

7000 STÜTTGART 1,
 POSTFACH 506 - HOLZGARTENSTRASSE 16
 HAUPTINGANG: MAX-KADE-WEG
 RUF 2 07 31 - FERNSCHREIBER 07 - 22450

Puškarov, Ch.:

LOKALISIERTE EXCITONEN IN MOLEKÜLKRYSTALLEN
 BEI EBENEN DEFECTEN

Bälgarska Akademija na naukite - Izvestija na Fizičeskija Institut s ANEB. Sofija: Izdatelstvo na Bälgarskata Akademija na naukite, Tom (Band) XXIV, 1973, S. 109 - 112.
 [Russ.: Lokalizovannye ěksitony v molekuljarnych kristallach pri naličii ploskich defektov, mit Zusammenfassung in Bulgarisch, S. 112 und Englisch, S. 113.]

(109)

In den Arbeiten [1-3] wurde die Theorie der lokalisierten Excitonenzustände in Molekülkristallen bei einem linearen Defekt (Dislokation) aufgestellt. In der vorliegenden Arbeit wird die Möglichkeit untersucht, lokale und quasilokale Excitonenzustände in Molekülkristallen bei einem zweidimensionalen (ebenen) Defekt aufzuzeigen. Dieser Defekt tritt in den Fällen auf, wenn die periodische Kristallstruktur an der Oberfläche (im Falle einer Ebene) verletzt wird, und die Art der Verzerrungen längs der besagten Oberfläche gleich ist. Die Ebene $|z=0$ sei die Ebene des Defekts. Den Hamiltonoperator des Kristalls, der diesem Fall entspricht, schreiben wir folgendermaßen:

$$(1) \quad H = \sum_r H_0(r) + \frac{1}{2} \sum_{r,r'} \{U(r-r') + V(\xi-\xi', z, z')\},$$

mit $|r=(\xi, z)=(x, y, z)$ - der Vektorradius des gegebenen Moleküls, $|H_0$ - der Operator der freien Moleküle mit dem Eigenwert $|\epsilon_f$ und den Eigenfunktionen $|\varphi(r)$; $U(r-r')$ der Operator für die Coulombsche Wechselwirkung der Moleküle, die sich in den Punkten $|r$ und $|r'$ befinden, der von den Koordinaten ihrer Elektronen und Kerne abhängt; $|V(\xi-\xi', z, z')$ zur Berechnung des Einflusses des ebenen Defekts. Der Indexstrich beim Summenzeichen bedeutet, daß keine Glieder mit $|r=r'$ vorhanden sind.

Da die Wellenfunktion des Grundzustandes $|\Phi_0 = \prod_r \varphi(r)$ ist, wird die Energie des defekten Kristalls im Zustand $|\Phi_0$ durch den Ausdruck

$$(2) \quad E = (\Phi_0, H\Phi_0) = N\epsilon_0 + \frac{1}{2} \sum_{r,r'} \{ \langle 00 | U(r-r') + V(\xi-\xi', z, z') | 00 \rangle \}$$

mit $|N$ - der Anzahl der Kristallmoleküle, wiedergegeben.

Wie in (2), so ist weiter

$$\langle f'g' | U(\mathbf{r}-\mathbf{r}') | fg \rangle = \int \varphi^{*'}(\mathbf{r}) \varphi^{*g'}(\mathbf{r}') U(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \varphi^f(\mathbf{r}') \varphi^g(\mathbf{r}) d\tau,$$

wobei die Integration nach den inneren Variablen des Moleküls durchgeführt wird.

Die Lösung der Schrödinger-Gleichung mit dem Hamiltonoperator (1) finden wir in der Form

(110)

$$\psi^f = \frac{1}{N} \sum_r \psi^f(\mathbf{r}) \varphi^f(\mathbf{r}) \prod_{r'} \varphi^0(\mathbf{r}') \quad (\mathbf{r} \neq \mathbf{r}').$$

Dann erhalten wir für die Amplitude $|\psi^f(\mathbf{r})$ in Heitler-London-Näherung folgende Gleichung

$$(3) \quad \mathcal{E} \psi^f(\mathbf{r}) - \sum_{r'} M(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \psi^f(\mathbf{r}') = \sum_{r'} A(\xi-\xi', z, z') \psi^f(\mathbf{r}'),$$

mit

$$A(\xi-\xi', z, z') = D(z) \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') + M'(\xi-\xi', z, z'),$$

$$\mathcal{E} = E - A_{r_f} - D_{r_f}, \quad A_{r_f} = \epsilon_f - \epsilon_0,$$

$D_{r_f} = \sum_{r'} \{ \langle f0 | U(\mathbf{r}-\mathbf{r}') | f0 \rangle - \langle 00 | U(\mathbf{r}-\mathbf{r}') | 00 \rangle \}$ - Energiedifferenz ei-

nes angeregten und nichtangeregten Moleküls mit allen übrigen Molekülen des Kristalls.

