

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
INSTITUT ZA FIZIKU

Природно-математички факултет
Радна заједница заједничких послова
ДОЗАГА

Датум:	13. XII. 1982		
Општија	Број	Пажност	Вредност
03	413/6		

MR DRAGOLJUB MIRJANIĆ

ANALIZA DIELEKTRIČNIH OSOBINA MOLEKULARNIH
KRISTALA I FEROELEKTRIKA

- Doktorska disertacija -

Novi Sad, 1983.

Ova teza je uradjena u laboratoriju za teorijsku fiziku Instituta za fiziku Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu.

Koristim priliku da na ovom mjestu zahvalim mentoru ove teze prof.dr MARIU ŠKRINJARU na nesobičnoj pomoći i pokazanom razumjevanju u toku rada.

Posebno se zahvaljujem prof.dr BRATISLAVU TOŠIĆU koji mi je još od diplomskog i magistarskog rada pa sve do danas puno pomagao i time mnogo doprinijeo da se ova teza uspješno završi.

Za korisne sugestije i diskusiju u toku rada puno hvala docentu dr DARKI KAPORU i asistentu JOVANU ŠETRAJČIĆU.

Tehničku pomoć u izradi ove disertacije pružila je Klasan Janja na čemu joj se puno zahvaljujem.

Autor

S a d r ž a j

UVOD

I GLAVA: KINEMATIČKA INTERAKCIJA EKSITONA I NJENE POSLEDICE

1. O optičkim pobudjenjima u molekularnim kristalima	1
2. Kinematički nivoi u teoriji eksitona	12
3. Kinematički efekti pri visokim koncentracijama	25
4. Uticaj kinematičkih efekata na dielektrične karakteristike molekularnih kristala	39

II GLAVA: EFEKTI EKSITON-FONON INTERAKCIJE

1. O različitim definicijama operatora eksiton-fonon interakcije	53
2. Eksiton-fonon interakcija kao uzrok Bose-kondenzacije eksitona	57
3. Dielektrične osobine kristala u prisustvu fonona	80
4. Uticaj fonona na širenje eksitonskih linija..	94

III GLAVA: OPTIČKE KARAKTERISTIKE FEROELEKTRIČNIH MATERIJA

1. O feroelektricima	99
2. Efektivni hamiltonijan feroelektrika	106
3. Dielektrična konstanta feroelektrika male koncentracije	111
4. Analiza feroelektričnih modova pri visokim koncentracijama	117

ZAKLJUČAK

124

REFERENCE

127

U V O D

Cilj ove disertacije je analiza nekih do sada nedovoljno razjašnjenih fenomena u molekularnim kristalima i feroelektričnim materijalima (višestruki pikovi u koeficijentu apsorpcije, anomalno širenje linija, meki modovi u feroelektricima itd.). U molekularnim kristalima ispituju se prvenstveno optičke pojave dok se u feroelektricima uglavnom istražuju termodinamičke osobine sistema feroelektričnih pobudjenja. Optičke i feroelektrične pojave su naizgled dosta različite međusobno, pa bi se moglo postaviti pitanje zbog čega se dve raznorodne oblasti analiziraju u okviru jedne disertacije. Radi se o tome da je kinematika optičkih i feroelektričnih pobudjenja ista, a napred pomenuti nerazjašnjeni fenomeni ovdje se uglavnom objašnjavaju prisustvom kinematičke interakcije, pa se otuda molekularni kristali i feroelektrici ovdje paralelno tretiraju.

Kao što je poznato kinematička interakcija nastaje usled razlike u komutacionim relacijama za spinske (Pauli) i Bose operatore. Ukoliko se spinski hamiltonijan reprezentuje Bose operatorima u njemu se pojavljuju multibozonske interakcije koje u principu mogu da dovedu do nekih dodatnih pobudjenja u sistemu.

U ovoj disertaciji osnovna pažnja biće posvećena ulozi ovih dodatnih pobudjenja u različitim procesima koji se odigravaju u kristalu i njihov uticaj na dielektrične osobine kristala, kao što su prelamanje i apsorpcija svjetlosti u molekularnim kristalima i permeabilnost feroelektrika, odnosno pojava različitih modova u feroelektricima koji definišu fazne prelaze u njima.

Ovo bi u kratkim crtama bio osnovni cilj istraživanja u okviru ove disertacije. Pored ovoga kao glavnog nešto prostora je posvećeno eksiton-fonon interakciji i nekim njenim posledicama i to u prvom redu Bose kondenzacija eksitona i uticaju kondenzata na emisione i apsorpcione osobine kristala.

I G L A V A

KINEMATIČKA INTERAKCIJA EKSITONA I NJENE POSLEDICE

1. O OPTIČKIM POBUDJENJIMA U MOLEKULARNIM KRISTALIMA

Frenkelovi eksitonii su optička pobudjenja koja nastaju u molekularnim kristalima pod djelovanjem svjetlosti. Ako se molekularni kristali izlože elektromagnetsnom zračenju oni apsorbuju u ultraljubičastoj i vidljivoj oblasti talasnih dužina. Apsorbovani kvant svjetlosti, u molekuli na jednom čvoru kristalne rešetke, prebaci elektron iz osnovnog u neko pobudjeno stanje. Usled interakcije molekula i translacione simetrije kristala ovako nastalo pobudjenje na jednoj molekuli, prenosi se na sve ostale molekule (analogno prenosu mehaničkih oscilacija u nizu molekula ili atoma), pa se može tretirati kao pobudjenje kristala u cjelini. Ove optičke eksitacije nazivaju se i eksitonima malog radijusa obzirom da je radijus pobudjenog elektrona i nastale šupljine na jednoj molekuli znatno manji od konstante kristalne rešetke.

Osnove teorije eksitona postavili su Frenkel 1931.g. /1,2/ i Peierls 1932.g./3/ u okviru teorije optičkih osobina kristala. Teorija se razvijala sa osnovnim zadatkom da objasni mjenjanje energetskih stanja molekula prilikom ozračavanja kristala i svojstava tih kristala u odnosu na medjudjelovanje sa elektromagnetsnim zračenjem.

Sada ćemo ukratko istaknuti osnovne specifičnosti molekularnih kristala sa stanovišta međjudjelovanja.

Tipični molekularni kristali su formirani od aromatičnih molekula antracena, naftacena, pentacena, naftalina i benzo-
la. U odnosu na ostale tipove kristala odlikuju se izrazito slabom energijom vezivanja što pokazuju eksperimentalno odredjene, niske temperature topljenja i male topote sublimacije. Molekule u molekularnim kristalima povezane su van der Waalsovim silama, pa je interakcija među molekulima znatno manja od interakcije izmedju podsistema molekule. Ova činjenica omogućava da se podje od pretpostavke da su optičke osobine molekularnih kristala uglavnom odredjene osobinama izolovanih molekula i da se međjudjelovanje može smantrati perturbacijom.

Razmatranje eksitonskih stanja provodi se na modelu kristala izdjeljenog na elementarne ćelije unutar kojih se nalazi jedna ili više molekula. Za molekule se pretpostavlja da pri pobudjivanju kristala mogu preći iz osnovnog ($f=0$) u jedno od pobudjenih stanja ($f=f_0$) (dvonivoska energetska šema) ili u $F(f=1, 2, 3 \dots F)$ pobudjenih stanja (multinivoska energetska šema). Indeksom f označen je skup kvantnih brojeva koji karakteriše dato stanje molekule. Svakako da je relativno najjednostavnije razmatranje jednomolekularne elementarne ćelije u dvonivoskoj energetskoj šemi. Ovaj model je opravдан u slučaju kada je pobudjeno stanje molekule energetski dovoljno daleko od ostalih mogućih stanja.

Frenkel je u svojim radovima proučavao kristal sa jednom molekulom u elementarnoj ćeliji, dok je A.S.Davidov /4/ prvi razmatrao slučaj višemolekularne elementarne ćelije.

Ako se u elementarnoj ćeliji kristala nalazi σ jednako-kih molekula i ako se sa $\vec{n}_\alpha (\alpha=1, 2, \dots, \sigma)$ označi položaj α -te molekule u ćeliji određenoj vektorom rešetke \vec{n} , tada se hamiltonijan molekularnog kristala, u adijabatskoj aproksimaciji, može napisati u obliku

$$H = \sum_{\vec{n}_\alpha} H_{\vec{n}_\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}_\alpha, \vec{m}_\beta} V_{\vec{n}_\alpha, \vec{m}_\beta} \quad (1.1)$$

gdje je $H_{\vec{n}_\alpha}$ operator energije molekule na mjestu \vec{n}_α , a $V_{\vec{n}_\alpha, \vec{m}_\beta}$ je operator medjudjelovanja molekula \vec{n}_α i \vec{m}_β . Za molekule se pretpostavlja da su neutralne, pa operator $V_{\vec{n}_\alpha, \vec{m}_\beta}$ u prvoj aproksimaciji određuje dipol-dipol medjudjelovanje molekula.

$$V_{\vec{n}_\alpha, \vec{m}_\beta} = \frac{1}{r_{\vec{n}_\alpha, \vec{m}_\beta}^3} \left\{ \vec{d}_{\vec{n}_\alpha} \cdot \vec{d}_{\vec{m}_\beta} - \frac{3}{r_{\vec{n}_\alpha, \vec{m}_\beta}^2} (\vec{d}_{\vec{n}_\alpha} \cdot \vec{r}_{\vec{n}_\alpha, \vec{m}_\beta}) (\vec{d}_{\vec{m}_\beta} \cdot \vec{r}_{\vec{n}_\alpha, \vec{m}_\beta}) \right\} \quad (1.2)$$

gdje je $\vec{d}_{\vec{n}_\alpha}$ operator dipolnog momenta molekule \vec{n}_α , a $\vec{r}_{\vec{n}_\alpha, \vec{m}_\beta}$ je radijus vektor koji spaja molekule \vec{n}_α i \vec{m}_β . S obzirom da se $V_{\vec{n}_\alpha, \vec{m}_\beta}$ može smatrati smetnjom, Schrödingerova jednačina za (1.1) rješavana je računom smetnje, a takav račun se u literaturi naziva Heitler-Londonova aproksimacija /5, 6/.

Ova metoda se može koristiti ako je medjudjelovanje molekula slabo i ima smisla za najniža pobudjena stanja cijelog niza molekularnih kristala /12/. Za te kristale spektar najnižih pobudjenih stanja malo se razlikuje od odgovarajućih spektara molekula u gasovitom i tečnom stanju. Postoje međutim, molekularni kristali za koje je razlika ovih spektara bitna

što se svakako može pripisati ne tako slabom medjudjelovanju molekula u kristalu. Za ovakve slučajeve Heitler-Londonova aproksimativna metoda ne daje dobre rezultate. Navešćemo još jedan takav primjer koji će kasnije biti razmatran. U molekularnim kristalima izloženim laserskim zracima stvara se relativno visoka koncentracija eksitona, a to znači da se istovremeno pobudjenje više molekula. Efekti koji se pri tome javljaju, kao posledica interakcije eksitona, ne mogu se korektno opisati Heitler-Londonovom metodom jer se u njoj uzima u obzir pobudjenje samo jedne molekule i prenošenje tog pobudjenja.

Pri razmatranju kristala sa samo jednom molekulom u elementarnoj ćeliji ($\tilde{n}_\alpha = \tilde{n}$), za energiju pobudjenog stanja dobija se izraz

$$E_f(x) = \Delta \epsilon_f + D_{\tilde{n}}^f + L^f(\tilde{k}) \quad (1.3)$$

gdje je $\Delta \epsilon_f$ razlika izmedju energija pobudjenog i osnovnog stanja molekula tj. $\Delta \epsilon_f = \epsilon_f - \epsilon_o$, $D_{\tilde{n}}^f$ je promjena energije medjudjelovanja jedne molekule sa ostalim molekulama pri njenom prelazu iz osnovnog u pobudjeno stanje i matrični elementi $L^f(\tilde{k})$ karakteriziraju prenos pobudjenja f sa molekule \tilde{n}_α na molekulu \tilde{m}_β .

Kada jednom nedegenerisanom pobudjenom stanju izolovane molekule u kristalu, čija svaka elementarna ćelija ima σ molekula, odgovara σ zona pobudjenih stanja (σ eksitonskih zona) takvo cijepanje energetskog nivoa naziva se Davidov-ljevo cijepanje. Ako se kristal sa jednomolekularnim ćelijama razmatra u multinivoskoj šemi, za nedegenerisana pobudjena stanja molekule dobija se F eksitonskih zona, gdje je

$F > 1$ broj načina pobudjivanja molekula. Ovakvo cjevanje naziva se bêteovsko. U istom slučaju, za kristal sa σ molekula u svakoj elementarnoj ćeliji dobija se σF eksitonskih zona, što znači da dolazi i do Davidovljevog i do beteovskog cjevanja. U radu će biti analizirana i složenost kristalne rešetke i složenost šeme eksitonskih pobudjenja.

Za razmatranje jačeg međudjelovanja molekula, doprinos energiji eksitona od stanja kada se više molekula istovremeno pobudjuje, interakcije eksitona sa fononima, fotonima i sl. pogodna je metoda druge kvantizacije.

