การดัดแปลงวิธีการคิวมูแลนท์ของปัญหาผลึกโมเลกุลผสม

นายวิทยา อมรกิจบำรุง

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาฟิสิกส์

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ.๒๕๒๔

MODIFIED CUMULANT TREATMENT OF THE MIXED MOLECULAR CRYSTAL PROBLEM

Mr. Vittaya Amornkitbamrung

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Department of Physics

Graduate School

Chulalongkorn University

1981

Thesis Title	Modified Cumulant Treatment of the Mixed Molecular Crystal Problem
By	Mr. Vittaya Amornkitbamrung
Department	Physics
Thesis Advisor	Dr. I-Ming Tang

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in partial fulfillment of the requirements for the Master's degree.

.....Dean of Graduate School
(Associate Professor Supradit Bunnag, Ph.D.)

Thesis Committee

.....Chairman
(Professor Virulh Sa-yakanit, F.D.)

.....Member
(Assistant Professor Pisistha Ratanavararaksa, Ph.D.)

.....Member
(Assistant Professor Somphong Chatraphorn, M.Sc.)

.....Member
(I-Ming Tang, Ph.D.)

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การดัดแปลงวิธีการคิวมูแลนท์ของปัญหาผลึกโมเลกุลผสม

ชื่อนิสิต นาย วิทยา อมรกิจบำรุง

อาจารย์ที่ปรึกษา Dr. I-Ming Tang

ภาควิชา ฟิสิกส์

ปีการศึกษา ๒๕๒๓

บทคัดย่อ

แต่ก่อนนั้น การศึกษาแถบเอ็คไซทอนของปัญหาผลึกโมเลกุลผสมใช้การประมาณค่า $P_n(c) = c$ ซึ่งใช้ได้เฉพาะเมื่อความเข้มของสิ่งเจือปนมีค่าต่ำ งานวิจัยนี้ได้ปรับปรุงเพื่อให้ทฤษฎีใช้ได้ที่ความเข้มทั่ว ๆ ไป และมีสมมาตรระหว่างส่วนประกอบทั้งสอง โดยใช้ค่า $P_n(c)$ ที่ได้จากการวิเคราะห์แผนภาพของ $P_n(c)$ เมื่อคิดเฉพาะแผนภาพโมโนเมอร์ ดังนั้นพลังงานโมโนเมอร์เซ็ลฟ์ซึ่งคำนวณโดยใช้คิวมูแลนท์จากแผนภาพโมโนเมอร์ จึงมีความคลาดเคลื่อนในตัวเอง ค่าความหนาแน่นสถานะของ แนฟธะลีน $^1B_{2u}$ คำนวณจากความสัมพันธ์ "ข้อจำกัดเฟรงเคล-เดวีดอฟ" ดิสเพอชั่น ทำให้สามารถหาความสัมพันธ์ระหว่างค่าส่วนกลับของแทรบเด็พธ์และพลังงานของเอ็คไซทอนที่บางค่าของความเข้มของสิ่งเจือปนได้ งานวิจัยนี้แสดงผลที่ค่าความเข้ม c เท่ากับ ๐.๐, ๐.๒, ๐.๔, ๐.๖, ๐.๘ และ ๑.๐ .

Thesis Title	Modified Cumulant Treatment of the Mixed Molecular Crystal Problem
Name	Mr. Vittaya Amornkitbamrung
Thesis Advisor	Dr. I-Ming Tang
Department	Physics
Academic Year	1980

ABSTRACT

In the previous studies of the exciton band in the mixed molecular crystal problem, the approximation that $P_n(c) = c$ which is only valid for very low concentration of impurities was used. The present work extends the theory to arbitrary concentrations and modifies it so that symmetry between two constituents exist. The modification consists of substitution a form of $P_n(c)$ which incorporates only monomer graph in the graphic analysis of $P_n(c)$. The monomer self energy which calculated by using cumulants constructed from monomer graph will now be self consistent. We have calculated the density of states of $^1B_{2u}$ Naphthalene using the "restricted Frenkel-Davydov" dispersion relation. The connection between the reciprocal trap depth and the energy of the exciton at some impurity concentrations are then evaluated. In this research we show the results for c equals to 0.0 , 0.2 , 0.4 , 0.6 , 0.8 and 1.0 .

ACKNOWLEDGEMENTS

I have benefited from the help and advice of Dr. I-Ming Tang throughout this research. And I would like to thank him for reading the manuscript and his numerous suggestions for amendments and improvements. Sincere thanks are given to Mr. Rangsan Chalurmsri for his helping in writing the computer programs.