$M(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \equiv \langle f0 | U(\mathbf{r}-\mathbf{r}') | 0f \rangle$ charakterisiert die Energieübertragung von dem Molekül, das sich in P. r befindet, zum Molekül in P. r' . $D'_f(\xi)$ und $M(\xi-\xi', z, z')$ sind analog zu D_f und $M(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ und unterscheiden sich von ihnen, daß entsprechend U durch A ersetzt wird.

Führen wir in die Untersuchung die Greensche Funktion des idealen Kristalls $\hat{G}(\mathbf{r})$ ein. In E -Darstellung wird sie durch die Gleichung

$$\mathcal{E} \hat{G}(\mathbf{r}) - \sum_{r'} M(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \hat{G}(\mathbf{r}') = -\delta(\mathbf{r})$$

bestimmt, mit der Forderung, sie in der Unendlichkeit verschwinden zu lassen. In k -Darstellung ist

$$\hat{G}(\mathbf{k}) = [\mathcal{E}(\mathbf{k}) - \mathcal{E}]^{-1},$$

mit

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) = \sum_r M(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}},$$

und in Koordinatendarstellung

$$(4) \quad \hat{G}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \sum_k \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{\mathcal{E}(\mathbf{k}) - \mathcal{E}}.$$

Wir verwenden den Ausdruck (4) und schreiben die Gleichung (3) in der Form

$$(5) \quad \Psi(\mathbf{r}) = - \sum_{r'} \hat{G}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') f(z) \sum_{r''} f(z'') \Psi(\mathbf{r}'') R(\xi-\xi'),$$

wobei wir die Störung A folgendermaßen dargestellt haben

$$A(\xi-\xi', z, z') = f(z) f(z') R(\xi-\xi').$$

Da die Aufgabe translations-invariant in der Ebene $|z=\text{const.}$ ist, muß $\Psi(\mathbf{r})$ folgende Gestalt haben

$$\Psi(\mathbf{r}) \equiv \Psi(\xi, z) = \Psi_{\kappa}(z) e^{i\kappa\xi}.$$

(111) Dann folgt aus (5)

$$(6) \quad \Psi_{\kappa}(z) = -\tilde{R}(\kappa) \sum_{z'} \hat{G}(z-z') f(z') \sum_{z''} f(z'') \Psi_{\kappa}(z''),$$

mit

$$\tilde{R}(\kappa) = \sum_{\xi} R(\xi) e^{-i\kappa\xi}.$$

Wir multiplizieren (6) mit $f(z)$ und summieren über z , dann

erhalten wir nach Kürzung mit dem Wert $\sum_z f(z) \Psi_{\kappa}(z)$

$$(7) \quad 1 + \tilde{R}(\kappa) \sum_{z, z'} f(z) \hat{G}_{\kappa}(z-z') f(z') = 0.$$

Gleichung (7) bestimmt die am ebenen Defekt lokalisierten Excitonenzustände des Kristalls. In k -Darstellung hat (7) folgende Gestalt

$$(8) \quad 1 + \tilde{R}(\kappa) \sum_{k_z} \frac{|f(k_z)|}{\mathcal{E}(\kappa, k_z) - \mathcal{E}} = 0,$$

mit

$$f(k_z) = \sum_z f(z) e^{-ik_z z}, \quad \kappa = (k_x, k_y), \quad \mathbf{k} = (\kappa, k_z).$$

Die in (8) eingehende Funktion $|f(k_z)|$ hängt von der konkreten Art der Störung ab. Im Falle von Langwellen muß man damit rechnen, daß $|f(z)|$ sehr schnell mit Entfernung von der Ebene des Defekts abnimmt. Dann kann man die Fourier-Darstellung als

$$(9) \quad f(k_z) = \alpha + i\beta k_z$$

wiedergeben. Das Glied $i\beta k_z$ berücksichtigt eine eventuelle Nichtsymmetrie des Defekts. Nachdem (9) in (8) eingesetzt und von der Summation zur Integration übergegangen wurde, erhalten wir

$$(10) \quad 1 + \frac{\alpha \tilde{R}(\kappa)}{2\pi} \int \frac{1 + \gamma k_z^2}{\mathcal{E}(\kappa, k_z) - \mathcal{E}} dk_z = 0, \quad \gamma = \frac{\beta}{\alpha}.$$

In der Nähe des Bandrandes gilt

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) = \mathcal{E}(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*},$$

mit m^* - effektive Excitonenmasse.