Teoriju eksitona u reprezentaciji druge kvantizacije razvio je Agranović /5,8/ polazeći od hamiltonijana (1.1) gdje je $\hat{n} = \hat{n}_\alpha$. Za operatorske funkcije $|\psi\rangle = \sum_{\vec{n}f} b_{\vec{n}f} |\varphi_{\vec{n}f}\rangle$ operator energije kristala (1.1) u reprezentaciji druge kvantizacije ima oblik

$$H = \sum_{\vec{n}f} E_{\vec{f}} b_{\vec{n}f}^\dagger b_{\vec{n}f} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}, \vec{m}} W_{\vec{n}\vec{m}} (f'g'; f, g) \cdot b_{\vec{n}f}^\dagger b_{\vec{n}f} b_{\vec{m}g}^\dagger b_{\vec{m}g} \quad (1.4)$$

gdje sumiranje se vrši po svim vrijednostima $f', g', \vec{f}, g, \vec{n}$ i \vec{m} uz $\vec{n} \neq \vec{m}$. Operatori $b_{\vec{n}f}^\dagger$ i $b_{\vec{n}f}$ su Fermi operatori i zadovoljavaju dopunski uslov $\sum_f b_{\vec{n}f}^\dagger b_{\vec{n}f} = 1$, što znači da se pobudjuje jedan elektron po molekuli. Za realne molekularne funkcije $\varphi_{\vec{n}f}$ matrični elementi $W_{\vec{n}\vec{m}}$ su realni i imaju sljedeća svojstva

$$W_{\vec{n}\vec{m}} (f'g'; f, g) = W_{\vec{n}\vec{m}} (f, g; f', g') = W_{\vec{n}\vec{m}} (g'f'; g, f); \quad W_{\vec{n}\vec{m}} = W_{\vec{m}\vec{n}}. \quad (1.5)$$

Hamiltonian kao što je (1.4) obično se podeljava postupcima koji treba da što veći dio interakcije uključi u energiju slobodnih kvazičestica da bi se na taj način polazni inter-

agirajući sistem zamjenio ekvivalentnim sistemom slobodnih ili skoro slobodnih kvazičestica. Za slučaj dvonivoske energetske šeme i mali broj pobudjenih molekula u odnosu na ukupan broj molekula je u radu /8/ to uradjeno i dobijen hamiltonian

$$H = E_0 + \sum_{\vec{k}} E_f(\vec{k}) B_{\vec{k}}^+ B_{\vec{k}}. \quad (1.6)$$

Operatori $B_{\vec{n}f}^+$ i $B_{\vec{n}f}$ su Bose-operatori uvedeni približnim relacijama:

$$B_{\vec{n}f} = b_{\vec{n}o}^+ b_{\vec{n}f}, \quad B_{\vec{n}f}^+ = b_{\vec{n}f}^+ b_{\vec{n}o}. \quad (1.7)$$

U slučajevima kada broj zaposjednuća bozona poprima vrijednosti veće od jedan, zamjena (1.7)s obzirom na

$$\hat{N}_{\vec{n}f} = b_{\vec{n}f}^+ b_{\vec{n}f}, \quad \sum_f N_{\vec{n}f} = 1, \quad \sum_{\vec{n}f} N_{\vec{n}f} = 6N, \quad \sum_f b_{\vec{n}f}^+ b_{\vec{n}f} = 1$$

dovodi do pojave "nefizikalnih" stanja /12,13/. Zato su za slučaj dvonivoske šeme uvedeni novi operatori kreacije i anihilacije pobudjenja /12/

$$P_{\vec{n}f}^+ = b_{\vec{n}f}^+ b_{\vec{n}o}, \quad P_{\vec{n}f} = b_{\vec{n}o}^+ b_{\vec{n}f} \quad (1.8)$$

koji se nazivaju Pauli operatori i koji zadovoljavaju sledeće komutacione relacije /9,12/:

$$\begin{aligned} [P_{\vec{n}f}, P_{\vec{n}'f'}^+] &= (1 - 2 P_{\vec{n}f}^+ P_{\vec{n}f}) \delta_{\vec{n} \vec{n}'} \delta_{f f'}, \\ [P_{\vec{n}f}, P_{\vec{n}f}^+] &= [P_{\vec{n}f}^+, P_{\vec{n}f}^+] = 0 \end{aligned} \quad (1.9)$$

i relacije $P_{\vec{n}f}^2 = P_{\vec{n}f}^{+2}$, $P_{\vec{n}f}^+ P_{\vec{n}f} = b_{\vec{n}f}^+ b_{\vec{n}f}$, $1 - P_{\vec{n}f}^+ P_{\vec{n}f} = b_{\vec{n}o}^+ b_{\vec{n}o}$.

Ako se u (1.4) uvedu Pauli operatori (1.8) i izvrši sumiranje po f; g; f i g = 0, f dobije se eksitonski hamiltonijan

$$H_{ex} = H - E_0 = \sum_{\vec{n}} (\Delta + D_{\vec{n}}) P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{n}} + \frac{1}{2} \sum'_{\vec{n}, \vec{m}} X_{\vec{n} \vec{m}} P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{m}} + \\ + \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}, \vec{m}} Y_{\vec{n} \vec{m}} P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{m}} P_{\vec{m}}^+ P_{\vec{n}} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}, \vec{m}} Z_{\vec{n} \vec{m}} (P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{m}}^+ + P_{\vec{n}} P_{\vec{m}}) \quad (1.10)$$

gdje su uvedene sljedeće oznake

$$\Delta = \Delta \mathcal{E}_f, \quad X_{\vec{n} \vec{m}} = 2 W_{\vec{n} \vec{m}}(fo;of), \quad Z_{\vec{n} \vec{m}} = W_{\vec{n} \vec{m}}(ff;oo) \quad (1.11)$$

$$Y_{\vec{n} \vec{m}} = W_{\vec{n} \vec{m}}(00;00) + W_{\vec{n} \vec{m}}(ff;ff) - 2 W_{\vec{n} \vec{m}}(of;of).$$

U (1.10) je ispušten indeks f što je uobičajeno za slučaj dvonivoske energetske šeme. Članovi proporcionalni sa P i PPP su izostavljeni, jer se pretpostavilo da kristal ima centar inverzije koji se poklapa sa centrom inverzije molekula /10/.

Pauli operatori (1.8) ne zadovoljavaju ni Fermi ni Bose komutacione relacije pa se kvazičestice (u našem slučaju eksiton) ne pokoravaju ni Fermi ni Bose statistici (8,11). S obzirom da za njih nije razvijena odgovarajuća statistika ne mogu se koristiti uobičajene statističke relacije za izračunavanje fizikalnih veličina razmatranog sistema. Osim toga, komutacione reakcije za Pauli operatore (1.9) nisu invarijantne u odnosu na uobičajenu transformaciju prostorne rešetke - recipročna rešetka, čime je onemogućeno da se uzme u obzir translaciona simetrija kristala. Da bi se izbjegle ove poteškoće, bilo je potrebno naći egzaktnu bozonsku ili fermionsku reprezentaciju Pauli operatora da bi se sačuvale opšte fizikalne karakteristike polaznog sis-

tema.

Za slučaj slabo pobudjenog kristala (kada je mala koncentracija eksitona) Pauli operatori mogu se direktno zamjeniti Bose operatorima /8/ i eksitonski hamiltonijan može se dijagonalizirati. Ovakva aproksimacija ($P=B$) naziva se metoda približne druge kvantizacije. U okviru ove metode članovi hamiltonijana četvrtog reda po Pauli operatorima sasvim se odbacuju, a razlika izmedju Pauli i Bose komutacionih relacija zanemaruje. Na taj način se sa sistema pauliona prelazi na sistem slobodnih bozona što je korektno ako je i polazni sistem skoro slobodan. Ova metoda daje eksitonski hamiltonijan u harmonijskoj aproksimaciji po Bose operatorima.

Za opisivanje nelinearnih ili anharmonijskih efekata optički pobudjenja, koja se javljaju kao posledica interakcije elementarnih pobudjenja usled njihove relativno visoke koncentracije, nadjena je adekvatna metoda /12/ sa egzaktnom Bose reprezentacijom Pauli operatora

$$P_{\vec{n}} = \left[\sum_{y=0}^{\infty} \frac{(-2)^y}{(1+y)!} B_{\vec{n}}^{+y} B_{\vec{n}}^y \right]^{\frac{1}{2}} B_{\vec{n}}, \quad P_{\vec{n}}^+ = B_{\vec{n}}^+ \left[\sum_{y=0}^{\infty} \frac{(-2)^y}{(1+y)!} B_{\vec{n}}^{+y} B_{\vec{n}}^y \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (1.12)$$

Operator broja pauliona, koji je dat sa

$$\hat{L}_{\vec{n}} = P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{n}} = \sum_{y=0}^{\infty} \frac{(-2)^y}{(1+y)!} B_{\vec{n}}^{+y+1} B_{\vec{n}}^{y+1} \quad (1.13)$$

za stanja sa bilo kojim brojem bozona ima vlastite vrijednosti $L_{\vec{n}}=0$, ako je taj broj paran, i $L_{\vec{n}}=1$, ako je taj broj neparan.

Ova osobina operatora $L_{\vec{n}}$ je i razlog zašto se reprezenta-

cija (1.12) naziva egzaktna, a reprezentacija $P_{\vec{n}} = B_{\vec{n}}$ približna jer se pri njenoj primjeni ne mogu pojaviti "nefizikalna" stanja sa $L_{\vec{n}} > 1$.

Operatori $P_{\vec{n}}$ i $P_{\vec{n}}^+$ dati sa (1.12) zadovoljavaju komutacione relacije (1.9), jer se do Bose reprezentacije Pauli operatara i došlo na osnovu zahtjeva da reprezentacija ispunjava (1.9) i zahtjeva da $L_{\vec{n}}$ ima vlastite vrijednosti 0 i 1.

Do sada je razmatran eksitonski hamiltonijan u dvonivoskoj šemi, koja vrijedi ako se pobudjeni nivo nalazi dovoljno daleko od ostalih pobudjenih nivoa molekula.

Teorija eksitona za slučaj multinivoske šeme sa egzaktnom Bose reprezentacijom operatora kreacije i anihilacije pobudjenja na molekuli razvijena je u radu /9/. Sada u hamiltonijanu oblika (1.4) figurišu operatori $\alpha_{\vec{n}f}$ koji zadovoljavaju Fermi komutacione relacije za oba indeksa.

Operatori kreacije i anihilacije pobudjenja tipa f na molekuli su uvedeni su na sledeći način

$$\hat{P}_{\vec{n}f} = \alpha_{\vec{n}o}^+ \alpha_{\vec{n}f}, \quad \hat{P}_{nf} = \alpha_{\vec{n}f}^+ \alpha_{\vec{n}o}. \quad (1.14)$$

Ovi operatori nazvani kvazi-Pauli operatori, predstavljaju opštije slučaj operatora kreacije i anihilacije pobudjenja. Za njih vrijede kvazi-Pauli komutacione relacije

$$[\hat{P}_{\vec{n}f}, \hat{P}_{\vec{m}\mu}^+] = \delta_{\vec{n}\vec{m}} [\delta_{f\vec{n}} - (1 - \sum_{\nu=1}^F \hat{P}_{\vec{n}\nu}^+ \hat{P}_{\vec{n}\nu}) - \hat{P}_{\vec{n}\mu}^+ \hat{P}_{\vec{n}f}], \\ [\hat{P}_{\vec{n}f}, \hat{P}_{\vec{m}\mu}^-] = [\hat{P}_{\vec{n}f}^+, \hat{P}_{\vec{m}\mu}^+] = 0, \quad \hat{P}_{\vec{n}f} \hat{P}_{\vec{n}\mu} = \hat{P}_{\vec{n}f}^+ \hat{P}_{\vec{n}\mu}^+ = 0, \quad \hat{P}_{\vec{n}f} \cdot \hat{P}_{\vec{n}\mu} = 0 \quad (\mu \neq f) \quad (1.15)$$

U slučaju jednog, a ne F pobudjenih stanja, kvazi-Pauli operatori prelaze u Pauli operatore, zbog čega je i rečeno da su kvazi - Pauli operatori opštiji slučaj operatora kreacije i anihilacije pobudjenja na molekulama.

U opštem slučaju, nakon uvodjenja kvazi-Pauli operatora i poslije kanonske transformacije kojom se uklanjaju članovi linearni po operatorima \mathcal{P} , eksitonski hamiltonijan se može napisati u obliku $H_{ex} = H_2 + H_3 + H_4$, gdje indeksi 2,3 i 4 označavaju stepen datog člana po kvazi-Pauli operatorima. Ako se sa kvazi-Pauli operatora predje na Bose operatore relacijom

$$\mathcal{P}_{\vec{n}f} = \left(1 - \sum_{\mu \neq 0}^F \sum_{\rho=0}^{\infty} \frac{(-2)^{\rho}}{(1+\rho)!} B_{\vec{n}\mu}^{\rho+1} B_{\vec{n}\mu}^{\rho+1} \right) \hat{Y}_{\vec{n}f}^{1/2} \cdot B_{\vec{n}f} \quad (1.16)$$

gdje je

$$Y_{\vec{n}f} = \sum_{\rho=0}^{\infty} \frac{(-2)^{\rho}}{(1+\rho)!} B_{\vec{n}f}^{\rho} B_{\vec{n}f}^{\rho},$$

dobija se hamiltonijan razvijen u red po Bose operatorima

$$H_2 = h_2^{(2)} + h_2^{(4)} + \dots + h_2^{(2n)} \quad (1.17)$$

$$H_3 = h_3^{(3)} + h_3^{(5)} + \dots + h_3^{(3+2n)} \quad (1.18)$$

$$H_4 = h_4^{(4)} + h_4^{(6)} + \dots + h_4^{(4+2n)}. \quad (1.19)$$

Indeksi u zagradama označavaju stepen datog člana po Bose operatorima. član $h_2^{(2)}$ je dijel ukupnog eksitonskog hamiltonijana koji je identičan sa hamiltonijanom metode približne druge kvantizacije. Ostali članovi u (1.17) nazivaju se kinematička interakcija elementarnih pobudjenja i njihova pojava isključivo je posledica specifičnosti komutacionih relacija kvazi-Pauli operatora. Članovi $h_3^{(3)}$ i $h_3^{(5)}$ predstavljaju

dinamičku interakciju, a preostali članovi u (1.18) i (1.19) dinamičko-kinematičku interakciju elementarnih pobudjenja. Potpuno analogna situacija je i u dvonivoskoj šemi kada se pojavljuju Pauli operatori /27,28,29/.

Korektnije opisivanje optičkih efekata u kristalima zahtijeva istraživanje sistema eksiton + fononi + transverzalni fotoni. Pošto su fotoni i fononi bozoni, njihova interakcija sa eksitonima se na najpogodniji način uzima u obzir ako su i eksitonski operatori izraženi preko Bose operatora /5,8/. Druga glava ove disertacije biće posvećena efektima eksiton-fonon interakcije.

