. Теория твердого тела.— М. : Наука, 1976.
2. Экситоны / Под ред. Э. И. Рашбы, М. Д. Стерджа.— М. : Наука, 1985.
3. Кислуха Н. И. Автолокализованные состояния внутримолекулярного возбуждения в молекулярных кристаллах.— Киев, 1982.— (Препр. / АН УССР. ИТФ; ИТФ-82-102Р).
4. Кислуха Н. И. // УФЖ.— 1983.— 28, № 2.— С. 208—213.
5. Careri G., Buontempo U., Calluzzi F. et al. // Phys. Rev. B.— 1984.— 30, N 8.— P. 4689—4702.
6. Вол Е. Д., Кукушкин Л. С. // ФНТ.— 1977.— 3, № 2.— С. 222—228.
7. Кислуха Н. И., Карбовский А. В., Пономаренко В. И. // УФЖ.— 1983.— 28, № 5.— С. 661—666.

Чернигов. пед. ин-т им. Т. Г. Шевченко

Получено 28.11.88