Письма в ЖЭТФ, том 62, вып.8, стр.639 - 643

ДИФФУЗИЯ В НЕУПОРЯДОЧЕННОЙ СИСТЕМЕ С ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

Ф.С.Джепаров, Д.В.Львов, К.Н.Нечаев, В.Е.Шестопал

Институт теоретической и экспериментальной физики

117259 Москва, Россия

Поступила в редакцию 28 июля 1995 г.

Рассмотрены случайные блуждания в неупорядоченной среде при диполь-дипольном переносе. Доказан диффузионный характер длинновременной асимптотики и определен коэффициент диффузии. В основе анализа лежит новый эффективный метод численного моделирования, использующий прямой расчет фурье-образа пропагатора и периодическое продолжение системы без периодического продолжения начального условия.

1. Дипольный транспорт в проблеме случайных блужданий в неупорядоченных средах (СБНС) реализуется при миграции локализованных экситонов и при переносе спиновой поляризации. Наиболее подробные измерения проведены по деполяризации флуоресценции [1, 2] и методами нестационарной селективной лазерной спектроскопии [3, 4], вырожденного четырехволнового смешения [5] и β-ЯМР [6]. В теоретическом анализе применялись разные аналитические [4, 7 - 13] и численные [8, 14, 15] подходы. В частности, в [11] был разработан общий метод расчета пропагатора при умеренно больших временах. В настоящее время наиболее важен и сложен вопрос о длинновременной асимптотике процесса. Хотя формулировка диффузионной гипотезы [10, 13], по-видимому, уже общепринята, доказательства ее, как теоретические, так и экспериментальные, пока отсутствуют. Результаты экспериментов [4, 5], которые могли бы претендовать на измерение коэффициента диффузии D, заметно различаются. Еще больше разброс значений D, полученных в различных теоретических подходах (см. обсуждение в [13]). Исключение здесь составляет совпадение измерения [5] и расчета [12].

В данной работе проведен теоретический анализ длинновременной асимптотики для стандартной модели СБНС с дипольным переносом. Мы сформулировали новый метод численного моделирования на основе процедуры периодического продолжения системы и с его помощью исследовали фурье-образ пропагатора $P(\mathbf{k}, t)$, который является наблюдаемой величиной в опытах по четырехволновому смешению [5]. Для контроля результаты рассчитывались по двум разным компьютерным программам и метод был проверен на асимптотически точно решаемой модели дипольного переноса [16].

Из полученных результатов, в частности, следует новое значение коэффициента диффузии D. Поэтому совпадение значений D, полученное в работах [5, 12] является случайным, а отличие этого результата от нашего, по-видимому, обусловлено тем, что в [5] не было произведено важнейшее контрольное измерение зависимости результатов от волнового вектора (что отмечали и сами авторы), а теоретический метод расчета, примененный в [12], имеет только эвристическую, а не математическую оценку скорости сходимости и, следовательно, точности.

Полученное нами значение D лежит между величинами, соответствующими экспериментам [4, 5], что указывает на необходимость новых более точных измерений.

2. Процесс миграции локализованных возбуждений по системе случайно распределенных (в правильной решетке) примесей описывается кинетическим уравнением

$$\dot{p}_{ij} = -\sum_m (\nu_{mi}p_{ij} - \nu_{im}p_{mj}) \quad , \quad p_{ij}(t=0) = \delta_{ij} \ , \tag{1}$$

где $p_{ij}(t)$ – вероятность обнаружить возбуждение в момент t на i-ом узле примеси, если вначале оно было на узле j. В стандартной модели диполь-дипольного переноса $\nu_{ij} = \nu_0 r_0^6/|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^6$, где ν_0 - скорость перехода, соответствующая минимальному расстоянию r_0 между примесями, а $\mathbf{r}_i$ – радиус-вектор i-ой примеси. Расположение примесей предполагается некоррелированным, а их концентрация $c \ll 1$. В пределе малых концентраций характерный масштаб времени задается ферстеровской константой $\beta = (16/9)\pi^3(r_0^3/\Omega)^2 c^2 \nu_0$, где Ω – объем элементарной ячейки. Параметрически β совпадает со скоростью переноса ν_{ij} на среднем расстоянии $\bar{r} = r_0 c^{-1/3}$. При численном моделировании мы рассматривали простую кубическую решетку с элементарной ячейкой размером r_0, выделяли в ней куб с ребром $R \gg r_0$, задавали на его узлах псевдослучайную конфигурацию из $N = c(R/r_0)^3$ примесей и далее периодически продолжали ее (но не начальное условие к (1)) на всю бесконечную решетку. Аналогичный метод периодического продолжения ранее, с другими целями, был применен в работе [17].