2. KINEMATIČKI NIVOI U TEORIJI EKSITONA

Dyson u svom fundamentalnom radu /26/ je prvi pretpostavio mogućnost postojanja kinematičkih nivoa, gdje je razmatrao problem kinematičke i dinamičke interakcije izmedju spinskih talasa u kvantnoj teoriji magnetizma. U radovima /32/ i /33/ je razmatrana kinematička interakcija spinskih talasa i uloga kinematičkih nivoa na fazne prelaze kod feromagneta.

Objašnjenje kinematičkih eksitonskih nivoa pregledno je dao Prof.B.S.Tošić u /29/, kao i u radovima /27,28,30,31/ gdje je uzeto u obzir i složenost kristalne rešetke i složenost šeme eksitonskih pobudjenja. Za analizu je korišten hamiltonijan oblika (1.10), ali bez nekonzervativnih članova hamiltonijana s obzirom da je njihov doprinos energiji sistema u odnosu na Δ -ekscitacionu energiju izolovane molekule, vrlo mali za većinu molekularnih kristala /14,22/ tj.

$$H_{ex} = \sum_{\vec{n}} \Delta P_{\vec{n}}^{\dagger} P_{\vec{n}} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}\vec{m}} X_{\vec{n}\vec{m}} P_{\vec{n}}^{\dagger} P_{\vec{m}} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}\vec{m}} Y_{\vec{n}\vec{m}} P_{\vec{n}}^{\dagger} P_{\vec{n}} P_{\vec{m}}^{\dagger} P_{\vec{m}} \quad (2.1)$$

Matrični elementi rezonantne interakcije $X_{\vec{n}\vec{m}}$ i $Y_{\vec{n}\vec{m}}$ u aproksimaciji najbližih susjeda imaju vrijednost od 0,1 do 0,01 eV, a $\Delta = \varepsilon_f - \varepsilon_o + D \sim 3$ do 5 eV.

Za razliku od problema koji je rješavan u kvantnoj teoriji magnetizma, gdje su Pauli operatori prosto zamjenjeni Bose operatorima, ovdje su Pauli operatori zamjenjeni svojim egzaktnim bozonskim reprezententima (1.12), a u beskonačnim bozonским redovima zadržava se onoliko članova koliko to zahtjeva

preciznost analize. Prvi članovi ovih redova u bozonskoj sli-
ci ($P=B$) reprodukuju hamiltonijan (2.1), a viši članovi iz
redova (1.12) daju dopunske članove u (2.1) koji karakterišu
tzv. kinematičku interakciju u sistemu. Naziv potiče od tuda
što ovi dopunski članovi duguju svoj nastanak razlici izmedju
bozonske i paulionske kinematike tj. razlici izmedju komuta-
cionih relacija (1.9) i bozonskih komutacionih relacija. Pos-
lednji član u (2.1) izražen bilo u Pauli bilo u Bose operato-
rima karakteriše dinamičku interakciju u sistemu, jer se on
pojavljuje nezavisno od zamjene Pauli operatora bozonskim
operatorima i svoje porijeklo vodi od dinamike elektronskog
podistema.

Osobine eksitonskog sistema ispitane su pomoću
Greenove funkcije (GF)

$$\Gamma_{\vec{f}\vec{g}}(t) = \langle\langle P_{\vec{f}}(t) | P_{\vec{g}}^+(0) \rangle\rangle \quad (2.2)$$

koja je izražena preko Pauli operatora i u prostoru proste
rešetke. Analiza rješenja za funkciju $\Gamma_{\vec{f}\vec{g}}(t)$ u različitim
aproksimacijama može da pruži informaciju o osobinama neinter-
agirajućih eksitona i o efektima do kojih dovode kinematička
i dinamička interakcija. Energija eksitona je reda 5 eV a eksito-
ske koncentracije proporcionalne veličini $e^{-\frac{E_{exc}}{\theta}}$ koja i pri
najvišim temperaturama ne prelazi vrijednost 10^{-3} . Imajući
to u vidu račun za $\Gamma_{\vec{f}\vec{g}}(t)$ je izведен u linearnoj aproksimaciji
po eksitonskim koncentracijama.

U skladu s opštom teorijom GF /13,29/ komutacionih relacija
(1.9) i forme hamiltonijana (2.1), Greenova funkcija $\Gamma_{\vec{f}\vec{g}}(t)$
zadovoljava sljedeću jednačinu

$$i \frac{d}{dt} \Gamma_{\vec{f}\vec{g}}(t) = i \delta(t) \delta_{\vec{f}\vec{g}} (1 - 2 \langle P_{\vec{f}}^\dagger P_{\vec{f}} \rangle) + A \Gamma_{\vec{f}\vec{g}}(t) + \frac{i}{2} \sum_{\vec{m}} X_{\vec{f}\vec{m}} \Gamma_{\vec{m}\vec{g}}(t) - \\ - \sum_{\vec{m}} X_{\vec{f}\vec{m}} \ll P_{\vec{f}}^\dagger(t) P_{\vec{f}}(t) P_{\vec{m}}(t) / P_{\vec{g}}^\dagger(0) \gg + \sum_{\vec{m}} Y_{\vec{f}\vec{m}} \ll P_{\vec{m}}^\dagger(t) P_{\vec{m}}(t) P_{\vec{f}}(t) / P_{\vec{g}}^\dagger(0) \gg. \quad (2.3)$$

Na osnovu aproksimativnih izraza

$$P \approx B - B^+ BB, \quad P^+ \approx B^+ - B^+ B^+ B, \quad P^+ P \approx B^+ B - B^+ B^+ BB \quad (2.4)$$

koji su navedeni u (1.12) paulionske GF iz jednačine (2.3) izražene su preko odgovarajućih bozonskih GF. Ova aproksimacija je dovoljna, ukoliko se račun vrši sa tačnošću do prvog stepena eksitonske koncentracije. Prilikom izražavanja paulionskih GF preko odgovarajućih bozonskih funkcija korištena je Wickova teorema za bozone, a operatori su sparivani i po istim i po različitim vremenima. U skladu sa ovim, poslije zamjene (2.4) u (2.2) i dekuplovanja

$$\ll B_{\vec{f}}^\dagger(t) B_{\vec{f}}(t) B_{\vec{f}}(t) / B_{\vec{g}}^\dagger(0) \gg = 2 \mathcal{N}_0 G_{\vec{f}\vec{g}}(t) \\ \ll B_{\vec{f}}^\dagger(t) | B_{\vec{f}}^\dagger(0) B_{\vec{g}}^\dagger(0) B_{\vec{g}}^\dagger(0) \gg = 2 \mathcal{N}_0 G_{\vec{f}\vec{g}}(t) \\ \ll B_{\vec{f}}^\dagger(t) B_{\vec{f}}(t) B_{\vec{f}}(t) | B_{\vec{g}}^\dagger(0) B_{\vec{g}}^\dagger(0) B_{\vec{g}}^\dagger(0) \gg = 2 D_{\vec{f}\vec{g}}(t) G_{\vec{f}\vec{g}}^2(t) \\ G_{\vec{f}\vec{g}}(t) = \ll B_{\vec{f}}^\dagger(t) | B_{\vec{g}}^\dagger(0) \gg; \quad D_{\vec{f}\vec{g}}(t) = \ll B_{\vec{f}}^\dagger(t) / B_{\vec{g}}^\dagger(0) \gg \\ \mathcal{N}_0 = \ll B_{\vec{f}}^\dagger(t) B_{\vec{f}}^\dagger(t) \gg_0 = \langle B_{\vec{g}}^\dagger(0) B_{\vec{g}}^\dagger(0) \rangle_0 = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \left(\exp \left(\frac{E_0(\vec{k})}{\theta} \right) - 1 \right)^{-1} \quad (2.5)$$

gdje $E_0(\vec{k})$ označava energiju eksitona u nultoj aproksimaciji, dobija se

$$\Gamma_{\vec{f}\vec{g}}(t) = (1 - 4 \mathcal{N}_0) G_{\vec{f}\vec{g}}(t) + 2 D_{\vec{f}\vec{g}}(t) G_{\vec{f}\vec{g}}^2(t) + \mathcal{O}(\mathcal{N}_0^2). \quad (2.6)$$

U granicama iste ovakve aproksimacije, Pauli operatori u višim paulionskim GF iz (2.3) zamjenjeni su Bose operatorima na lijevoj strani GF, dok operator na desnoj strani izražen je u aproksimaciji (2.4). Imajući to u vidu i izraze (2.6) i (2.3) jednačina za bozonsku Greenovu funkciju $G_{\vec{f}\vec{g}}(t)$ ima oblik

$$\begin{aligned} i \frac{d}{dt} [(1-4N_0)G_{\vec{f}\vec{g}}(t) + 2D_{\vec{f}\vec{g}}(t)G_{\vec{f}\vec{g}}^2(t)] &= i\delta(t)\delta_{\vec{f}\vec{g}}(1-2\langle P_{\vec{f}}^+P_{\vec{f}} \rangle) + \\ + \Delta[(1-4N_0)G_{\vec{f}\vec{g}}(t) + 2D_{\vec{f}\vec{g}}(t)G_{\vec{f}\vec{g}}^2(t)] &+ \frac{1}{2} \sum_{\vec{m}} X_{\vec{p}\vec{m}} [(1-4N_0)G_{\vec{m}\vec{f}}(t) + \\ + 2D_{\vec{m}\vec{f}}(t)G_{\vec{m}\vec{f}}^2(t)] - \sum_{\vec{m}} [X_{\vec{p}\vec{m}} N_0 G_{\vec{m}\vec{g}}(t) + X_{\vec{p}\vec{m}} N_{\vec{m}\vec{g}} G_{\vec{f}\vec{g}}(t) - \\ - Y_{\vec{f}\vec{m}} N_0 G_{\vec{f}\vec{g}}(t) - Y_{\vec{f}\vec{m}} N_{\vec{f}\vec{m}} G_{\vec{m}\vec{g}}(t)] + \sum_{\vec{m}} 2[X_{\vec{p}\vec{m}} D_{\vec{f}\vec{g}}(t) - Y_{\vec{f}\vec{m}} D_{\vec{m}\vec{g}}(t)]. \end{aligned} \quad (2.7)$$

$$G_{\vec{f}\vec{g}}(t) G_{\vec{m}\vec{g}}(t),$$

$$N_{\vec{f}\vec{g}} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \left(e^{\frac{E_0(\vec{k})}{\theta}} - 1 \right)^{-1} e^{i\vec{k}(\vec{f}-\vec{g})}.$$

Nakon Fourier transformacije i korištenjem dobro poznate relacije $D_{\vec{k}}(E) = G_{\vec{k}}(-E)$ za Greenovu funkciju $G_{\vec{k}}(E)$ dobije se sljedeći izraz:

$$G_{\vec{K}}(E) = \frac{i}{2\pi} \cdot \frac{1+2N_0}{E-E_1(\vec{K})} \cdot \frac{1}{1-W_{\vec{K}}(E)} \quad \text{gdje je :} \quad (2.8)$$

$$E_1(\vec{K}) = E_0(\vec{K}) + M(\vec{K}) \quad ; \quad E_0(\vec{K}) = \Delta + \frac{1}{2} X \vec{K}$$

$$M(\vec{K}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} (Y_0 + Y_{\vec{K}-\vec{q}} - X_{\vec{K}} - X_{\vec{q}}) \langle B_{\vec{q}}^+ B_{\vec{q}}^- \rangle_0; \langle B_{\vec{q}}^+ B_{\vec{q}}^- \rangle_0 = \left(e^{\frac{E_0(\vec{K})}{\theta}} - 1 \right)^{-1}$$

$$W_{\vec{K}}(E) = \frac{4\pi i}{N^2} \sum_{\vec{q}_1, \vec{q}_2} \int_{-\infty}^{+\infty} dE_1 dE_2 [E - E_1(\vec{K}) - X_{\vec{K}-\vec{q}_1+\vec{q}_2} + Y_{(\vec{q}_1, \vec{q}_2)}]. \quad (2.9)$$

$$G_{\vec{q}_1}(E_1) G_{\vec{q}_2}(E_2) G_{\vec{q}_3}(E_3) \quad ; \quad E_3 = E - E_1 + E_2; \quad \vec{q}_3 = \vec{K} - \vec{q}_1 + \vec{q}_2.$$

Prilikom dobijanja izraza (2.8) odbačeni su svi članovi koji su proporcionalni N_0^2 i $N_0 G^3$, srednja vrijednost $\langle P^+ P \rangle$ zamjenjena je sa N_0 i izvršena je uobičajena aproksimacija teorije perturbacije $1+W \approx (1-W)^{-1}$.

Na osnovu relacije (2.8) izvršena je analiza eksitonskih osobina. U nultoj aproksimaciji, koja odgovara kvadratnom dijelu hamiltonijana (2.1) izraženom preko Bose operatora, iz (2.8) odbačeni su svi članovi koji su proporcionalni eksitonskoj koncentraciji N_0 i uzeto je $W=0$. Tako se dobije GF nulte aproksimacije

$$G_{\vec{k}}^{(0)} = \frac{i}{2\pi} \frac{1}{E - E_0(\vec{k}) + i\delta} ; \quad \delta \rightarrow +0. \quad (2.10)$$

Pol GF u E-ravni predstavlja energiju eksitona u harmonijskoj aproksimaciji

$$E_0(\vec{K}) = \Delta + \frac{1}{2} X_{\vec{K}} ; \quad X_{\vec{K}} = \sum_{\vec{L}} X_{\vec{L}} e^{i\vec{K}\vec{L}}. \quad (2.11)$$

Za prostu kabnu rešetku, u aproksimaciji najbližih susjeda i u oblasti malih talasnih vektora može se pisati

$$E_0(\vec{K}) = \tilde{\Delta} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} ; \quad m^* = \frac{\hbar^2}{X\alpha^2} ; \quad \tilde{\Delta} = \Delta + 3X \quad (2.12)$$

gdje je α konstanta rešetke i X matrični element rezonantne interakcije uzet izmedju najbližih susjeda. Kao što se vidi u eksitonskom spektru postoji prag energije $\tilde{\Delta}$ i popravka koja dolazi od disperzije pobudjenja (tj. od kolektivizacije pobudjenja izolovanog molekula). Ova popravka ima oblik kinetičke energije čestica, samo što je realna masa m zamjenjena efektivnom masom m^* koja u zavisnosti od X može biti pozitivna ili negativna. Ako je rezonantna interakcija privlačna tj. $X < 0$ tada je $m^* > 0$. Koncentracija eksitona (bozona) u nultoj aproksimaciji iznosi

$$\mathcal{N}_0 = \langle B_f^\dagger B_f \rangle_0 = \frac{1}{N} \sum_{\vec{K}} \left(e^{\frac{E_0(\vec{K})}{\theta}} - 1 \right)^{-1}. \quad (2.13)$$

Ako se iz (2.8) zadrže svi dijelovi proporcionalni eksitonskoj koncentraciji, zatim se i dalje uzima $W=0$ dobije se GF prve aproksimacije

$$G_{\vec{k}}^{(1)} = \frac{i}{2\pi} \frac{1+2N_0}{E-E_1(\vec{k})} \quad . \quad (2.14)$$

Pol GF u E - ravni

$$E_1(\vec{k}) = E_0(\vec{k}) + M(\vec{k}); \quad M(\vec{k}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} (Y_0 + Y_{\vec{k}-\vec{q}} - X_{\vec{k}} - X_{\vec{q}}) \langle B_{\vec{q}} B_{\vec{q}}^* \rangle$$

predstavlja energiju ekstiona u prvoj aproksimaciji. Popravka $M(\vec{k})$ dolazi i od kinematičke i od dinamičke interakcije eksitona, jer je proporcionalna veličinama $X_{\vec{k}}$, preko kojih se u račun uključuje kinematička interakcija i veličinama $Y_{\vec{k}}$, koje karakterišu dinamička interakcija eksitona.

