

ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ МЕЖДУ ЛОКАЛЬНЫМИ ЦЕНТРАМИ С УЧЕТОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОЗБУЖДЕНИЙ С РЕШЕТКОЙ

Б.П.Антонюк

Изменение заселенностей электронных уровней локальных центров, возникающее при переносе возбуждения, в случае слабого электрон-фононного взаимодействия вызывает медленное изменение положений равновесия атомов решетки. Это приводит к колебаниям энергии электронных уровней, что существенно влияет на кинетику переноса возбуждения и, в частности, может привести к его локализации.

Перенос энергии между локальными центрами изучался в большом количестве работ (см.¹) Во всех теоретических работах, в которых учитывалось взаимодействие возбуждений с решеткой, диполь-дипольное взаимодействие (или взаимодействие высших мультиполей) рассматривалось по теории возмущений. Существуют, однако, ситуации, когда условия ее применимости не выполнены. В настоящей работе без использования теории возмущений решается задача о развитии во времени состояния двух центров, один из которых в начальный момент времени находился в возбужденном состоянии, другой – в основном (температура считается нулевой). Будем исходить из гамильтониана:

$$\frac{1}{\hbar} H = \epsilon_1 a_1^\dagger a_1 + \epsilon_2 a_2^\dagger a_2 + \epsilon_1 c_1^\dagger c_1 + \epsilon_2 c_2^\dagger c_2 + \sum_{\mathbf{k}\lambda} \omega_{\mathbf{k}\lambda} b_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger b_{\mathbf{k}\lambda} + \sum_{\mathbf{k}\lambda} \omega_{\mathbf{k}\lambda} a_2^\dagger a_2 (b_{\mathbf{k}\lambda} u_{\mathbf{k}\lambda}^* l^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_a} + \text{з.с.}) + \sum_{\mathbf{k}\lambda} \omega_{\mathbf{k}\lambda} c_2^\dagger c_2 (b_{\mathbf{k}\lambda} u_{\mathbf{k}\lambda}^* l^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_c} + \text{з.с.}) + V (a_1^\dagger a_2 + a_2^\dagger a_1) (c_1^\dagger c_2 + c_2^\dagger c_1), \quad (1)$$

где ϵ_1, ϵ_2 – энергии основного и возбужденного состояний, a_1, a_2 – электронные операторы, соответствующие первому центру, c_1, c_2 – второму, $\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_c$ – координаты центров, $b_{\mathbf{k}\lambda}$ – фононные операторы, $\omega_{\mathbf{k}\lambda}$ – фононные частоты, V – матричный элемент диполь – дипольного взаимодействия. Решение уравнения Шредингера $i \hbar \dot{\Psi} = H \Psi$ будем искать в виде

$$\Psi = \left(\prod_{\mathbf{k}\lambda} \exp(-g_{\mathbf{k}\lambda} b_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger + g_{\mathbf{k}\lambda}^* b_{\mathbf{k}\lambda}) \right) (a_1 a_2^\dagger c_1^\dagger + a_2 a_1^\dagger c_2^\dagger) |0\rangle, \quad (2)$$

где $g_{\mathbf{k}\lambda}, a_1, a_2$ – комплексные функции времени t . Так как в начальный момент времени электронная подсистема по определению находилась в состоянии $a_2^\dagger c_1^\dagger |0\rangle$, а взаимодействие V таково, что связывает его лишь с состоянием $a_1^\dagger c_2^\dagger |0\rangle$, то состояния $a_2^\dagger c_2^\dagger |0\rangle$ и $a_1^\dagger c_1^\dagger |0\rangle$ никак не затрагиваются и, поэтому, отсутствуют в (2). Подставим (2) в уравнение Шредингера. Умножая обе его части на $\langle 0 | c_1 a_2 \prod_{\mathbf{k}\lambda} \exp(g_{\mathbf{k}\lambda} b_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger - g_{\mathbf{k}\lambda}^* b_{\mathbf{k}\lambda}) |$,

$$\langle 0 | c_2 a_1 \prod_{k\lambda} \exp(g_{k\lambda} b_{k\lambda}^* - g_{k\lambda}^* b_{k\lambda}) \rangle, \quad \langle 0 | b_{k\lambda} (a_1^* c_1 a_2 + a_2 c_2 a_1) \prod_{k\lambda} \exp(g_{k\lambda} b_{k\lambda}^* - g_{k\lambda}^* b_{k\lambda}) \rangle,$$

