

## СЛУЧАЙНЫЕ БЛУЖДЕНИЯ В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СИСТЕМАХ С ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНЫМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ. КОЭФФИЦИЕНТ ДИФфуЗИИ

Ф.С. Дженаров

Предложен новый способ расчета коэффициента диффузии, основанный на перестройке разложения пропагатора в ряд по степеням концентрации, плохо сходящегося при больших временах. Вычислено главное приближение для  $D$  и первая поправка к нему. Результат хорошо согласуется со значением коэффициента диффузии экситонов, измеренным ранее методом четырехволнового смешивания света.

1. К наиболее фундаментальным из процессов случайных блужданий в неупорядоченных системах (СБНС) принадлежит делокализация возбуждений, описываемая кинетическим уравнением

$$\dot{p}_{i0} = - \sum_j (\nu_{ji} p_{i0} - \nu_{ij} p_{j0}) \quad , \quad p_{i0}(t=0) = \delta_{i0} \quad . \quad (1)$$

Здесь индексы  $i, j$  нумеруют примесные центры (доноры), случайно распределенные по узлам  $\vec{r}_i$  правильной  $d$ -мерной решетки и формирующие неупорядоченную систему, а  $p_{i0}(t)$  - вероятность обнаружить возбуждение на доноре  $i$  в момент времени  $t$  при условии, что вначале оно находилось на доноре 0. Если перенос обусловлен диполь-дипольными взаимодействиями, то во многих случаях скорость перехода

$$\nu_{ij} = \nu_0 (r_0/r_{ij})^s \quad (2)$$

при  $s = 6$ . Именно так (с точностью до не учитываемого пока ориентационного множителя в (2)) ставятся, например, задачи о некогерентной делокализации экситонов<sup>1-5</sup>, электронной<sup>6</sup> и ядерной<sup>7-9</sup> спиновой диффузии. Как правило удобнее работать с пропагатором  $\check{P}_{xy}(t)$ , имеющим смысл обнаружить возбуждение в узле решетки  $\vec{x}$ , если вначале оно было в узле  $\vec{y}$ . Пропагатор удовлетворяет уравнению<sup>7,10</sup>

$$\frac{\partial}{\partial t} \check{P}_{xy} = - \sum_z (n_z \nu_{zx} n_x \check{P}_{xy} - n_x \nu_{xz} n_z \check{P}_{xy}) \quad , \quad \check{P}_{xy}(t=0) = \frac{n_y}{c} \delta_{xy} \quad . \quad (3)$$

Здесь  $n_x$  - число заполнения,  $n_x = 1$  (или 0), если узел  $\vec{x}$  заполнен (или нет) донором, а  $\nu_{xz} = \nu_{ij}(\vec{r}_i = \vec{x}, \vec{r}_j = \vec{z})$ . В дальнейшем мы ограничимся случаем, когда концентрация  $c = \langle n_x \rangle \ll 1$ . Теоретически проблема СВНС состоит в вычислении  $P_{xy}(t) = \langle \tilde{P}_{xy}(t) \rangle$  - пропагатора, усредненного по случайному распределению доноров в кристалле. В экспериментальных исследованиях измеряется либо автокоррелятор  $P_{yy}(t) = P_{00}(t)$ <sup>3,4,9</sup>, либо Фурье-образ  $P(\vec{k}, t)$  пропагатора<sup>5</sup>. Характерный временной масштаб в системе задается так называемой ферстеровской константой  $\beta$ , определенной соотношением  $\langle \exp(-\sum_z n_z \nu_{zx} t) \rangle = \exp(-(\beta t)^{d/s})$ . При  $d = 3$  и  $s = 6$   $\beta = (16\pi^3/9)\rho^2\nu_0\bar{r}_0^6$ , где  $\rho = c/\Omega = 1/\bar{r}^3$  - плотность доноров,  $\bar{r}$  - среднее расстояние между ними, а  $\Omega$  - объем элементарной ячейки.