I would like to acknowledge the kind support of the University Development Commission, the Office of University Affairs, for providing the scholarship and of the Graduate School of Chulalongkorn University for the research scholarship and the assistantship.

Finally, I would like to thank Miss Kanjana, Miss Somlak and Miss Benjawan for their careful typing of the manuscript. And I thank all of my friends for their helpful about the typing.

TABLE OF CONTENTS

page

ABSTRACT iv

ACKNOWLEDGEMENTS vi

LIST OF TABLES x

LIST OF FIGURES xi

CHAPTER I INTRODUCTION 1

1.1 Mixed Crystal 1

1.2 Symmetry Elements of Naphthalene Crystals 3

1.3 Excitons and Exciton Bands 6

1.3.1 Mott-Wannier Exciton 6

1.3.2 Frenkel Excitons 7

1.3.3 Restricted Frenkel Excitons Limit 9

1.3.4 Exciton Bands 9

1.4 The Density of States 10

1.5 Quantitative Tests of Mixed Molecular Crystal Theory 12

CHAPTER II THEORETICAL DEVELOPMENT 15

2.1 Perturbation Expansion 15

2.2 Diagram Expansion 25

2.3 Monomer 30

2.4 Dimers 40

2.4.1 Hong and Kopelman's Results 41

2.4.2 Suporn's Results 55

page

CHAPTER III MATHEMATICAL DISCUSSION OF THE DIFFERENCE BETWEEN $m-P_n(c)$ 70

3.1 Cumulant Average of the Green's Function.. 70

3.2 Evaluation of $\langle c_1 c_2 \ldots c_n \rangle$ in Analytical Expression 72

3.3 Description of $P_n(c)$ Polynomials in Terms of Graph..... 76

3.4 Set up the Self Energy for the Mixed Molecular Crystal 82

CHAPTER IV NUMERICAL TECHNIQUES 85

4.1 Introduction 85

4.2 Determination of the Density of States ... 86

4.3 The Method of Least Squares for Curve Fitting 96

4.4 Determination of $\int \{ \rho(E')/(E - E') \} dE'$ 102

CHAPTER V RESULTS AND DISCUSSION 115

5.1 Results 115

5.2 Discussion 117

APPENDIX A MATHEMATICAL RELATION 118

A.1 Stirling Numbers of the First Kind 118

A.2 Stirling Numbers of the Second Kind 121

A.3 Generating Function of Stirling Numbers of the Second Kind 123

page

A.4 Connection Between $P_n(c)$ Function and Stirling Numbers 124

APPENDIX B COMPUTER PROGRAMS 127

B.1 Density of States 127

B.2 Curve Fitting 130

B.3 Integration 132

REFERENCES 139

VITA 142

LIST OF TABLES

Table		page
1.4.1	Excitation Exchange Interaction Parameters for the $^1B_{2u}$ State of Naphthalene	12
3.2.1	Multiple - Occupancy Polynomials or Cumulant Coefficients $P_n(c)$ for $n \leq 6$	76
4.2.1	The Density of States	87
4.3.1	The Values of a, b, c, and d in three Domains	99
4.3.2	The Curve Intersection Points	100
4.4.1	The Monomer Energies and the Reciprocal Trap Depth at c = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0	104
A.1.1	Stirling Numbers of the First Kind	120

LIST OF FIGURES

Figure		page
1.1.1	Naphthalene-h_8	2
1.1.2	Naphthalene-d_8	2
1.2.1	Axis Convention in Naphthalene Crystal	3
1.2.2	The Naphthalene Unit Cell	5
1.3.1	Mott-Wannier Excitons	7
1.3.2	Frenkel Excitons	8
2.4.1	Possible Scattering Routes Given by $\bar{\delta}(\vec{k} - \vec{k}_1 + \vec{k}_2 - \vec{k}_3) \times \bar{\delta}(\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}_3 - \vec{k})$	43
2.4.2	Diagrams Included in the Second - Order Self - Energy Part $\Sigma_2(\vec{k})$	44
2.4.3	Typical Diagrams Included in $\Sigma_2(\vec{k})$	45
2.4.4	Typical Diagrams Included in $\Sigma_2(\vec{k})$	46
2.4.5	Diagrams Representing the Expansion of $\Sigma_2(\vec{k})$ in Terms of Partial Sums	48
4.2.1	The Density of States	95
4.3.1	The Density of States	101
4.4.1	The Monomer Energies and the Reciprocal Trap Depth at $c = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$	111
5.1.1	Results of the Monomer Energies and the Reciprocal Trap Depth in the Same Graph	116

Figure page

B.3.1 Density of States $\rho_o(E')$ and the Intervals of Integration 132

B.3.2 Interval Integration When E is in Curve $\rho_o(E')$ 133