получим систему уравнений для $g_{k\lambda}$, a_1 , a_2

$$i \dot{a}_1 \left[1 + \frac{1}{2} \sum_{k\lambda} (g_{k\lambda}^{\circ} g_{k\lambda}^* - \dot{g}_{k\lambda}^* g_{k\lambda}) \right] = [\epsilon_1 + \epsilon_2 - \sum_{k\lambda} (\omega_{k\lambda} u_{k\lambda}^* g_{k\lambda} l^{ikR_a} + \text{з.с.}) a_1 + V a_2], \quad (3)$$

$$i \dot{a}_2 \left[1 + \frac{1}{2} \sum_{k\lambda} (g_{k\lambda}^{\circ} g_{k\lambda}^* - \dot{g}_{k\lambda}^* g_{k\lambda}) \right] = [\epsilon_1 + \epsilon_2 - \sum_{k\lambda} (\omega_{k\lambda} u_{k\lambda}^* g_{k\lambda} l^{ikR_c} + \text{з.с.}) a_2 + V a_1],$$

$$i \dot{g}_{k\lambda} = \omega_{k\lambda} g_{k\lambda} - \omega_{k\lambda} n_s u_{k\lambda},$$

$$\text{где } n_s = n_{2c} l^{-ikR_c} + n_{2a} l^{-ikR_a}, \quad n_{2c} = \langle \Psi | c_2^+ c_2 | \Psi \rangle = |a_2|^2,$$

$$n_{2a} = \langle \Psi | a_2^+ a_2 | \Psi \rangle = |a_1|^2.$$

Как видно ниже, скорость изменения n_s определяется $\max(V, f_e)$, где $f_e = \sum_{k\lambda} \omega_{k\lambda} |u_{k\lambda}|^2 \times \times (1 - \cos k(\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_c))$, ω_D — дебаевская частота. Поэтому с точностью до членов $|V|/\omega_D \ll 1$, $(f_e/\omega_D) \ll 1$ можно ограничиться квазистатическим решением третьего уравнения системы (3) $g_{k\lambda} = n_s u_{k\lambda}$. Подставляя это выражение в первые два уравнения (3) с указанной точностью получаем:

$$i \dot{a}_1 = (\epsilon_1 + \epsilon_2 - 2f n_{2a} - 2f' n_{2c}) a_1 + V a_2, \quad (4)$$

$$i \dot{a}_2 = (\epsilon_1 + \epsilon_2 - 2f n_{2c} - 2f' n_{2a}) a_2 + V a_1,$$

где

$$f = \sum_{k\lambda} \omega_{k\lambda} |u_{k\lambda}|^2, \quad f' = \sum_{k\lambda} \omega_{k\lambda} |u_{k\lambda}|^2 \cos k(\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_c).$$

Константа f представляет собой Стоксов сдвиг энергии (или фактор Хуанга — Риса). Константа f' описывает сдвиг уровня одного атома под влиянием деформации, создаваемой другим атомом. Так как $n_{2a} + n_{2c} = |a_1|^2 + |a_2|^2 = 1$, то учет f' приводит лишь к перенормировке $f \rightarrow f - f' \equiv f_e$.

Введем переменные $n = |a_2|^2 - |a_1|^2$, $p = a_1 a_2^* + a_1^* a_2$, $r = i a_1 a_2^* - i a_1^* a_2$. Дифференцируя их и используя (4) получаем:

$$\begin{aligned} \dot{n} &= -2Vr, \\ \dot{p} &= -2f_e nr, \\ \dot{r} &= 2Vn + 2f_e np. \end{aligned} \quad (5)$$

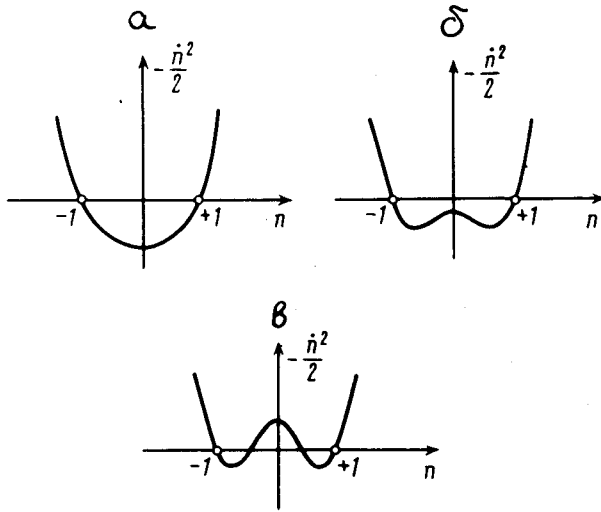
Будем считать, что в начальный момент времени возбуждена примесь a ($n_{2a} = |a_1|^2 = 1$, $n_{2c} = |a_2|^2 = 0$). Соответственно этому будем определять константы интегрирования C . Исключая из (5) p и r , получим