Общей регулярной основой для вычисления пропагатора при  $\beta t \leq 1$  служит кумулянтная форма концентрационного разложения<sup>10,9</sup> (см. также обзор<sup>11</sup>). Среди многочисленных методов, претендующих на определение длинновременной асимптотики отметим работы<sup>2</sup> и<sup>12</sup>. В<sup>12</sup> (см. также<sup>4,9-11</sup>) показано, что гипотеза о диффузионности асимптотики  $P_{xy}(\beta t \rightarrow \infty)$  должна формулироваться в виде

$$P_{yy}(\beta t \rightarrow \infty) = (\Omega/c)(4\pi Dt)^{-d/2}, \quad (4)$$

$$P_{x \neq y}(\beta t \rightarrow \infty) = \Omega(4\pi Dt)^{-d/2} \exp\left(-\frac{(x-y)^2}{4Dt}\right). \quad (5)$$

Кроме этого, при дипольном переносе должен реализовываться характерный выход  $P_{yy}$  на асимптоту (4), что было подтверждено экспериментально в<sup>4</sup>. В работе<sup>2</sup> предложен метод расчета коэффициента диффузии  $D$ , в рамках которого авторы вычислили не только главное приближение  $D_{OGAF}$ , но и, в отличие от других, в том числе и более поздних подходов, первую поправку  $\Delta D_{OGAF}$ , которая оказалась небольшой -  $|\Delta D_{OGAF}|/D_{OGAF} = 0,11$ . В основе работы<sup>2</sup> лежит расчет автокоррелятора  $P_{00}$ , однако соотношение (4) в<sup>2</sup> не выполнено. Для одномерных и двумерных систем метод<sup>2</sup> предсказывает неверно как  $P_{00}(t \rightarrow \infty)$ , так и Лаплас-образ  $P_{00}(\lambda \rightarrow 0)$ , через который выражается  $D$  (здесь и далее  $f(\lambda) = \int_0^\infty dt \exp(-\lambda t) f(t)$ ). Прямое измерение коэффициента диффузии  $D$ , выполненное в<sup>5</sup> при  $\beta t \sim 10^3$  привело к величине, отличающейся от предсказания<sup>2</sup> намного сильнее, чем это можно было ожидать по сравнению  $D_{OGAF}$  и  $\Delta D_{OGAF}$ . Эти недостатки работы<sup>2</sup> сохранились и в более позднем анализе<sup>13</sup>. Поэтому в данной работе развит новый метод расчета коэффициента диффузии, свободный от перечисленных выше изъянов и приводящий к удовлетворительному согласию с экспериментом.

2. Если учесть, что  $n_x \tilde{P}_{xy} = \tilde{P}_{xy}$ , а затем заменить начальное условие в (3) на  $\tilde{P}_{xy}(t=0) = \delta_{xy}$ , то получится уравнение<sup>14,11</sup>

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{G}_{xy} = - \sum_z (n_z \nu_{zx} \tilde{G}_{xy} - n_x \nu_{xz} \tilde{G}_{zy}) \quad , \quad \tilde{G}_{xy}(t=0) = \delta_{xy} \quad . \quad (6)$$

Оно описывает процесс, при котором возбуждение в начальный момент помещается не на донор, как в (3), а в произвольный узел решетки, но потом оно переходит на ближайшие доноры и далее мигрирует только по ним. Поэтому коэффициенты диффузии у пропагаторов  $G = \langle \tilde{G} \rangle$  и  $P$  одинаковы. Переходя к представлению Лапласа, вводя оператор памяти и учитывая закон сохранения  $\sum_x G_{xy}(t) = 1$ , имеем

$$G(\lambda) = [\lambda + \bar{D}(\lambda) - N(\lambda)]^{-1} \quad , \quad \bar{D}_{xz} = \delta_{xz} \bar{D}_0 \quad , \quad \bar{D}_0 = \sum_x N_{xz} \quad . \quad (7)$$

Очевидно, что  $G_{yy}(t) \sim c^0$ , а  $G_{x \neq y}(t) \leq c$ . Поэтому при малых  $c$  <sup>11</sup>

$$G_{yy}(\lambda) = [\lambda + \bar{D}_0(\lambda)]^{-1} . \quad (8)$$

Коэффициент диффузии  $D = \lim_{\lambda \rightarrow 0} D(\lambda)$ , где

$$D(\lambda) = \frac{1}{2d} \sum_x x^2 N_{x0}(\lambda) = \frac{\lambda^2}{2d} \sum_x x^2 G_{x0}(\lambda) . \quad (9)$$