Введем величины

$$\rho_j(\mathbf{k}, t) = \sum_m p_{jm}(t) \exp\left[i\mathbf{k}(\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_j)\right]. \tag{2}$$

Конфигурационное среднее $\langle \rho_j(\mathbf{k}, t) \rangle = P(\mathbf{k}, t)$ имеет смысл фурье-образа пропагатора и является непосредственно наблюдаемой величиной в экспериментах по четырехволновому смешению. Объединяя (1) и (2), получаем, что если $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j = R\mathbf{m}$, $\mathbf{m} \in Z^3$, то $\rho_i = \rho_j$, и, следовательно, достаточно решить конечную систему уравнений:

$$\dot{\rho}_i = -(A(\mathbf{k})\rho)_i = -\sum_{j=1}^{N} [W_{ji}(0)\rho_i - W_{ij}(\mathbf{k})\rho_j], \qquad \rho_i(\mathbf{k}, t=0) = 1, \tag{3}$$

где i, j теперь нумеруют узлы в кубе периодичности, и

$$W_{ij}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{m} \in Z^3} \nu_0 r_0^6 |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i - \mathbf{m}R|^{-6} \exp\left[i\mathbf{k}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i - \mathbf{m}R)\right]. \tag{4}$$

3. Конечная система (3) при малых значениях $|\mathbf{k}|$ дает основные сведения об асимптотике процесса на больших временах. Заметим, что, ограничиваясь малыми значениями $|\mathbf{k}|$, мы существенно ускоряем вычисления, поскольку при $\mathbf{k} = 0$ начальный вектор (3) – главный собственный вектор генератора $A(\mathbf{k} = 0)$. В процессе численного анализа изучается величина

$$P(\mathbf{k}, t|N) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \rho_i = \langle \bar{0} | \exp\left[-A(\mathbf{k})t\right] | \bar{0} \rangle \ , \tag{5}$$

где $\langle i|\bar{0}\rangle = 1/\sqrt{N}$ – среднее по всем конфигурациям, получающимся из данной переменами "центрального" узла. С ростом N $P(\mathbf{k},t|N)$ стремится к $P(\mathbf{k},t)$. Используя спектральное разложение эрмитова оператора $A(\mathbf{k})$, получаем, что

$$P(\mathbf{k},t|N) = \sum_{\mu=0}^{N-1} |<\mu|\bar{0}>|^2 \exp(-a_\mu(\mathbf{k})t) \quad ; \quad A(\mathbf{k})|\mu> = a_\mu(\mathbf{k})|\mu> \quad . \tag{6}$$

Низшее собственное значение $a_0(\mathbf{k}\to 0)$ единственно, а $|<0|\bar{0}>|^2 = 1+O(k^2)$. Вводя проекционные операторы $\pi = |\bar{0}><\bar{0}|$ и $\bar{\pi} = 1-\pi$, получаем:

$$a_0(\mathbf{k}) = <\bar{0}|A(\mathbf{k})|\bar{0}> + <\bar{0}|A(\mathbf{k})\bar{\pi}\frac{1}{a_0(\mathbf{k}) - \bar{\pi}A(\mathbf{k})\bar{\pi}}\bar{\pi}A(\mathbf{k})|\bar{0}> \quad . \tag{7}$$

Отсюда следует, что

$$a_0(\mathbf{k}) = D_{\alpha\beta}k_\alpha k_\beta - \sigma k^3 + O(k^4) = \bar{a}_0(\mathbf{k}) + O(k^4) \quad , \tag{8}$$

причем коэффициент $\sigma = (\pi^2/12)cr_0^3\nu_0$ полностью определяется первым слагаемым из (7) и может быть рассчитан, например, методом Пуассона–Эвальда [16]. Тензор диффузии удобно представить в форме $D_{\alpha\beta} = (\kappa_{\alpha\beta}/6)\bar{r}^2\beta$. При $N\to\infty$ в силу изотропии системы $D_{\alpha\beta}\to D\delta_{\alpha\beta}$, а $\kappa_{\alpha\beta}\to\kappa\delta_{\alpha\beta}$. Для рассчета $a_0(\mathbf{k})$ мы численно решали систему уравнений (3), вычисляли $P(\mathbf{k},t|N)$, аппроксимировали его формулой

$$P(\mathbf{k},t|N) = \exp\left(-\bar{a}_0(\mathbf{k})(t+b/\beta)\right) + (\bar{r}k)^2 f \exp\left(-a_1 t\right), \quad a_1 = (2\pi/R)^2 D\kappa_1 \quad , \tag{9}$$

и отыскивали такие N и t, при которых пропадала зависимость $\kappa_{\alpha\beta}, b, f, \kappa_1$ от $N, t, \mathbf{k}$ и c. Эта процедура эффективнее, чем прямая реализация формулы (7).