Iz strukture izraza (2.8) se vidi da Greenova funkcija $G_{\vec{k}}(E)$ pored već analiziranog pola $E=E_1(\vec{k})$ može da ima i dopunske polove u E-ravni ukoliko jednačina $W_{\vec{k}}(E)=1$ ima bilo kakva rješenja po E. Ukoliko bi ova rješenja bila realna i pozitivna ili kompleksna sa pozitivnim realnim dijelom, ona bi se mogla interpretirati kao energije nekih novih pobudjenja u molekularnom kristalu, koja nastaju kao rezultat eksiton-eksiton interakcije. Eksplisitni izraz za $W_{\vec{k}}(E)$ dobija se iz (2.8) iteracionim postupkom, gdje se za polazno rješenje uzima $G_{\vec{k}}^{(0)}$ (2.10). Pošto se eksplisitna zavisnost funkcije W od energije teško nalazi, izvršena je aproksimacija koja se sastoji u zamjeni funkcija $X_{\vec{k}}$ i $Y_{\vec{k}}$ njihovim kvadratnim srednjim vrijednostima po cijelokupnom impulsnom prostoru. U ovoj veoma gruboj aproksimaciji, otpada sumiranje po impulsima za funkciju $W(E)$, tako da se za energiju dobija rješenje

$$E_c = \Delta + \frac{5X-2Y}{\sqrt{6}} \quad (2.16)$$

U istoj harmonijskoj aproksimaciji energija eksitona ima oblik

$$\overline{E_{o(k)}} = \Delta + \sqrt{1,5} X \quad (2.17)$$

pa je jasno da rješenje E_c ne predstavlja energiju eksitona, već energiju nekih novih pobudjenja koja su nastala usled eksiton-eksiton interakcije.

Očigledno je da ovi dopunski nivoi energije svoj nastanak duguju kinematičkoj interakciji eksitona pa se sa razlogom mogu nazvati kinematičkim nivoima, a sama pobudjenja kinematičkim eksitacijama. Radi se o tome da se uslov $W_k(E)=1$, koji daje ove nivoe energije, pojavio zbog prisustva funkcije $\langle\langle B_t^+ B_t B_t | B_o^+ B_o^+ B_o \rangle\rangle$ u proračunima za energije sistema, a ove funkcije su kinematičkog porijekla, jer dolaze usled razlike u komutacionim relacijama za Bose i Pauli operatore. S obzirom na oblik funkcije $\langle\langle B_t^+ B_t B_t | B_o^+ B_o^+ B_o \rangle\rangle$ jasno je i fizičko porijeklo kinematičkih nivoa. Oni očigledno nastaju u tročestičnim eksitonskim procesima u takvim gdje se dva eksitona fuzionišu u jedan novi, nestabilni eksiton sa od prilike dva puta većom energijom, koji se poslije izvjesnog vremena raspada na dva obična eksitona. Kvant energije koji se oslobadja u ovom procesu fuzija-raspad predstavlja kinematičko pobudjenje sistema.

Ova analiza koja predstavlja, ipak, samo grubu procjenu realne situacije pokazuje da eksitoni i kinematičke eksitacije ne mogu istovremeno da egzistiraju.

Sada ćemo dati pregled tačnijih proračuna /27,28,31/ gdje se pokazuje da eksitoni i kinematički nivoi mogu istovremeno da egzistiraju, pri čemu je vrijeme života kinematičkih eksitacija mnogo kraće od vremena života eksitona.

U radu /27/ polazi se od hamiltonijana oblika (2.1), analiza sistema vrši se GF (2.2) i koristeći istu proceduru dolazi se do izraza za Greenovu funkciju $G_{\vec{K}}(E)$

$$G_{\vec{K}}(E) = \frac{i}{2\pi} \frac{1+2N_0}{(E-E_{\vec{K}})[U_{(\vec{K}, E)} + iV_{(\vec{K}, E)}]} \quad (2.18)$$

gdje je $U_{(\vec{K}, E)} = 1 + \frac{1+2N_0}{2N^2} \sum_{\vec{Q}_1, \vec{Q}_2} \frac{E - E_{\vec{K}} + Y_{\vec{Q}_1, \vec{Q}_2} - X_{\vec{K}-\vec{Q}_1+\vec{Q}_2}}{E + E_{\vec{Q}_2} - E_{\vec{Q}_1} - E_{\vec{K}-\vec{Q}_1+\vec{Q}_2}}$

$$(2.19)$$

$$V_{(\vec{K}, E)} = -\frac{(1+2N_0)\pi}{2N^2} \sum_{\vec{Q}_1, \vec{Q}_2} (E - E_{\vec{K}} + Y_{\vec{Q}_1, \vec{Q}_2} - X_{\vec{K}-\vec{Q}_1+\vec{Q}_2}) \delta(E + E_{\vec{Q}_2} - E_{\vec{Q}_1} - E_{\vec{K}-\vec{Q}_1+\vec{Q}_2}) \quad (2.20)$$

$$E_{\vec{K}} = \Delta + \frac{1}{2} X_{\vec{K}}. \quad (2.21)$$

Koristeći aproksimaciju najbližih susjeda, a zatim aproksimaciju efektivne mase i uvodeći nove talasne vektore $\vec{\mu}$ i $\vec{\nu}$ relacijama $\vec{q}_1 - \vec{q}_2 = \vec{\nu}$ i $\vec{q}_1 + \vec{q}_2 = 2\vec{\mu}$ funkcije $U(\vec{K}, E)$ i $V(\vec{K}, E)$ postaju

$$V_{(\vec{K}, E)} = -\frac{\pi}{2N^2} \sum_{\vec{\mu}, \vec{\nu}} [S' + 3k^2 + 2\nu^2(1 - Y/X) - 4k\nu \cos \theta_{\vec{K}} \vec{\nu}] \delta(S'' + k^2 + \nu^2 + 2\mu\nu \cos \theta_{\vec{\mu}} \vec{\nu} - 2k\nu \cos \theta_{\vec{K}} \vec{\nu}) \quad (2.22)$$

$$U_{(\vec{K}, E)} = 1 + \frac{1}{2N^2} \sum_{\vec{\mu}, \vec{\nu}} \frac{S' + 3k^2 + 2\nu^2(1 - Y/X) - 4k\nu \cos \theta_{\vec{K}} \vec{\nu}}{S'' + k^2 + \nu^2 + 2\mu\nu \cos \theta_{\vec{\mu}} \vec{\nu} - 2k\nu \cos \theta_{\vec{K}} \vec{\nu}} \quad (2.23)$$

U ovim relacijama uvedene su oznake

$$S = \frac{2m}{\hbar^2} (E - E_0 - 6X + 6Y), \quad S'' = \frac{2m}{\hbar^2} (E - E_0); \quad E_0 = \Delta + 3X. \quad (2.24)$$

Ako se u (2.23) provede integriranje po oblasti $|\vec{\mu}|, |\vec{v}| \leq \mu_0$, gdje je μ_0 granični vektor prve Brillouinove zone za funkciju $V(\vec{k}, E)$ dobija se izraz

$$V(\vec{k}, E) = \frac{3}{2} \frac{E - E_3}{E_S} \quad (2.25)$$

gdje je

$$E_3 = E_0 - 6(X - Y) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \xi \frac{\hbar^2 \mu_0^2}{2m}, \quad \xi = \frac{Y}{X} \quad (2.26)$$

$$E_S = \frac{4\hbar^2 \mu_0 K}{\pi m}.$$

S obzirom da se bez numeričkih proračuna ne može dobiti egzaktna funkcija $V(\vec{k}, E)$ za sve vrijednosti talasnog vektora \vec{k} , GF (2.18) odredjena je za dva granična slučaja, slučaj malih i slučaj velikih talasnih vektora.

U slučaju malih vrijednosti intenziteta talasnog vektora \vec{k} funkcija $U(\vec{k}, E)$ računata je u aproksimaciji $|S''| \gg k^2 + \nu^2 + 2\mu\nu \cos \theta_{\mu\nu} - 2K\nu \cos \theta_{\vec{\mu}\vec{\nu}}$, i dobijen rezultat

$$U(\vec{k}, E) = \frac{3}{2} \cdot \frac{E - E_2}{E - E_0} \quad (2.27)$$

$$E_2 = E_0 - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + 2(X - Y) - \frac{2}{5}(1 - \xi) \frac{\hbar^2 \mu_0^2}{2m}.$$

Na osnovu (2.25) i (2.27) GF(2.18) može se sada napisati u obliku

$$G_{K(E)}^{(1)} = \frac{1+2N_0}{3\pi} \cdot \frac{E_s(E-E_0)}{(E-E_1)[E^2 - (E_0+E_3+iE_s)E + (E_0E_3+iE_2E_s)]} . \quad (2.28)$$

Polovi ove funkcije, koji za razmatrani eksitonski sistem predstavljaju energiju kinematičkih nivoa, odredjeni su iz uslova da je izraz u uglastoj zagradi jednak nuli.

$$E_{I,\bar{I}}^{(1)} = \frac{1}{2} \left\{ E_0 + E_3 \pm \left(\frac{1}{2} \sqrt{A^2 + B^2} + \frac{1}{2} A \right)^{\frac{1}{2}} + i \left[E_s \pm \left(\frac{1}{2} \sqrt{A^2 + B^2} - \frac{1}{2} A \right)^{\frac{1}{2}} \right] \right\} . \quad (2.29)$$

gdje je

$$A = (E_0 - E_3)^2 - E_s \quad ; \quad B = 4E_s \left[\frac{1}{2}(E_0 + E_3) - E_2 \right] .$$

U slučaju velikih vrijednosti intenziteta talasnog vektora \vec{k} , funkcija $U(\vec{k}, E)$ računata je u aproksimaciji $|S'' + k^2| \ll \nu^2 + 2\mu\nu \cos \theta_{\mu\nu} - 2k\nu \cos \theta_{\mu\nu}$ i slijedi da je

$$U(\vec{k}, E) = \frac{3}{2} \frac{E - E_4}{E_T} \quad (2.30)$$

gdje je

$$E_T = \frac{\hbar^2 \mu_0^2}{2m}$$

$$E_4 = E_0 + 6(X-Y) + \frac{\hbar^2 \mu_0^2}{2m} \cdot \frac{1}{15} (28\frac{X}{Y} - 36) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} (2\frac{X}{Y} - 3) .$$

Dalje postupamo analogno kao u prethodnom slučaju i dobijamo

$$E_{I,\bar{I}}^{(2)} = \frac{E_s^2 E_4 + E_T^2 E_3}{E_s^2 + E_T^2} \pm i \frac{E_s E_T}{E_s^2 + E_T^2} |E_4 - E_3| . \quad (2.31)$$

S obzirom da se zna da je vrijeme života normalnog nivoa $\mathcal{E}_{\vec{k}}$ reda 10^{-8} s (singletnih eksitona antracena /5/), radi poredje-

nja, procjenjeno je vrijeme života oba kinematička nivoa.

Za male vrijednosti $k(k \ll \mu_0)$ procjenu vršimo na osnovu (2.26), (2.27) i (2.29). Kako je $E_s \sim \hbar \mu_0 k$ slijedi da je vrijeme života oba nivoa reda $\tau \sim 10^{-13} - 10^{-14}$ s. U slučaju velikih vrijednosti $k(k \approx \mu_0)$ procjenu vršimo na osnovu (2.26), (2.30) i (2.31) što nam za $X < 0$ i $Y > 0$ daje vrijeme života reda $\tau \sim 10^{-13} - 10^{-14}$ s kao i u slučaju malih vrijednosti k . Prilikom procjena vremena života korištene su tipične vrijednosti za

$$k \approx 10^7 \text{ m}^{-1}; \mu_0 \approx 10^9 \text{ m}^{-1}; |X|, |Y| \approx 0,1 \div 0,01 \text{ eV}; E_0 \approx (2 \div 3) \text{ eV};$$

$$|\zeta| = |Y/X| = 0,5 \div 5$$

Analogan problem za slučaj multinivoske šeme (w -nivoa) je razmatran u radu /28/, gdje je pokazano da takvi kinematički nivoi za multinivosku eksitonsku šemu postoje za sve vrijednosti talasnog vektora. Jasno je da sada u hamiltonijanu sistema figurišu pomenuti kvazi-Pauli operatori (1.14)

$$H = H_0 + \sum_{\vec{n}, \mu, \nu} \Delta_{\mu\nu} \mathcal{P}_{\mu\vec{n}}^\dagger \mathcal{P}_{\nu\vec{n}} + \sum_{\vec{n}, \vec{m}, \mu, \nu} X_{\mu\nu}(\vec{n}, \vec{m}) \mathcal{P}_{\mu\vec{n}}^\dagger \mathcal{P}_{\nu\vec{m}} + \sum_{\mu, \nu, \mu', \nu'} Y_{\mu\nu\mu'\nu'}(\vec{n}, \vec{m}) \cdot \mathcal{P}_{\mu\vec{n}}^\dagger \mathcal{P}_{\nu\vec{n}} \mathcal{P}_{\mu'\vec{m}}^\dagger \mathcal{P}_{\nu'\vec{m}} ; \mu, \nu, \mu', \nu' \in (1, 2, \dots, w) \quad (2.32)$$

Umjesto Pauli GF (2.2) sada je izvršena analiza koristeći kvazi Pauli GF

$$\Gamma_{\alpha\beta}(\vec{a}, \vec{b}, t) = \langle\langle \mathcal{P}_{\alpha\vec{a}(t)} | \mathcal{P}_{\beta\vec{b}(0)}^\dagger \rangle\rangle \quad (2.33)$$

Analiza je izvršena u potpunoj analogiji sa već prethodno razmatranom dvonivoskom eksitonskom šemom, s tim što su krajnji rezultati provedeni za tronivosku eksitonsku šemu (osnovni i dva po budjena nivoa).