Рассмотрим концентрационное разложение для  $G_{00}(\lambda)$  и  $D(\lambda)$ . С точностью до членов порядка  $c^5$  включительно при  $d=3$  и  $s=6$

$$G_{00} = \frac{1}{\lambda} \left( 1 - \frac{1}{2} \pi^{1/2} \xi + \frac{1}{2} \xi^2 - \frac{1}{8} \pi^{1/2} \xi^3 \right) , \quad (10)$$

$$D(\lambda) = \frac{\lambda}{6} \left( \frac{\beta}{\lambda} \right)^{5/6} d_0 \bar{r}^2 (1 + d_1 \xi + d_2 \xi^2) , \quad (11)$$

где  $\xi = (\beta/\lambda)^{1/2}$ ,  $d_0 = 6^{2/3}/(4\pi^{1/2}) = 0,46573$ ,  $d_1 = 0,01521$ ,  $d_2 = -0,2036(8)$ . При получении разложения (10) было использовано равенство  $G_{00}(t) = \exp(-(\beta t)^{1/2})$  <sup>14</sup>, а формула (11) получена методом, изложенным в <sup>10</sup>. Погрешность в  $d_2$  отражает точность вычисления соответствующего шестикратного интеграла. Из разложения (10) можно получить разложение для  $\bar{D}_0(\lambda)$ , используя формулу (8)

$$\bar{D}_0(\lambda) = \lambda(b_1 \xi + b_2 \xi^2 + b_3 \xi^3) , \quad (12)$$

где  $b_1 = \frac{1}{2} \pi^{1/2}$ ,  $b_2 = \frac{\pi}{4} - \frac{1}{2}$ ,  $b_3 = \frac{1}{8} \pi^{1/2} (\pi - 3)$ . Если разрешить уравнение (10) относительно  $\lambda$  и получить соотношение  $\lambda = \lambda_0(G_{00})$  также в виде разложения по  $c$  (то есть по  $(\beta G_{00})^{1/2}$ ), и подставить это разложение в (12), то с учетом (8) получается уравнение

$$G_{00} = [\lambda + \bar{D}_0(\lambda_0(G_{00}))]^{-1} . \quad (13)$$

на функцию  $G_{00}(\lambda)$ . В результате решения уравнения (13) получается, что  $\beta G_{00}(\lambda=0)$  равно 1,273, 1,819 и 1,918 при учете одного, двух и трех членов в разложении  $\bar{D}_0$  по  $(\beta G_{00})^{1/2}$ . Точное значение равно 2. Аналогичный расчет для  $G_{00}(t) = \exp(-(\beta t)^\alpha)$  с  $\alpha = 3/10$  (что соответствует квадруполь-квадрупольному переносу) приводит к значениям  $\beta G_{00}(\lambda=0)$  равным 1,434, 3,821 и 8,467 при точном значении 9,261. Но в этом случае потребовалась дополнительная перестройка разложения  $\bar{D}_0$  в цепную дробь по  $(\beta G_{00})^\alpha$ , иначе на втором шаге  $G_{00}$  оказывается комплексным. Из этих примеров видна эффективность метода самосогласования, предложенного в работе <sup>2</sup>. Основное отличие состояло в том, что для получения разложений (10)-(12) была (в соответствии с предложениями работ <sup>15,16,13</sup>) использована не диаграммная техника, а концентрационное разложение, а также в том, что метод применялся не к  $P_{00}$ , как в <sup>2</sup>, а к  $G_{00}$ , которое известно точно.