Для контроля коэффициент диффузии определялся также другим способом (с более быстрой сходимостью), который следует из соотношения

$$\sum_{ij}\rho_i^* A_{ij}(\mathbf{k})\rho_j / \sum_i |\rho_i|^2 \to \bar{a}_0(\mathbf{k}) \quad \text{при } t\to\infty \ . \tag{10}$$

4. Предложенный метод проверялся на известных точно решаемых моделях. В модели изотропных случайных прыжков (МИСП) пропагатор определяется уравнением [16]

$$\dot{P}_{xy} = -\sum_z[\nu_{zx}\xi_x P_{xy} - \nu_{xz}\xi_z P_{zy}], \qquad P_{xy}(t=0) = \delta_{xy}, \tag{11}$$

где $\mathrm{x},\mathrm{y},\mathrm{z}$ пробегают решетку Z^3, $\nu_{xz} = \nu_{zx} = \nu_{z-x,0}$, $\sum_x \nu_{x0}x^2 < +\infty$, $\{\xi_x\}$ – набор независимых положительных одинаково распределенных случайных величин с достаточным числом конечных обратных моментов.

Рассмотрим периодическую систему, оставляя величины ξ_x независимыми, когда x пробегает узлы куба V с центром в нуле и ребром R, и для любого целочисленного вектора y полагая $\xi_{x+Ry} = \xi_x$.

По аналогии с (2) введем величины

$$\rho_x(\mathbf{k},t) = \sum_y P_{xy}(t)\exp\left[i\mathbf{k}(\mathrm{x}-\mathrm{y})\right], \tag{12}$$

для которых $\rho_{x+Ry} = \rho_x$ и справедлива конечная система уравнений

$$\dot\rho_x = -(A(\mathbf{k})\xi\rho)_x = -\sum_{z\in V}[W_{zx}(0)\xi_x\rho_x - W_{xz}(\mathbf{k})\xi_z\rho_z], \qquad \rho_x(\mathbf{k}, t=0) = 1, \tag{13}$$

где теперь $\mathbf{x}, \mathbf{z}$ лежат внутри куба периодичности, и

$$W_{xz}(\mathbf{k}) = \sum_{m\in Z^3} \nu_{z,x+mR} \exp\left[i\mathbf{k}(\mathbf{z}-\mathbf{x}-\mathbf{m}R)\right]. \tag{14}$$

В МИСП величине $P(\mathbf{k}, t|N)$ (см. (5)) соответствует

$$\rho_1(\mathbf{k}, t) \equiv < 0|\exp(-A\xi t)\frac{\kappa_0}{\xi}|0> = < 0|\sqrt{\frac{\kappa_0}{\xi}}\exp(-\sqrt{\xi}A\sqrt{\xi}t)\sqrt{\frac{\kappa_0}{\xi}}|0>, \tag{15}$$

$$< \mathbf{x}|0> = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad ; \quad \frac{1}{\kappa_0} = \frac{1}{N}\sum_{x\in V}\frac{1}{\xi_x} \quad ; \quad N = R^3 \ .$$

Минимальное собственное значение оператора $\sqrt{\xi}A\sqrt{\xi}$ определяется выражением, совпадающим с (7), где $< x|\bar{0}> = \sqrt{\kappa_0/(\xi N)}$, при замене $A \to \sqrt{\xi}A\sqrt{\xi}$. Отметим, что второе слагаемое из (7) теперь имеет четвертый порядок по k и не дает вклада в коэффициент диффузии. Из первого слагаемого находим

$$D = \kappa_0 D_0 \ , \ D_0 = (1/6)\sum_x x^2\nu_{x0} \ . \tag{16}$$

Здесь D_0 – коэффициент диффузии на правильной решетке. Этот ответ при больших N прекрасно согласуется с полученным в [16] выражением для коэффициента диффузии :

$$D = \kappa D_0 \quad ; \quad \frac{1}{\kappa} = < \frac{1}{\xi_0} > ,$$

где $< \cdots >$ – среднее по ансамблю. Это означает, что пределы $N \to \infty$ и $t \to \infty$ в данной модели перестановочны, и что относительная точность определения D по формуле (16) порядка $1/\sqrt{N}$. Аналогично перестановочность этих пределов доказывается и для всех моделей, рассмотренных в [18]. Проверка численного алгоритма решения систем (3),(13) была проведена на МИСП с ξ равномерно распределенным на интервале (1,6), причем $< 1/\xi > \approx 10/< \xi >$. В результате для коэффициента диффузии было получено значение, совпадающее с (16) с точностью 10^{-6}.