Eksitonski spektar i eksitonske koncentracije u nultoj i aproksimaciji prvog reda su takodje izračunati. Korištena je oblast malih talasnih vektora i aproksimacija koja zanemaruje prostornu disperziju /46/.

U stanjima tronivoske šeme ($a, b \in 1, 2$) primjenjena je aproksimacija $\xi_{11}^{(o)} \approx \Delta_{11}$ i $\xi_{22}^{(o)} \approx \Delta_{22}$ i za slučaj, npr. naftalina, moguće je uzeti $\Delta_{11}, \Delta_{22} \approx \Delta$, tako da se dobije redukovani izraz za kinematičke nivoe

$$E_{1,2}^{kin} = \Delta + \frac{4}{7} (\check{Z} + K) \pm \frac{4}{7} [(\check{Z} + K)^2 + \rho]^{1/2} \quad (2.34)$$

gdje je

$$\check{Z} = \frac{1}{8} (5X_{11} + X_{22} - 4Y_{1111} - Y_{1122} - Y_{2211} - Y_{2221} - Y_{2112})$$

$$K = \frac{1}{8} (5X_{22} + X_{11} - 4Y_{2222} - Y_{1122} - Y_{2211} - Y_{2112} - Y_{1221})$$

$$\rho = \frac{1}{4} (Y_{1211} + Y_{1222} + Y_{1112} + Y_{2212} - 2X_{12}) (Y_{2111} + Y_{2122} + Y_{1121} + Y_{2221} - 2X_{21}) .$$

Kada je $|\check{Z} - K| \gg |\rho|$ slijedi da je

$$E_1^{kin} = \Delta + 8/7 \check{Z} + \frac{2\rho}{7(\check{Z} - K)} \quad (2.35)$$

$$E_2^{kin} = \Delta + 2/7 K + \frac{2\rho}{7(K - \check{Z})} \quad (2.36)$$

a za $|\check{Z} - K| \ll |\rho|$ je:

$$E_{1,2}^{kin} = \Delta + \frac{4}{7} (\check{Z} + K \pm \rho^{1/2}) \quad (2.37)$$

Pri istoj aproksimaciji, za normalne eksitonske nivoe u nultoj aproksimaciji, dobije se

$$E_{1,2}^{(o)} = \Delta \pm (X_{12} X_{21})^{1/2} \quad (2.38)$$

Moguće je izvući generalni zaključak da energije (2.37) i (2.38) imaju isti red veličine kada je $\Delta \gg X, Y$.

3. KINEMATIČKI EFEKTI PRI VISOKIM KONCENTRACIJAMA

Prije nego predjemo na analizu eksitonskog sistema visokih koncentracija ukratko ćemo izložiti postupak određivanja dielektrične konstante (ϵ_{ab}) metodom GF, koga su predložili Djaložinski i Pitajevski /39/. Naime, to sada radimo pošto ćemo vršiti poređenje dielektričnih osobina eksitonskog sistema visokih i niskih koncentracija. Osim toga, pomenuti metod bit će obilato korišten u sledećim analizama dielektričnih osobina molekularnih kristala i feroelektričnih materijala.

Osnovna ideja u radu /39/ je izjednačavanje fenomenološke vrijednosti vektorskog potencijala, dobijenog iz Maxwellovih jednačina kada je vanjska gustina nanelektrisanja jednaka nuli, sa srednjom vrijednošću operatora vektorskog potencijala kada na sistem(kristal) djeluje vanjska perturbacija H_{int} koja zavisi od vremena. Ukupni hamiltonijan sistema sa vanjskom perturbacijom je $H + H_{int}$ gdje je

$$H_{int}(t) = -\frac{1}{C} \int d\vec{r} \hat{A}_\alpha(\vec{r}, t) j_\alpha^{ext}(\vec{r}, t) ; \quad \alpha = x, y, z \quad (3.1)$$

operator medjudjelovanja sistema sa vanjskim poljem (vanjskim strujama), $\hat{A}_\alpha(\vec{r}, t)$ je operator vektorskog potencijala nesmetanog sistema, a $j_\alpha^{ext}(\vec{r}, t)$ je gustina vanjskih struja.

Ako se pretpostavi da je vanjska gustina nanelektrisanja jednaka nuli, kombinovanjem Maxwellovih jednačina za Fourier komponente vektora električne i magnetne indukcije, \vec{D} i \vec{B} , i vektora električnog polja \vec{E}

$$\vec{k} \cdot \vec{B}(\vec{k}, \omega) = 0 \quad \vec{k} \times \vec{E}(\vec{k}, \omega) = \frac{\omega}{c} \vec{B}(\vec{k}, \omega) \quad (3.2)$$

$$\vec{k} \cdot \vec{D}(\vec{k}, \omega) = 0 \quad \vec{k} \times \vec{B}(\vec{k}, \omega) = -\frac{\omega}{c} \vec{D}(\vec{k}, \omega) + \frac{4\pi}{ic} \vec{j}_{ext}(\vec{k}, \omega).$$

sa materijalnom jednačinom $D_\alpha(\vec{k}, \omega) = \epsilon_{\alpha\beta}(\vec{k}, \omega) E_\beta(\vec{k}, \omega)$

uz kalibraciju $\vec{E}(\vec{k}, \omega) = i\omega c^{-1} \vec{A}_\alpha(\vec{k}, \omega)$ dobija se relacija

$$A_\alpha(\vec{k}, \omega) = \frac{4\pi}{c} \Delta_{\alpha\beta}^{-1}(\vec{k}, \omega) j_\beta(\vec{k}, \omega) \quad (3.3)$$

gdje je

$$\Delta_{\alpha\beta}(\vec{k}, \omega) = k^2 \delta_{\alpha\beta} - k_\alpha k_\beta - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{\alpha\beta}(\vec{k}, \omega) \quad (3.4)$$

Relacija (3.3) povezuje dielektričnu konstantu sa fenomenološkim vrijednostima vektorskog potencijala. Fenomenološka veličina $A_\alpha(\vec{k}, \omega)$ izjednačava se sa neravnotežnom srednjom vrijednošću operatora $\hat{A}_\alpha(\vec{k}, \omega)$

$$A_\alpha(\vec{k}, \omega) = \langle \hat{A}_\alpha(\vec{k}, \omega) \rangle_{ext} \quad (3.5)$$

gdje "ext" označava da se usrednjavanje vrši po neravnotežnom ansamblu.

Srednju vrijednost komponente $\langle \hat{A}_\alpha(\vec{k}, \omega) \rangle_{ext}$ možemo izračunati iz relacije

$$\langle \hat{A}_\alpha(\vec{r}, t) \rangle_{ext} = \int d\vec{k} d\omega \langle \hat{A}_\alpha(\vec{k}, \omega) \rangle_{ext} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\omega t} \quad (3.6)$$

gdje je /48, 67/

$$\langle \hat{A}_\alpha(\vec{r}, t) \rangle_{ext} = \langle \hat{S}_{(t)}^{-1} \hat{A}_\alpha(\vec{r}, t) \hat{S}_{(t)} \rangle \quad (3.7)$$

$S(t)$ je unitarna matrična oblika

$$\hat{S}^{\pm} = \hat{T} \exp \left\{ \pm \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t H_{int}(t') dt' \right\}.$$

T je Dysonov hronološki operator, a H_{int} je dato sa (3.1). Ako pretpostavimo da je vanjska struja slaba, tada srednju vrijednost (3.7) možemo, izračunati u linearnoj aproksimaciji po H_{int} (aproksimacija linearne reakcije) uzimajući da je

$$\hat{S}^{\pm} \approx 1 \pm \frac{i}{\hbar c} \int_{-\infty}^t H_{int}(t') dt'. \quad (3.8)$$

Ako se nakon uvrštavanja (3.8) i (3.1) u (3.7) zadrže samo članovi linearni po $j^{ext}(\vec{r}, t)$ dobija se

$$\langle \hat{A}_{\alpha}(\vec{r}, t) \rangle_{ext} = \frac{i}{\hbar c} \int_0^t dt_1 \int d\vec{r}_1 \langle \langle \hat{A}_{\alpha}(\vec{r}, t) | \hat{A}_{\beta}(\vec{r}, t_1) \rangle \rangle j_{\beta}^{ext}(\vec{r}_1, t_1) \quad (3.9)$$

gdje je

$$\langle \langle \hat{A}_{\alpha}(\vec{r}, t) | \hat{A}_{\beta}(\vec{r}, t_1) \rangle \rangle = \langle [\hat{A}_{\alpha}(\vec{r}, t), \hat{A}_{\beta}(\vec{r}, t_1)] \rangle \theta(t-t_1) = L_{\alpha\beta}(\vec{r}-\vec{r}_1, t-t_1). \quad (3.10)$$

GF elektromagnetskog polja koja za prostorno homogene sredine u stacionarnim vanjskim uslovima zavisi samo od razlike $\vec{r} - \vec{r}_1$ i $t - t_1$. Ovdje je $\theta(t-t_1)$ funkcija sa osobinom

$$\theta(t-t_1) = \begin{cases} 1, & t > t_1 \\ 0, & t < t_1 \end{cases}.$$

Poslije Fourier transformacija relacija (3.9) prelazi u

$$\langle \hat{A}_{\alpha}(\vec{k}, \omega) \rangle_{ext} = \frac{(2\pi)^3}{\hbar c} j_{\beta}^{ext}(\vec{k}, \omega) \int d\Omega \frac{L_{\alpha\beta}(\vec{k}, \Omega)}{\Omega - \omega - i\delta}. \quad (3.11)$$

Na osnovu (3.11), (3.5) i (3.3) dobija se sledeći izraz za tensor $\Delta_{\alpha\beta}^{-1}(\vec{k}, \omega)$

$$\Delta_{\alpha\beta}^{-1}(\vec{k}, \omega) = \frac{2\pi^2}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} d\Omega \frac{L_{\alpha\beta}(\vec{k}, \omega)}{\Omega - \omega - i\delta}, \quad \delta \rightarrow +0. \quad (3.12)$$

Da bi tenzor $\Delta_{\alpha\beta}^{-1}(k, \omega)$ bio gradijentno invarijantan, umjesto Greenove funkcije $L_{\alpha\beta}$ (3.10) uvodi se GF elektromagnetskog polja $R_{\alpha\beta}$ izražena preko komponenata operatora vektora električnog polja

$$R_{\alpha\beta}(\vec{r}-\vec{r}_i; t-t_i) = \langle\langle \hat{E}_\alpha(\vec{r}, t) | \hat{E}_\beta(\vec{r}_i, t_i) \rangle\rangle . \quad (3.13)$$

Pri nalaženju veze izmedju funkcija $L_{\alpha\beta}$ i $R_{\alpha\beta}$ koristimo se operatorima vektorskog potencijala i električnog polja izraženih preko operatora kreacije i anihilacije fotona /17/

$$\begin{aligned} \vec{A}(\vec{r}, t) &= \sum_j \int d\vec{k} \frac{c}{2\pi} \left(\frac{\hbar}{\omega \vec{k}_j} \right)^{1/2} \vec{e}_{\vec{k}j} [a_{\vec{k}j} e^{i\vec{k}\vec{r} - i\omega \vec{k}_j t} + a_{\vec{k}j}^\dagger e^{-i\vec{k}\vec{r} + i\omega \vec{k}_j t}] \\ \vec{E}(\vec{r}, t) &= \sum_j \int d\vec{k} \frac{i}{2\pi} (\hbar \omega \vec{k}_j)^{1/2} \vec{e}_{\vec{k}j} [a_{\vec{k}j} e^{i\vec{k}\vec{r} - i\omega \vec{k}_j t} + a_{\vec{k}j}^\dagger e^{-i\vec{k}\vec{r} + i\omega \vec{k}_j t}] . \end{aligned}$$

Ako potražimo drugi izvod $\frac{\partial^2 L}{\partial t \partial t_1}$, koristimo osobinu funkcije $\theta(t)$ i izvršimo Fourier transformaciju dobijamo

$$L_{\alpha\beta}(\vec{k}, \Omega) = \frac{c^2}{\Omega^2} R_{\alpha\beta}(\vec{k}, \Omega) + \frac{1}{2\pi^3} i\hbar \frac{C^2}{\Omega^2} \delta_{\alpha\beta} . \quad (3.14)$$

Uvrštavanje (3.14) u (3.12) daje

$$\tilde{\Delta}_{\alpha\beta}^{-1}(\vec{k}, \omega) = \frac{2\pi^2}{\hbar} C^2 \int_{-\infty}^{+\infty} d\Omega \frac{R_{\alpha\beta}(\vec{k}, \omega)}{\Omega^2(\Omega - \omega - i\sigma)} - \frac{C^2}{\omega^2} \delta_{\alpha\beta}, \quad \sigma \rightarrow +0 . \quad (3.15)$$

U standardnom prilazu određivanja dielektrične konstante mogu se, zbog analitičnosti GF /13,70/, integralne veze odmah zamjeniti sa algebarskim. Međutim, u slučaju kada GF imaju dopunske polove koji konačno zadiru u gornju ili donju poluravn (što je opštija pretpostavka), integrali se moraju izračunavati upotrebom teoreme o reziduumima.