3. В методе  $GAF$  <sup>2</sup> для вычисления  $D$  теперь надо заменить  $\lambda$  на  $\lambda_0(G_{00})$  в (11) и получить таким образом разложение  $D(\lambda)$  по  $(\beta G_{00}(\lambda))^{1/2}$ . Ответ можно представить в форме

$$D = \kappa D_0 , \quad D_0 = \frac{1}{6} \beta \bar{r}^2 . \quad (14)$$

При учете членов до порядка  $c$ ,  $c^2$  и  $c^3$  для  $\kappa$  получаются значения  $\kappa'_1 = 0,447$ ,  $\kappa'_2 = 0,346$ ,  $\kappa'_3 = 0,152(1)$  соответственно. Вторая поправка оказалась значительно больше первой:  $|\kappa'_3 - \kappa'_2|/\kappa'_3 = 1,28 \gg |\kappa'_1 - \kappa'_2|/\kappa'_2 = 0,29$ . Напомним, что в работе <sup>2</sup> на основе уравнения, эквивалентного уравнению (3) и с учетом членов порядка

$c$  и  $c^2$  для  $\kappa$  были получены значения  $\kappa_{1GAF} = 0,355$  и  $\kappa_{2GAF} = 0,315$ , разность  $|\kappa_{2GAF} - \kappa_{1GAF}|/\kappa_{2GAF} = 0,13$ , была малой, но  $\kappa_{2GAF}$  оказалась почти вдвое больше, чем число, соответствующее эксперименту<sup>5</sup> (см. п.4).

Следовательно, малость первой поправки к  $D$  в методе  $GAF$  не ведет к быстрой сходимости результатов, основанных на первых членах концентрационного разложения как в исходном варианте<sup>2</sup>, так и после перехода к уравнению (3), устраняющего некоторые из указанных в п.1 недостатков метода.

По существу это обусловлено тем, что функции  $\bar{D}_0(\lambda)$  и  $D(\lambda)$  весьма различны. Поэтому естественно попытаться вычислить  $D$  на основе того же метода, который был успешен при вычислении  $G_{00}$ . Применить его непосредственно к разложению (11) невозможно, поскольку оно не имеет стандартной формы (10), начинающейся с члена  $1/\lambda$ . Сравнивая (11) с выражением для  $D(\lambda)$  в теории Шера-Лэкса<sup>17,12</sup>

$$D_{SL} = \frac{1}{6} \sum_x x^2 \nu_{x0} G_{00}(\lambda + \nu_{x0}) / G_{00}(\lambda) \quad (15)$$

и с аналогичным представлением для  $D$  в низшем порядке теории  $GAF$  можно предположить, что общий множитель  $\lambda$  в (11) есть начало разложения по  $c$  для  $1/G_{00}(\lambda)$  и поэтому переписать  $D(\lambda)$  в форме

$$D(\lambda) = \frac{d_0 \bar{r}^2}{6G_{00}(\lambda)} \Phi(\lambda), \quad \Phi(\lambda) = \lambda G_{00}(\lambda) (1 + d_1 \xi + d_2 \xi^2) (\beta/\lambda)^{5/6} = (\beta F)^{5/6} \quad (16)$$

Разложение по  $c$ , то есть по  $\xi = (\beta/\lambda)^{1/2}$  для  $F$  имеет вид

$$F = \frac{1}{\lambda} (1 - f_1 \xi + f_2 \xi^2 + \dots), \quad (17)$$

и к нему можно применить вышеизложенный метод. В итоге при учете первых двух и трех членов из (17) получается  $\kappa_2 = 0,216$  и  $\kappa_3 = 0,186(1)$  соответственно. Применение этого же метода к расчету  $D_{SL}(\lambda = 0)$  дает значения 1,318, 1,077 и 1,046 от точного значения  $\kappa_{SL} = 0,3725$  при учете членов до  $c^2$ ,  $c^3$  и  $c^4$  соответственно, что указывает на хорошую сходимость метода и в этом случае. Это сравнение позволяет оценить методическую погрешность при вычислении  $\kappa_3$  в 10%.