$$\frac{\dot{n}^2}{2} + (2V^2 - f_e^2) n^2 + \frac{1}{2} f_e^2 n^4 + C = 0, \quad (6)$$

что совпадает с уравнением движения классической частицы в заданном потенциальном рельефе. Его вид зависит от соотношения параметров f_e и V и изображен на рисунке. Видно, что при $f_e < 2|V|$ возбуждение из одного центра через некоторое время полностью переходит на другой (из точки $n = -1$ в точку $n = 1$). Ситуация изменяется в случае, когда $f_e \geq 2|V|$ (рис. в). Решение (6) в этом случае имеет вид (см.²):

$$n^2(t) = 1 - \frac{4V^2}{f_e^2} \text{Sn}^2 f_e t,$$

где $\text{Sn}x$ — эллиптический синус, зависящий кроме указанного аргумента еще и от параметра $\lambda = 2|V|/f_e$. При $\lambda \ll 1$ $\text{Sn}x = \sin x$ — колебания становятся гармоническими и с малой амплитудой. Таким образом, электрон-фононное взаимодействие, оставаясь слабым в обычном смысле слова ($f_e \ll \omega_D$), приводит все же к локализации возбуждения на одном узле, если $f_e > 2|V|$.



Вид эффективного потенциала в случае $f_e < \sqrt{2}|V|$ (а), $\sqrt{2}|V| < 2|V|$ (б), $f_e > 2|V|$ (в)

Обсуждавшиеся выше колебания заселенностей имеют реальный физический смысл, если их период существенно меньше времени жизни возбуждения. Такие условия выполняются, например, для рубина при низких температурах (см.² и цитированную там литературу).

Рассмотренное здесь взаимодействие приводит к интересным особенностям в распространении возбуждений в кристалле. В этом случае вместо (4) с учетом лишь константы f имеем ($\epsilon = \epsilon_2, \epsilon_1 = 0, n$ — номер узла):

$$i \dot{a}_n = (\epsilon - 2f|a_n|^2)a_n + \sum_m V_{nm} a_m,$$

что для состояний большого радиуса дает нелинейное уравнение Шредингера с анизотропной массой. Ограничимся здесь одномерным случаем и учтем взаимодействие V лишь ближайших соседей. Решение (7) будем искать в виде $a_n = \varphi(an - st)l^{-iE_k t + ikan}$. Подставляя a_n в (7), получаем $s = -2Va \sin ka$ и одномерное уравнение Шредингера для $\varphi(x)$, которое, как известно³, имеет решение $\varphi(x) = (\sqrt{\kappa a/2})(1/\text{ch}\kappa x)$. В нашем случае $\kappa = \kappa_k = -(f/2aV \cos ka)$, $E_k = \epsilon + (2 + (\kappa_k a)^2)V \cos ka$. Все выражения справедливы при $|\kappa_k a| \ll 1$, a — постоянная решетки. Из выражения для κ_k видно, что сколь угодно слабое взаимодействие f играет кардинальную роль для состояний с $ka = \pi/2$. Они всегда являются микроскопическими. В случае же $f > 2|V|$ — все экситонные состояния являются солитоноподобными и микроскопическими. Область $ka \approx \pi/2$ является выделенной по той причине, что формально определенная по второй производной от спектра, найденного при $f=0$, эффективная масса экситона обращается в бесконечность, поэтому даже слабое взаимодействие приводит к локализации.

Автор благодарен В.М.Аграновичу, А.Г.Мальшукову, В.И.Рупасову за критическое обсуждение результатов работы.

Литература

1. *Агранович В.М., Галанин М.Д.* Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М.: изд.Наука, 1978.
2. *Антонюк Б.П.* ЖЭТФ, 1981, 80, 2221.
3. *Рашба Э.И.* Оптика и спектроскопия. 1957, 2, 88.

Институт спектроскопии
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
18 декабря 1981 г.