Komponente operatora električnog polja mogu se izraziti preko eksitonskih Bose operatora na sljedeći način (/5/, str.116)

$$E_\alpha(\vec{r}, t) = \int d\vec{k} S_\alpha(\vec{k}) [B_{\vec{k}}(t) + B_{\vec{k}}^\dagger(t)] e^{i\vec{k}\vec{r}}. \quad (3.16)$$

Relacija (3.16) omogućava da se Greenova funkcija $R_{\alpha\beta}$ izrazi preko eksitonskih GF (2.5)

$$G_{(\vec{k}, \Omega)} = G_{\vec{k}}(\Omega) = \langle\langle B_{\vec{k}} / B_{\vec{k}}^\dagger \rangle\rangle_\alpha \quad (3.17)$$

na sledeći način

$$R_{\alpha\beta}(\vec{r} - \vec{r}_i, t - t_i) = \int d\vec{k} S_\alpha(\vec{k}) S_\beta(\vec{k}) e^{i\vec{k}(\vec{r} - \vec{r}_i)} [G_{\vec{k}}(t - t_i) + D_{\vec{k}}(t - t_i)]. \quad (3.18)$$

Ako se u (3.18) izvrši Fourier transformacija, zatim koristi dobro poznata veza $D_{\vec{k}}(E) = G_{\vec{k}}(-E)$ i izrazi (3.4) i (3.15) dobijamo relaciju za izračunavanje dielektrične konstante preko eksitonskih GF

$$\left[k^2 \delta_{\alpha\beta} - k_\alpha k_\beta - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{\alpha\beta}(\vec{k}, \omega) \right]^{-1} = \frac{2\pi^2 c^2}{\hbar^2} S_\alpha(\vec{k}) S_\beta(\vec{k}) \int d\Omega \frac{G_{\vec{k}}(\Omega) + G_{\vec{k}}^*(-\Omega)}{\Omega^2 (\Omega - \omega - i\delta)} - \frac{c^2}{\omega^2} \delta_{\alpha\beta}. \quad (3.19)$$

Na osnovu izraza (3.19) izračunaćemo dielektričnu konstantu pri malim koncentracijama eksitona a zatim izvršiti analizu eksiton-skog sistema pri visokim koncentracijama eksitona i izvršiti poređenje dobijenih rezultata.

GF (2.28) može se napisati u obliku pogodnom za izračunavanje dielektrične konstante

$$G_{\vec{k}}^{(1)}(\Omega) = \frac{i}{2\pi} \left(\frac{X^{(1)}}{\Omega - \Omega_1} + \frac{Y^{(1)}}{\Omega - \Omega_I} + \frac{Z^{(1)}}{\Omega - \Omega_F} \right) \quad (3.20)$$

gdje je

$$\begin{aligned} X^{(1)} &= \frac{P^{(1)} \Omega_1 - Q^{(1)}}{(\Omega_1 - \Omega_I^{(1)}) (\Omega_{II}^{(1)} - \Omega_1)} ; \quad P^{(1)} = \frac{2(1+2N_0)}{3} \Omega_s ; \quad Q^{(1)} = \frac{2(1+2N_0)}{3} \Omega_s \Omega_o \\ Y^{(1)} &= \frac{Q^{(1)} - P^{(1)} \Omega_I}{(\Omega_1 - \Omega_I^{(1)}) (\Omega_{II}^{(1)} - \Omega_I^{(1)})} ; \quad Z^{(1)} = \frac{P^{(1)} \Omega^{(1)} - Q^{(1)}}{(\Omega_1 - \Omega_{II}^{(1)}) (\Omega_{II}^{(1)} - \Omega_I^{(1)})} \end{aligned} \quad (3.21)$$

$$\Omega_1 = \hbar^{-1} E_1 ; \Omega_2 = \hbar^{-1} E_2 ; \Omega_3 = \hbar^{-1} E_3 ; \Omega_s = \hbar^{-1} E_s ; \Omega_o = \hbar^{-1} E_o ; F = \frac{1}{\hbar} (6|X| + 4|Y|) .$$

Ako (3.20) uvrstimo u (3.19) dobijamo konačni izraz za izračunavanje dielektrične konstante:

$$\begin{aligned} \Delta_{AB}^{-1} &= \frac{2\pi^2 c^2 S_A(\vec{k}) S_B(\vec{k})}{\hbar^2} \frac{i}{2\pi} \left\{ X^{(1)} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\Omega}{\Omega^2 (\Omega - \omega - i\delta)} \left(\frac{1}{\Omega - \Omega_1} - \frac{1}{\Omega + \Omega_1} \right) + \right. \\ &+ Y^{(1)} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\Omega}{\Omega^2 (\Omega - \omega - i\delta)} \left(\frac{1}{\Omega - \Omega_I^{(1)}} - \frac{1}{\Omega + \Omega_I^{(1)}} \right) + Z^{(1)} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\Omega}{\Omega^2 (\Omega - \omega - i\delta)} \cdot \\ &\cdot \left. \left(\frac{1}{\Omega - \Omega_{II}^{(1)}} - \frac{1}{\Omega + \Omega_{II}^{(1)}} \right) \right\} - \frac{C^2}{\omega^2} \delta_{AB} . \end{aligned} \quad (3.22)$$

Smatrajući da je Ω kompleksna varijabla i zatvarajući konturu u donjoj poluravni, u izotropnoj aproksimaciji $S_A(\vec{k}) S_B(\vec{k}) = S_A^2(\vec{k}) \delta_{AB}$ nalazimo sledeći izraz za dielektrična konstantu pri malim vrednostima intenziteta talasnog vektora

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{(\vec{k}, \omega)}^{-1} &= \frac{2\pi^2 \omega^2 S^2(\vec{k})}{\hbar} \left\{ \frac{X^{(1)} \Omega_1}{\omega^2 (\omega^2 - \Omega_1^2)} + \frac{Y^{(1)}}{(\Omega_o + F - \frac{i}{2}/\Omega_s)^2} \cdot \right. \\ &\cdot \left. \frac{1}{(\Omega_o + F - \omega - \frac{i}{2}/\Omega_s)^2} + \frac{Z^{(1)}}{(\Omega_o - \frac{i}{2}/\Omega_s)^2 (\Omega_o - \omega - \frac{i}{2}/\Omega_s)^2} \right\} + 1 . \end{aligned} \quad (3.23)$$

Za frekvencije daleko od eksiton-foton rezonancije $|\Omega_o - \omega| \gg 0$ realni i imaginarni dio dielektrične konstante mogu se napisati u obliku

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} \mathcal{E}_{(\vec{k}, \omega)}^{(1)} &= 1 - \frac{8\pi^2 S^2(\vec{k}) \Omega_k \Omega_o}{3\hbar F (\Omega_o^2 - \omega^2)} \cdot \frac{|\Omega_s|^2}{(\Omega_o - \omega)^2} \\ \operatorname{Im} \mathcal{E}_{(\vec{k}, \omega)}^{(1)} &= \frac{4\pi^2 \omega^2 S^2(\vec{k}) / |\Omega_s|}{3\hbar \Omega_o} \cdot \frac{e^{-\frac{|\Omega_s|^2}{\Omega_o(\Omega_o - \omega)}}}{(\Omega_o - \omega)^2} . \end{aligned} \quad (3.24)$$

Za dielektričnu konstantu u slučaju velikih vrijednosti intenziteta talasnog vektora \vec{k} koristimo već prethodno provedenu

aproksimaciju kod kinematičkih novoa (2.30) i za frekvencije daleko od eksiton-foton rezonancije dobijamo

$$R_e \mathcal{E}_{(\vec{k}, \omega)}^{(2)} = 1 + \frac{2\pi^2 S_{(\vec{k})}^2 (\Omega_1 - \Omega_4) \cdot R_T (\Omega_o^3 + \Omega_o \omega^2 + \omega^3)}{3\hbar \Omega_o^2 \phi^4 (\Omega_o^2 - \omega^2)} \quad (3.25)$$

$$\text{Im } \mathcal{E}_{(\vec{k}, \omega)}^{(2)} = \frac{2\pi^2 S_{(\vec{k})}^2 (\Omega_3 - \Omega_1) \Omega_T}{3\hbar \Omega_o^2 \phi^2} \frac{(\Omega_o^3 + \Omega_o \omega^2 + \omega^3)}{(\Omega_o^2 - \omega^2)} .$$

Iz izraza za dielektrična konstantu (3.24) i (3.25) vidimo da postojanje kinematičke eksiton-eksiton interakcije dovodi do apsorpcije. Za male vrijednosti intenziteta talasnog vektora apsorpcija je manja nego za velike vrijednosti \vec{k} . Obično se prizmatranju kristala u adijabatskoj aproksimaciji pretpostavlja da za sve energije $\hbar\omega \neq \hbar\Omega$ potpuno odsustvuje stvarna apsorpcija. Složeniji račun koji je ovdje proveden pokazuje da je gore navedeno mišljenje u odsustvu apsorpcije za $\omega \neq \Omega_o$ nepravilno jer je bazirano na pretpostavci da eksitoni međusobno ne interagiraju. Na kraju treba napomenuti da su ovi proračuni kompatibilni sa mišljenjem Davidova koji u /6/ str.146 tvrdi da je pretpostavljeno odsustvo apsorpcije za $\omega \neq \Omega_o$ rezultat suviše grube idealizacije.

Sada ćemo analizirati eksitonski sistem pri visokim koncentracijama. Kao što smo vidjeli u slučaju niskih koncentracija, bitne fizičke karakteristike sistema sa hamiltonijanom (2.1) mogu se dobiti analizom Greenove funkcije $\langle \tilde{f} \tilde{g} \rangle(t)$ (2.2) odnosno

$$G_{\tilde{f} \tilde{g}}(t) = \langle \langle B_{\tilde{f}}^+(t) / B_{\tilde{g}}^+(0) \rangle \rangle . \quad (3.26)$$

Ova naša analiza zahtjeva uključivanje kompletног bozonskog razvoja (1.12)

$$P_{\vec{n}} = \hat{F}^{1/2} B_{\vec{n}}, \quad P_{\vec{n}}^+ = B_{\vec{n}}^+ \hat{F}^{1/2} . \quad (3.27)$$

gdje je

$$\hat{F}^{1/2} = \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(-2)^\nu}{(1+\nu)!} B_{\vec{n}}^{+\nu} B_{\vec{n}}^{\nu} . \quad (3.28)$$

Da bi se izbjegle matematičke teškoće vezane sa upotrebom egzaktnе Bose reprezentacije Pauli operatora u radu /33/, u kome su razmatrani fazni prelazi feromagnetika, korištena je pomoćna GF

$$\Lambda_{\vec{f}\vec{g}(t)} = \langle\langle \sqrt{1 + B_{\vec{f}}^+(t) B_{\vec{f}}(t)} P_{\vec{f}}(t) / P_{\vec{g}(0)}^+ \sqrt{1 + B_{\vec{g}(0)}^+ B_{\vec{g}(0)}} \rangle\rangle \quad (3.29)$$

koja se, kao što ćemo vidjeti, može izraziti preko GF $G_{\vec{f}\vec{g}}(t)$, a takođe povezati i sa GF $\Gamma_{\vec{f}\vec{g}(t)}$.

Da bismo izračunali dielektričnu konstantu u slučaju eksitonskog sistema visokih koncentracija, polazimo od funkcije (3.29). Lako se pokazuje da funkcija (3.29) zadovoljava jednačinu

$$i \frac{d\Lambda_{\vec{f}\vec{g}(t)}}{dt} = i\delta(t) \langle [\sqrt{1 + B_{\vec{f}}^+(t) B_{\vec{f}}(t)} P_{\vec{f}}(t), P_{\vec{g}(0)}^+ \sqrt{1 + B_{\vec{g}(0)}^+ B_{\vec{g}(0)}}] \rangle + \\ + \theta(t) \langle [\sqrt{1 + B_{\vec{f}}^+(t) B_{\vec{f}}(t)} P_{\vec{f}}(t), H], P_{\vec{g}(0)}^+ \sqrt{1 + B_{\vec{g}(0)}^+ B_{\vec{g}(0)}}] \rangle . \quad (3.30)$$

Ovdje treba napomenuti da je vlastita vrijednost operatorske funkcije $\hat{F}^{1/2}$ za stanja sa neparnim brojem bozona jednaka nuli, dok su vlastite vrijednosti za stanja sa parnim brojem bozona jednake $(1+2N)^{-\frac{1}{2}}$. Operatorska funkcija $\sqrt{1+B^+B^-} \hat{F}^{1/2}$ ima vlastite vrijednosti 0 ili 1 već prema tome da li su stanja sa neparnim ili parnim brojem bozona. Moguće je napisati opšti koeficijent razvoja funkcije $\hat{F}^{1/2}$ po operatorima oblika $\hat{N}(\hat{N}-1)\dots(\hat{N}-\nu)$ gdje je $\hat{N} = B^+B^-$ /35, 36, 37/. Ova je, pak potrebno radi prelaska

na GF $G_{\vec{f}\vec{g}}(t)$ koja adekvatno odražava sadržaj fizikalnih procesa u molekularnim kristalima.