4. Для сравнения полученных чисел с экспериментом<sup>5</sup> надо учесть анизотропию вероятности перехода. В работах<sup>2,5,18</sup> это осуществлялось заменой  $c \rightarrow c < |\chi_{ij}| >_d = 0,845c$ , где  $\chi_{ij} = \sqrt{\frac{3}{2}} [\vec{d}_i \vec{d}_j - 3(\vec{n}_{ij} \vec{d}_i)(\vec{n}_{ij} \vec{d}_j)]$ ,  $\vec{d}_i$  - единичные векторы в направлении дипольных моментов перехода,  $\vec{n}_{ij} = \vec{r}_{ij}/r_{ij}$ , а усреднение  $\langle \dots \rangle_d$  производится по случайному изотропному распределению векторов  $\vec{d}_k$ <sup>1,18</sup>. Этот метод приводит к замене  $D \rightarrow RD = 0,845^{4/3} D = 0,799D$ <sup>5</sup>. Однако анализ формулы (15) и главного приближения для  $D$  в теории  $GAF$  показывает, что в этих случаях перенормирующий множитель  $R = \langle |\chi| >^{1/6} \langle |\chi|^{5/3} \rangle = 0,899$ . С его учетом вышеприведенное значение  $\kappa_3 = 0,186$  переходит в  $\kappa_{theor} = 0,167$ . При больших  $\beta t$   $P(\vec{k}, t) = \exp(-M(\vec{k})t)$ , где  $M(\vec{k} \rightarrow 0) = Dk^2 - \sigma k^3 + O(k^4)$ ,  $\sigma = (3/(64\pi))\beta r^3$ . Это разложение использовалось ранее в<sup>12,4,11</sup>. В<sup>5</sup> предположено, что  $\sigma = 0$  и получено значение  $\kappa_{exp} = 0,147(15)$ . С учетом же правильного значения  $\sigma$   $\kappa_{exp} = 0,168(17) = \kappa_{theor}$ .

Изложенные выше результаты по-видимому означают, что в данной работе впервые найден регулярный метод расчета коэффициента диффузии  $D$  при мультипольном переносе и получено значение  $D$ , совпадающее с экспериментом в пределах погрешностей эксперимента и методической погрешности расчета.

## Литература

1. Агранович В.М., Галанин М.Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М.: Наука, 1978,

2. *Gochanour C.R., Andersen H.C., Fayer M.D.* J. Chem. Phys., 1979, 70, 4254.
3. *Ашуров М.Х., Басиев Т.Т., Бурштейн А.И. и др.* Письма в ЖЭТФ, 1984, 40, 98
4. *Гапонцев В.П., Дженаров Ф.С., Платонов Н.С., Шестопал В.Е.* Письма в ЖЭТФ, 1985, 41, 460.
5. *Gomez-Jahn L. Kazinski J. Müller R.J.D.* J. de Phys., 1985, 46, C7-85.
6. *Салихов К.М., Семенов А.Г., Цветков Ю.Д.* Электронное спиновое эхо и его применение. Новосибирск: Наука, 1976.
7. *Дженаров Ф.С., Лундин А.А.* ЖЭТФ, 1978, 75, 1017.
8. *Goldman M. Jacquinot J.F* J. de Phys., 1982, 43, 1049.
9. *Абов Ю.Г., Булгаков М.И., Боровлев С.П. и др.* Изв. АН СССР, сер. физ., 1988, 52., 460.
10. *Дженаров Ф.С., Смелов В.С., Шестопал В.Е.* Письма в ЖЭТФ, 1980, 32, 51.
11. *Дженаров Ф.С., Степанов С.В., Шестопал В.Е.* Препринт ИТЭФ, 133, М. 1987.
12. *Дженаров Ф.С.* Радиоспектроскопия (Пермь), 1980, 13, 135.
13. *Loring R.F. Franchi D.S. Mukamel S.* J. Chem. Phys., 1987, 86, 1323.
14. *Дженаров Ф.С., Шестопал В.Е.* Изв. ВУЗов, Физика, 1987, 30, 77, №6.
15. *Дженаров Ф.С., Шестопал В.Е.* в сб. Тезисы докладов всесоюзной конференции по магнитному резонансу в конденсированных средах (физические аспекты) Ч. III. Казань, 1984.
16. *Nieuwoudt J., Mukamel S.* Phys. Rev., 1984, B 30, 4426.
17. *Sher H. Laz M.* Phys. Rev., 1973, B 7, 4491, 4502.
18. *Gochanour C.R., Fayer M.D.* J. Phys. Chem., 1981, 85, 1989.

Институт теоретической и  
экспериментальной физики

Поступила в редакцию  
12 июля 1990 г.