5. Предложенный метод адекватно моделирует неупорядоченную систему (1), пока диффузионный радиус $r_D = \sqrt{6Dt}$ удовлетворяет условию

$$\epsilon_D = (2r_D/R)^2 = 4\kappa\beta t/N^{2/3} < 1 \ . \tag{17}$$

В противоположном пределе, при $\epsilon_D > 1$, мы имеем модель переноса по кристаллу со сложной большой элементарной ячейкой, содержащей N атомов. При малых $c \le 0.1$ и $k \le 0.1 \cdot 2\pi/R$ значение κ стабилизируется с точностью 8% вблизи $\kappa = 0.305$ при всех $\beta t \ge 10$ и $N \ge 150$ и монотонно изменяется при росте t и N или убывании k и c. При наибольшем из использованных $N \approx 2000$ критерий (17) выполнен до $\beta t_{max} \approx 130$, причем при $c = 0.05$

получается $\kappa = 0.301(4)$, а $a_1 \approx (2\pi/R)^2 D$. Из этого следует, что в нашей основной проблеме (1),(3), как и в точно решаемых моделях [18], существует

$$\lim_{t\to\infty}\lim_{N\to\infty} D(t,N) = \lim_{N\to\infty}\lim_{t\to\infty} D(t,N) = D$$

и длинновременная асимптотика в рассматриваемой проблеме является диффузионной.

Для сравнения укажем, что в теории GAF [9] $\kappa_{GAF} = 0.315$. Полуфеноменологическая теория [10,13] для расчета D использует формулу Шера–Лэкса [7] и дает $\kappa = \kappa_{SL} = 0.373$, модификация [12,13] теории GAF (развитая, в частности, для обобщения теории на одномерные и двумерные системы) приводит к $\kappa = \kappa_D = 0.186$, а авторы статьи [19] получили $\kappa = \kappa_{GJ} = 0.49$. Экспериментальные данные работы [4] не противоречат значению $\kappa = \kappa_{SL}$. Результат, приведенный авторами [5], соответствует $\kappa = \kappa_{GKM} = 0.147(23)$, что при правильном учете члена σk^3 из (8) дает $\bar{\kappa}_{GKM} = 0.168(26)$ [12]. Здесь мы пренебрегаем поправкой на дипольную анизотропию скоростей переходов, величина которой составляет около 10% [12,13].

Отметим, что длинновременная асимптотика для $P(\mathbf{k},t)$ наступает при значительно меньших βt, чем для автокоррелятора $< P_{00}(t) >$. Это свойство реализуется как во всех известных методах аналитических расчетов [13,20], так и в численном моделировании, что позволяет ограничиться сравнительно малыми значениями $N \approx 500$ для получения результатов с достаточной точностью и является одним из важнейших достоинств нашего метода.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 93-02-2170) и гранта J4I 100 Международного научного фонда и правительства России.

1. C.R.Gochanour and M.D.Fayer, J., Phys. Chem. **85**, 1989 (1981).
2. D.E.Hart, P.A.Anfinrud, and W.S.Struve, J. Chem. Phys. **86**, 2689 (1987).
3. М.Х.Ашуров, Т.Т.Басиев, А.И.Бурштейн и др., Письма в ЖЭТФ **40**, 98 (1984).
4. В.П.Гапонцев, Ф.С.Джепаров, Н.С.Платонов, В.Е.Шестопал, Письма в ЖЭТФ **41**, 460 (1985).
5. L.Gómez-Jahn, J.Kasinsky, and R.J.D.Miller, Chem. Phys. Lettr. **125**, 500 (1986).
6. Ю.Г.Абов, М.И.Булгаков, С.П.Боровлев и др., ЖЭТФ **99**, 962 (1991).
7. H.Scher and M.Lax, Phys. Rev B**7**, 4491, 4502 (1973).
8. W.Y.Ching, D.I.Huber, and B.Barnet, Phys. Rev. B**17**, 5025 (1978).
9. C.R.Gochanour, H.C.Andersen, and M.D.Fayer, J. Chem. Phys. **70**, 4254 (1979).
10. Ф.С.Джепаров, Радиоспектроскопия (Пермь) **13**, 135 (1980).
11. Ф.С.Джепаров, В.С.Смелов, В.Е.Шестопал, Письма в ЖЭТФ **32**, 51 (1980).
12. Ф.С.Джепаров, Письма в ЖЭТФ **52**, 894 (1990).
13. Ф.С.Джепаров, ЖЭТФ **99**, 982 (1991).
14. S.K.Lyo, Phys. Rev. B**20**, 1297 (1979).
15. О.К.Алимов, М.Х.Ашуров, Т.Т.Басиев и др., Труды ИОФАН **9**, 50 (1987).
16. Ф.С.Джепаров, В.Е.Шестопал, ТМФ **94**, 496 (1993).
17. B.Derrida, J. Stat. Phys. **31**, 433 (1983).
18. Ф.С.Джепаров, В.Е.Шестопал, Письма в ЖЭТФ **60**, 178 (1994).
19. M.Goldman and J.Jacquinot, J. Physique **43**, 1049 (1982).
20. J.-P.Bouchaud and A.George, Phys. Rep. **185**, 127 (1990).