Prilikom traženja komutatora $\left[\sqrt{1+B_f^+B_f} P_{\vec{f},H} \right]$ izostavićemo član

$$P_{\vec{n}}^+ \left\{ \sqrt{1+B_f^+B_f} P_{\vec{f}}^+ P_{\vec{f}} - P_{\vec{f}} \sqrt{1+B_f^+B_f} P_{\vec{f}}^+ \right\} \delta_{\vec{f},\vec{m}} + \\ + \left\{ \sqrt{1+B_f^+B_f} P_{\vec{f}}^+ P_{\vec{f}} - P_{\vec{f}}^+ \sqrt{1+B_f^+B_f} P_{\vec{f}} \right\} P_{\vec{m}} \delta_{\vec{f},\vec{n}}$$

iz sledećih razloga. Operator u prvoj zagradi ima vlastite vrijednosti nula za sva bozonska stanja, dok su vlastite vrijednosti (koje su različite od nule) operatora u drugoj zagradi jednake $\sqrt{2N+2} - \sqrt{2N+1}$. Za velike vrijednosti N ova razlika se može zanemariti. Ovakva aproksimacija ima smisla samo pri veoma visokim eksitonskim koncentracijama. Osim ovoga, u (3.30) koristićemo se Tjablikovim dekuplovanjem /13/

$$\langle\langle P^+ P P | P^+ \rangle\rangle \approx \frac{1-6}{2} \langle\langle P | P^+ \rangle\rangle \quad (3.31)$$

gdje je

$$\zeta = 1-2 \langle P^+ P \rangle \quad . \quad (3.32)$$

Na taj način jednačina (3.30) prelazi u

$$i \frac{d}{dt} \Lambda_{\vec{f}\vec{g}}(t) = i \delta(t) \delta_{\vec{f},\vec{g}} \mathcal{K} + \left(\Delta + \frac{1-6}{2} \sum_{\vec{m}} Y_{\vec{f}\vec{m}} \right) \Lambda_{\vec{f}\vec{g}}(t) + \\ + \frac{6}{2} \sum_{\vec{m}} X_{\vec{f}\vec{m}} \Lambda_{\vec{m}\vec{g}}(t) \quad (3.33)$$

gdje je

$$\mathcal{K} = \langle \left[\sqrt{1+B_{\vec{f}}^+(0)B_{\vec{f}}(0)} P_{\vec{f}}^+(0), P_{\vec{g}}^+(0) \sqrt{1+B_{\vec{g}}^+(0)B_{\vec{g}}(0)} \right] \rangle \quad . \quad (3.34)$$

Prije nego što predjemo sa Greenove funkcije Λ na G , daćemo

vezu izmedju funkcija Λ i G na način kako je to urađeno u /33/. Zaključeno je da se prelaz sa pomoćne GF Λ na "fizičku" GF F vrši zamjenom

$$\mathcal{K} = (1+2\langle B^\dagger B \rangle) G' . \quad (3.35)$$

Veza izmedju Λ i F može se naći na sledeći način. Na osnovu onoga što je rečeno za vlastite vrijednosti operatorske funkcije $\sqrt{1+B^\dagger B} F^{1/2}$ i činjenice da $\sqrt{1+B^\dagger B}$ i $F^{1/2}$ komutiraju dobija se da u cijelom bozonskom prostoru vrijedi relacija

$$\sqrt{1+B^\dagger B} F^{1/2} = (1+B^\dagger B) F . \quad (3.36)$$

Ako (3.27), (3.28) i (3.36) uvrstimo u (3.29), i ako se koristimo relacijom $[B, B^{\dagger\nu}] = \nu B^{\dagger\nu+1}$ dobijamo

$$\begin{aligned} \Lambda_{\vec{f}\vec{g}}(t) &= \sum_{\mu, \nu=0}^{\infty} \frac{(-2)^{\mu+\nu}}{(\nu+\mu)! (\nu+\nu)!} \left\{ (1+\mu)(1+\nu) \langle\langle B_{\vec{f}}^{\dagger\nu}(t) B_{\vec{f}}^{\nu+1} / B_{\vec{g}}^{\dagger\mu}(0) B_{\vec{g}}^{\mu+1}(0) \rangle\rangle + \right. \\ &\quad + (1+\nu) \langle\langle B_{\vec{f}}^{\dagger\nu}(t) B_{\vec{f}}^{\nu+1} / B_{\vec{g}}^{\dagger\mu+2}(0) B_{\vec{g}}^{\mu+1}(0) \rangle\rangle + \\ &\quad \left. + (1+\mu) \langle\langle B_{\vec{f}}^{\dagger\nu+1}(t) B_{\vec{f}}^{\nu+2} / B_{\vec{g}}^{\dagger\mu+1}(0) B_{\vec{g}}^{\mu+1}(0) \rangle\rangle + \langle\langle B_{\vec{f}}^{\dagger\nu+1}(t) B_{\vec{f}}^{\nu+2} / B_{\vec{g}}^{\dagger\mu+2}(0) B_{\vec{g}}^{\mu+1}(0) \rangle\rangle \right\} . \end{aligned} \quad (3.37)$$

U (3.37) vršimo dekuplovanje primjenom Wickove teoreme za bozone na sledeći način

$$\begin{aligned} \langle\langle B_{(H)}^{\dagger\nu} B_{(t)}^{\nu+1} / B_{(0)}^{\dagger\mu+1} B_{(0)}^{\mu} \rangle\rangle &= (\nu+1)! (\mu+1)! n^{\nu+\mu} \left\{ \langle\langle B_{(t)} / B_{(0)}^{\dagger} \rangle\rangle + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\mu!}{2n^2} \langle\langle B_{(H)}^{\dagger} / B_{(0)} \rangle\rangle \langle\langle B_{(t)} / B_{(0)}^{\dagger} \rangle\rangle^2 \right\} \end{aligned} \quad (3.38)$$

gdje je sa n označena srednja vrijednost $\langle B^\dagger B \rangle$.

Osim toga koristimo se relacijama

$$\sum_{\mu=0}^{\infty} (-2n)^{\mu} = \frac{1}{1+2n}; \quad \sum_{\mu=0}^{\infty} \mu(-2n)^{\mu} = -\frac{2n}{(1+2n)^2}; \quad \sum_{\mu=0}^{\infty} \mu^2(-2n)^{\mu} = \frac{4n^2-2n}{(1+2n)^3}.$$

Na taj način (3.37) prelazi u

$$\Lambda_{\vec{f}\vec{g}^*(t)} = V G_{\vec{f}\vec{g}^*(t)} + 2 W D_{\vec{f}\vec{g}^*(t)} G_{\vec{f}\vec{g}^*(t)}^2 + O(D^2 G^3). \quad (3.39)$$

Ovdje je

$$V = \frac{1+4n+8n^2+8n^3+4n^4}{(1+2n)^4}; \quad W = \frac{1}{(1+2n)^6}; \quad D_{\vec{f}\vec{g}^*(t)} = \langle\langle B_f^*(t)/B_g^*(0) \rangle\rangle. \quad (3.40)$$

Uvrštanje (3.39) u (3.33) i Fourier transformacije

$$G_{\vec{f}\vec{g}^*(t)} = \int_{-\infty}^{+\infty} dE e^{-iEt} \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} G_{\vec{k}}(E) e^{i\vec{k}(\vec{f}-\vec{g}^*)} \quad (3.41)$$

$$\delta_{\vec{f}\vec{g}^*} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}(\vec{f}-\vec{g}^*)}, \quad \delta(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dE e^{-iEt}$$

dovode nas do izraza za Grenovu funkciju $G_{\vec{k}}(E)$

$$G_{\vec{k}}(E) = \frac{i\tilde{\gamma}_1}{2\pi(E-E_{\vec{k}})} - \frac{2W}{VN^2} \sum_{\vec{q}_1, \vec{q}_2} \int_{-\infty}^{+\infty} dE_1 dE_2 G_{\vec{q}_1}(E_1) G_{\vec{q}_2}(E_2) G_{\vec{k}-\vec{q}_1-\vec{q}_2}(E-E_1+E_2) \quad (3.42)$$

gdje je

$$\tilde{\gamma}_1 = \frac{\mathcal{K}}{V} = \frac{(1+2\langle B^* B \rangle)\tilde{b}}{V}, \quad E_{\vec{k}} = \Delta + \frac{\tilde{b}}{2} X_{\vec{k}} + \frac{1-\tilde{b}}{2} Y_0. \quad (3.43)$$

Iteracijom (3.42) u aproksimacijama

$$G_{\vec{k}}(E) = \frac{i\tilde{\gamma}}{2\pi(E-E_{\vec{k}}+i\delta)}; \quad i+\eta = (1-\eta)^{-1} + O(\eta^2) \quad (3.44)$$

(aproksimacija višeg reda se ne može koristiti, a da se ne uključi zanemareni član proporcionalan sa $D^2 G^3$ (3.39) dobija-

mo

$$G_{\vec{k}}(E) = \frac{i}{2\pi} \frac{Q_1}{E - E_{\vec{k}}} \left\{ 1 - \frac{2W\tilde{\gamma}_1^2}{VN(2\pi)^2} \sum_{\vec{q}_1, \vec{q}_2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{(E - E_{\vec{k}}) dE_1 dE_2}{(E_1 - E_{\vec{q}_1} + i\delta)(E_2 - E_{\vec{q}_2} + i\delta)(E - E_1 + E_2 - E_{\vec{k} - \vec{q}_1 + \vec{q}_2} + i\delta)} \right. \\ \left. + i\delta \right\}. \quad (3.45)$$

Poslije integriranja po E_1 i E_2 (3.45) poprima oblik

$$G_{\vec{k}}(E) = \frac{i}{2\pi} \frac{Q_1}{(E - E_{\vec{k}})} \frac{1}{[U_{(\vec{k}, E)} + iU'_{(\vec{k}, E)}]} \quad (3.46)$$

$$U_{(\vec{k}, E)} = 1 + \frac{W\tilde{\gamma}_1^2}{2VN^2} \sum_{\vec{q}_1, \vec{q}_2} \frac{E - E_{\vec{k}}}{E + E_{\vec{q}_2} - E_{\vec{q}_1} - E_{\vec{k} - \vec{q}_1 + \vec{q}_2}} \quad (3.47)$$

$$U'_{(\vec{k}, E)} = -\frac{W\tilde{\gamma}_1^2 \pi}{2VN^2} \sum_{\vec{q}_1, \vec{q}_2} (E - E_{\vec{k}}) \delta(E + E_{\vec{q}_2} - E_{\vec{q}_1} - E_{\vec{k} - \vec{q}_1 + \vec{q}_2}).$$

Pri izračunavanju funkcija U i U' matrične elemente rezonantne interakcije $X_{\vec{k}}$ zamjeničemo sa $X_{\vec{k}} = -6|X|^2 + |X| k^2 a^2$ jer ćemo raditi u aproksimaciji pozitivne efektivne eksitonske mase ($X < 0$).

Tada za $E_{\vec{k}}$ (3.43) dobijamo

$$E_{\vec{k}} = E_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m}; \quad E_0 = \Delta - 3G|X| + \frac{1-G}{2} Y_0; \quad m = \frac{\hbar^2}{6|X|a^2}. \quad (3.48)$$

Funkcije (3.47) mogu se izračunati za velike vrijednosti intenziteta talasnog vektora \vec{k} . Ako primjenimo istu aproksimaciju kao u slučaju niskih koncentracija dobijamo

$$U_{(\vec{k}, E)} = 3f(\theta) \frac{2m}{\hbar^2 \mu_0 k} (E - E_1) \quad (3.49)$$

$$U'_{(\vec{k}, E)} = -\frac{3}{4} \pi f(\theta) \frac{m}{\hbar^2 \mu_0 k} (E - E_{\vec{k}})$$

gdje je

$$f(\theta) = \frac{W\tilde{\gamma}^2}{2V}, \quad E_1 = E_{\vec{k}} + \frac{1}{3f(\theta)} \frac{\hbar^2 \mu_0^2}{2m}. \quad (3.50)$$

Na osnovu (3.49) GF (3.46) možemo napisati u obliku

$$G_{\vec{k}}(Q) = \frac{-i\tilde{\gamma}_1}{6\pi f(\theta)} \frac{Q_T}{(Q - Q_{\vec{k}})[Q - Q_1 + iQ_T/Q_S(Q - Q_{\vec{k}})]} \quad (3.51)$$

$$\Omega = \hbar^{-1} E; \Omega_k = \hbar^{-1} E_k; \Omega_r = \hbar^{-1} E_r; \Omega_T = \hbar \mu_e^2 / 2m; \Omega_s = \frac{4\hbar\mu_e k}{\pi m} . \quad (3.52)$$

Iz jednačine $\Omega - \Omega_1 + i \frac{\Omega_T}{\Omega_s} (\Omega - \Omega_k) = 0$ sljedi dodatni, kinematički eksitonski nivo

$$\Omega_k^{(1)} = \Omega_k + \frac{\Omega_s \Omega_r}{\Omega_s^2 + \Omega_r^2} \cdot \frac{\Omega_s}{3f(\theta)} - i \frac{\Omega_r \Omega_s}{\Omega_s^2 + \Omega_r^2} \frac{\Omega_r}{3f(\theta)} . \quad (3.53)$$

Sada sa (3.51) prelazimo na oblik $G_{\vec{k}}(\Omega)$ pogodan za izračunavanje dielektrične konstante

$$G_{\vec{k}}(\Omega) = \frac{i}{2\pi} \frac{\Omega}{(\Omega - \Omega_k)(\Omega - \Omega_k^{(1)})} = \frac{i}{2\pi} \left(\frac{X}{\Omega - \Omega_k} - \frac{Y}{\Omega - \Omega_k^{(1)}} \right) \quad (3.54)$$

gdje je

$$Q = -\frac{\tilde{\gamma}_r \Omega_r}{3f(\theta)}, X = \frac{Q}{\Omega - \Omega_k^{(1)}} = \tilde{\gamma}(1 + i \frac{\Omega_r}{\Omega_s}), Y = -X . \quad (3.55)$$

Dalji postupak izračunavanja dielektrične konstante je potpuno analogan kao u slučaju niskih koncentracija.

Ovdje za frekvencije daleko od eksiton-foton rezonancije dobijamo

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} \mathcal{E}_{(\vec{k}, \omega)} &= 1 + \frac{2\pi^2 S_{(\vec{k})}^2 \tilde{\gamma}_r \tilde{\gamma}_T}{\hbar \Omega_s^2} \cdot \frac{\Omega_s^3 + \omega^3 + \omega^2 \Omega_s}{(\Omega_s^2 - \omega^2)} \\ \operatorname{Im} \mathcal{E}_{(\vec{k}, \omega)} &= \frac{2\pi^2 S_{(\vec{k})}^2 \tilde{\gamma}_r \Omega_r}{\hbar \Omega_s^2 \Omega_s} \cdot \frac{\Omega_s^3 + \omega^3 + \omega^2 \Omega_s}{(\Omega_s^2 - \omega^2)} . \end{aligned} \quad (3.56)$$

Prilikom analize eksitonskog sistema visokih koncentracija pojavio se samo jedan dodatni kinematički novi (3.53). U slučaju niskih koncentracija dobili smo dva nivoa. Ovo je razumljivo s obzirom da je račun za niske koncentracije izvršen tačnije nego u slučaju visokih koncentracija. Da bismo u račun uključili sve stepene eksitonskih koncentracija, morali smo da uvedemo veći broj aproksi-

macija i otuda je došlo do gubljenja jednog od nivoa.