Es gibt eine Lösung der Gleichung (10), wenn der Wert

$$\frac{\mu \tilde{R}(\kappa)}{1 + \mu \gamma \tilde{k}_z \tilde{R}(\kappa)} > 0, \quad \text{mit} \quad \mu = \frac{am^*}{\pi \hbar^2}$$

und sie hat die Gestalt

$$(11) \quad E_s - \Delta \epsilon_f - D_f - \mathcal{E}(0) - \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m^*} = \pm \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{\mu \tilde{R}(\kappa)}{1 + \mu \gamma \tilde{k}_z \tilde{R}(\kappa)} \right)^2.$$

(112)

Die Zeichen Plus und Minus beziehen sich jeweils auf das lokale und quasilokale Niveau. \tilde{k}_z ist eine Konstante von der Größenordnung des Wertes des maximalen Wellenvektors der Langwellenexcitonen. Wie aus (11) ersichtlich ist, hängen die entstandenen Niveaus noch von der kontinuierlichen Quantenzahl κ (Komponente des Wellenvektors in der Ebene) ab.

Wenn $\mu \tilde{R}(\kappa) \ll 1$ ist, dann ist

$$(12) \quad E_s - \Delta \epsilon_f - D_f - \mathcal{E}(0) - \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m^*} = \pm \frac{a}{(2\pi)^2} \frac{m^*}{\hbar^2} \tilde{R}^2(\kappa).$$

So sieht die Gleichung auch im Falle eines symmetrischen Defekts aus. Deshalb hängt das Dispensionsgesetz der an einem Defekt lokalisierten Excitonen quadratisch von der Störung ab, doch bei $\kappa \rightarrow 0$ sind die lokalen Niveaus durch einen endlichen Energiespalt vom Spektrumsniveau des idealen Kristalls abgetrennt. Dabei gibt es einen Unterschied verglichen mit den Phononen [4] und Magnonen [5], wobei bei $\kappa \rightarrow 0$ nicht nur der Wert des Energiespaltes, sondern auch die Energiestufe, bezüglich der der Energiespalt gemessen wird, gegen Null streben. Bei $\kappa \rightarrow 0$ befinden sich für den hier untersuchten Fall die abgespaltenen Niveaus im Energieabstand

$$\frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{\mu \tilde{R}(0)}{1 + \mu \gamma \tilde{k}_z \tilde{R}(0)} \right)^2$$

vom Bandrand des idealen Kristalls.

L I T E R A T U R

1. Lifšic, I.M., Puškarov, Ch.I.:

- Pis'ma [v redakciju] Ž[urnala] E[ksperimental'noj i] T[eoretičeskoj] F[iziki]. [Moskva], 11, 1970, [Nr 9], [S.] 456[-459].

cover-to-cover-translation in:

- J[ournal of] E[xperimental and] T[heoretical] P[hy-
sics] letters. New York, 11, 1970, Nr 9, S. 310 - 312:
Localized excitations in crystals with dislocations.

2. Puškarov, Ch.I.: Lokalizovannye ěksitony v molekular-
nych kristallach s linejnymi defektami (Lokalisierte
Excitonen in Molekulkristallen mit linearen Defekten),
- Bălgarska Akademiya na naukite - Izvestiya na Fizi-
českija Institut s ANEB. Sofija, 23, 1973, S. 95-101.
3. Puškarov, Ch.I.: Lokal'nye i kvazilokal'nye ěksitonnye
sostojanija v kristallach s linejnymi defektami (Lokale
und quasilokale Excitonenzustände in Kristallen mit
linearen Defekten).
- Bălgarska Akademiya na naukite - Izvestiya na Fizi-
českija Institut s ANEB. Sofija, 24, 1973, S. 101-106.
4. Lifšic, I.M., Kosevič, A.M.: Dinamika kristalličeskoj
rešetki s defektami (Dynamik eines Kristallgitters mit
Defekten). Preprint F[iziko-]T[echničeskogo] I[nstitu-
ta] A[kademii] N[auk] USSR (Vorabdruck des Physikalisch-
technischen Instituts der Akademie der Wissenschaften
der Ukrainischen SSR), Char'kov: 1965.
5. Puškarov, Ch.I.:
- Vestnik M[oskovskogo] G[osudarstvennogo] U[niversi-
teta]. [Moskva], 1968, Nr 6, [S.] 3.

Redaktionseingang
29.3.1972

Stuttgart, den 17. April 1975

i.A.

Ottmar Pertschi

(Ottmar Pertschi)
Dipl.-Übersetzer