Za procjenu vremena života kinematičkog nivoa (3.53) potrebno je u imaginarni dio uvrstiti (3.52), (3.50), (3.43) i (3.40).

Ako to uradimo dobijamo

$$\gamma = \frac{8\pi\mu_0 k}{3(\pi^2\mu_0^2 + 64k^2)} \frac{(1+4n+8n^2+8n^3+4n^4)^3 \hbar \mu_0^2}{(1+2n)^9 m^4}, \quad m^4 = \frac{\hbar^2}{|X| a^2} \quad (3.57)$$

s tim što smo (3.32), primjenom Wickove teoreme, dobili na sljedeći način

$$\bar{\gamma} = 1 - 2 \langle P^* P \rangle = 1 - 2 \left\langle \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(-2)^\nu}{(1+\nu)!} B^{+\nu+1} B^{\nu+1} \right\rangle = \frac{1}{1+2n} \quad . \quad (3.58)$$

Za $\mu_0 = 10^9 \text{ m}^{-1}$ i $k \approx 10^8 - 10^9 \text{ m}^{-1}$ iz relacije (3.57) slijedi da je vrijeme života za niske koncentracije ($n \rightarrow 0$ jer je $n \sim 10^{-3} - 10^{-6}$) reda $\tau \sim 10^{-13} - 10^{-14} \text{ s}$, a za visoke koncentracije ($n \rightarrow 1$) reda $\tau \sim 10^{-14} - 10^{-15} \text{ s}$. Širenje luminescentnih linija za niske koncentracije može ići da 500 cm^{-1} , a za visoke koncentracije ovo širenje je 7,1445 puta veće.

Što se tiče koeficijenta apsorpcije (3.56), on zavisi od koncentracije preko veličine $\tilde{\tau}_1$ (3.43) koja se za $n \in (0,1)$ kreće do 3,41. Postoji vjerovanje da će pomoću impulsnih lasera biti dostignute eksitonske koncentracije bliske jedinici. Rezultati do kojih smo došli pokazuju da u tom slučaju treba očekivati širenje linija od oko $3,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (skoro za red veličine veće od do sada izmjerene) i porast koeficijenta apsorpcije 3,24 puta.

4. UTICAJ KINEMATIČKIH EFEKATA NA DIELEKTRIČNE KARAKTERISTIKE MOLEKULARNIH KRISTALA

Postojeće analize apsorpcionih fenomena u kristalima su zasnovane na ideji da bazični mehanizam koji karakteriše ove fenomene je eksiton-fonon interakcija /5,6/. Nesumnjivo je da eksiton-fonon interakcija igra važnu ulogu katkad dominantnu u toku apsorpcije elektromagnetskih talasa u kristalu ali je naše mišljenje, da postoje i drugi mehanizmi koji se ne mogu zanemariti, naročito eksiton-eksiton interakcija. Uticaj eksiton-eksiton interakcije na apsorpcione osobine kristala bio je u potpunosti ignorisan i to zbog toga što su više eksitonske GF bile dekuplovane na pogrešan način (prilikom dekuplovanja bili su sparivani samo operatori koji djeluju u istom trenutku vremena i na taj način su izgubljeni svi imaginarni dijelovi GF).

U ovom paragrafu kao što je pokazano u radu /44/ vidjet ćemo da mehanizam eksiton-eksiton interakcije igra značajnu ulogu u procesima apsorpcije i refrakcije elektromagnetskih talasa u kristalu i da je njihov značaj za ove procese u svakom slučaju uporediv sa odgovarajućim značajem mehanizma eksiton-fonon interakcije. Prilikom objašnjenja kinematičkih nivoa razmatrali smo korektnost primjene metoda GF, a ta analiza je takođe bila izvršena u /27/ ali se tu ne može pretendovati na kompletnosti (efekti neodržanja eksitona bili su zanemareni, a daju bitnu promjenu rezultata dobivenih u /27/), a koeficijent apsorpcije i indeks prelamanja nisu računati.

Pošto se razmatra uloga nelinearnih optičkih efekata na apsorpcione fenomene neophodno je uzeti kompletni eksitonski hamiltonijan (1.10), s članovima koji odgovaraju kreaciji i an-

ihilaciji eksitonskih parova. Indeks prelamanja i koeficijent apsorpcije biće izračunati.

Prilikom razmatranja dielektričnih osobina eksitonskog sistema pri niskim i visokim koncentracijama nadjena je veza izmedju tensora $\Delta_{\alpha\beta}^{-1}$ i GF elektromagnetsnog polja (3.15)

$$\Delta_{\alpha\beta}^{-1}(\vec{r}, \omega) = -\frac{C^2}{\omega^2} \left[d_{\alpha\beta} - i \frac{2\pi^3}{\hbar} R_{\alpha\beta}^{(c)}(\vec{r}, \omega) \right] \quad (4.1)$$

gdje je $\Delta_{\alpha\beta}(\vec{r}, \omega)$ dato u (3.4), a $R_{\alpha\beta}^{(c)}(\vec{r}, \omega)$ ima sledeći oblik:

$$R_{\alpha\beta}^{(c)}(\vec{r}, \omega) = (2\pi)^{-4} \int d\vec{p} d\vec{q} R_{\alpha\beta}(\vec{p}, \vec{q}) e^{i\vec{k}\vec{p} + i\omega\vec{q}}; \vec{p} = \vec{r} - \vec{r}'; \vec{q} = t - t',$$

$$R_{\alpha\beta}(\vec{r} - \vec{r}'; t - t') = \Theta(t - t') \langle \hat{E}_{\alpha}(\vec{r}, t) \hat{E}_{\beta}(\vec{r}', t') - \hat{E}_{\beta}(\vec{r}', t') \hat{E}_{\alpha}(\vec{r}, t) \rangle.$$

$$\Theta(t - t') = \begin{cases} 1 & ; t > t' \\ 0 & ; t < t' \end{cases} \quad (4.1)$$

Sledeća faza proračuna dielektrične konstante sastoji se u nalaženju veze izmedju GF elektromagnetsnog polja $R_{\alpha\beta}^{(c)}$ i eksitonskih GF. Operator električnog polja u kristalu $\hat{E}_{\alpha}(\vec{n})$ može se, kao jednočestični operator izraziti preko operatora $a_{\nu}^{\dagger}(\vec{n})$ i $a_{\nu}(\vec{n})$ koji kreiraju, odnosno anihiliraju elektrone na čvoru \vec{n} u stanju ν i to na sledeći način:

$$\hat{E}_{\alpha}(\vec{n}) = \sum_{\nu, \nu'} \langle \nu | \exists_{\alpha}(\vec{n}) | \nu' \rangle a_{\nu}^{\dagger}(\vec{n}) a_{\nu}(\vec{n}); \nu, \nu' \in (0, \mathcal{V}_0). \quad (4.2)$$

U ovoj formi $\exists_{\alpha}(\vec{n})$ predstavlja lokalno polje u kristalnoj celiji. Matrični elementi $\langle \nu | \exists_{\alpha} | \nu' \rangle$ uzeti su po svojstvenim stanjima Ψ hamiltonijana $H(\vec{n})$ izolovanog molekula, tj.

$$\langle \nu | \exists_{\alpha}(\vec{n}) | \nu' \rangle = \int dx_{\vec{n}} \varphi_{\nu}^*(x_{\vec{n}}) \exists_{\alpha}(\vec{n}) \varphi_{\nu'}(x_{\vec{n}})$$

i pošto su svi molekuli identični, ne zavise od indeksa čvora.

Skup unutrašnjih koordinata molekula označen je sa $x_{\vec{n}}$. Pošto se razmatra dvonivoska šema molekulskih pobudjenja, indeksi ν i ν'

uzimaju dvije vrijednosti od kojih "o" označava osnovno, a " ν_0 " pobudjeno stanje. Imajući u vidu da $\hat{H}(\vec{n})$ i $\hat{E}_\alpha(\vec{n})$ ne komutiraju, dijagonalni matrični elementi $\langle \psi | \hat{E}_\alpha | \psi' \rangle$ su ravni nuli. Takođe ćemo pretpostaviti da su funkcije ψ realne. S obzirom da se Pauli operatori kreacije i anihilacije eksitona definišu kao u (1.8), razvijanje sume (4.2) dovodi do rezultata

$$\begin{aligned}\hat{E}_\alpha(\vec{n}, t) &= S_\alpha [P_{(\vec{n}, t)} + R_{(\vec{n}, t)}^+] ; \quad S_\alpha = \langle 0 | \hat{E}_\alpha | \nu_0 \rangle = \nu_0 | \hat{E}_\alpha | 0 \rangle \\ O_{(\vec{n}, t)} &= e^{\frac{i\hat{H}t}{\hbar}} \hat{O}(\vec{n}) e^{-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}}\end{aligned}\quad (4.3)$$

gdje H predstavlja eksitonski hamiltonijan sistema.

S obzirom na (4.1') i 4.3) dobijamo

$$\begin{aligned}R_{\alpha\beta}(\vec{n}-\vec{n}'; t-t') &= S_\alpha S_\beta [\Gamma_{(\vec{n}-\vec{n}'; t-t')} + \tilde{\Gamma}_{(\vec{n}-\vec{n}'; t-t')} + \Lambda_{(\vec{n}-\vec{n}'; t-t')} + \\ &+ \tilde{\Lambda}_{(\vec{n}-\vec{n}'; t-t')}] \\ \Gamma_{(\vec{n}-\vec{n}'; t-t')} &= \langle P_{(\vec{n}, t)} / P_{(\vec{n}', t')} \rangle ; \quad \tilde{\Gamma}_{(\vec{n}-\vec{n}'; t-t')} = \langle P_{(\vec{n}, t)}^+ / P_{(\vec{n}', t')} \rangle \\ \Lambda_{(\vec{n}-\vec{n}'; t-t')} &= \langle P_{(\vec{n}, t)}^+ / P_{(\vec{n}', t')}^+ \rangle ; \quad \tilde{\Lambda}_{(\vec{n}-\vec{n}'; t-t')} = \langle P_{(\vec{n}, t)} / P_{(\vec{n}', t')}^+ \rangle\end{aligned}\quad (4.4)$$

što poslije Fourier transformacija tipa:

$$F_{(\vec{n}-\vec{n}'; t-t')} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega F(\vec{k}, \omega) e^{i\vec{k}(\vec{n}-\vec{n}') - i\omega(t-t')} \quad (4.5)$$

daje rezultat

$$\begin{aligned}R_{\alpha\beta}(\vec{k}, \omega) &= S_\alpha S_\beta [\Gamma_{(\vec{k}, \omega)} + \tilde{\Gamma}_{(\vec{k}, \omega)} + \Lambda_{(\vec{k}, \omega)} + \tilde{\Lambda}_{(\vec{k}, \omega)}] \\ R_{\alpha\beta}^{(c)}(\vec{k}, \omega) &= \frac{\tilde{Q}_0}{(2\pi)^3} R_{\alpha\beta}(\vec{k}, \omega) , \quad \tilde{Q}_0 = \frac{V}{N}\end{aligned}\quad (4.6)$$

U formulama (4.4) i (4.6), veličine Γ , $\tilde{\Gamma}$, Λ i $\tilde{\Lambda}$ predstavljaju eksitonske GF, V je zapremina kristala i N broj molekula u kristalu. Zamjena (4.6) u (4.1) konačno daje traženu vezu izmedju eksiton-

skih GF i dielektrične konstante

$$\tilde{\Delta}_{\alpha\beta}^{-1} = -\frac{C^*}{\omega^2} \left\{ \delta_{\alpha\beta} - i \frac{\hbar S_\alpha S_\beta}{4\hbar} (\Gamma_{(\vec{k},\omega)} + \tilde{\Gamma}_{(\vec{k},\omega)} + \Lambda_{(\vec{k},\omega)} + \tilde{\Lambda}_{(\vec{k},\omega)}) \right\}. \quad (4.7)$$

Dalji i osnovni problem predstavlja korektni proračun eksiton-skih GF.

Već smo rekli da uzimamo kompletni eksitonski hamiltonijan (1.10)

$$H = \Delta \sum_{\vec{n}} P_{\vec{n}}^\dagger P_{\vec{n}} + \sum_{\vec{n}, \vec{m}} X_{\vec{n}\vec{m}} P_{\vec{n}}^\dagger P_{\vec{m}} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}, \vec{m}} Y_{\vec{n}\vec{m}} [P_{\vec{n}}^\dagger P_{\vec{m}}^\dagger + P_{\vec{m}}^\dagger P_{\vec{n}}] + \sum_{\vec{n}, \vec{m}} Z_{\vec{n}\vec{m}} P_{\vec{n}}^\dagger P_{\vec{m}} + P_{\vec{m}}^\dagger P_{\vec{m}}. \quad (4.8)$$

pošto se razmatra uloga nelinearnih optičkih efekata. S obzirom na (4.8) i u skladu sa opštom teorijom dvovremenskih, temperaturskih GF /13, 29/ za funkcije Γ i Λ dobija se sledeći sistem jednačina:

$$\begin{aligned} & i\hbar \frac{d}{dt} \Gamma_{(\vec{f}-\vec{g};t)} - \Delta \Gamma_{(\vec{f}-\vec{g};t)} - \sum_{\vec{m}} [X_{(\vec{f}-\vec{m})} \Gamma_{(\vec{m}-\vec{g};t)} + Y_{(\vec{f}-\vec{m})} \Lambda_{(\vec{m}-\vec{g};t)}] = \\ & = i\hbar \delta(t) \delta_{\vec{f}\vec{g}} [1 - 2 \langle P_{(\vec{f},0)}^\dagger P_{(\vec{f},0)} \rangle] - 2 \sum_{\vec{m}} [X_{(\vec{f}-\vec{m})} \langle P_{(\vec{f},t)}^\dagger P_{(\vec{f},t)} P_{(\vec{m},t)} / P_{(\vec{g},0)}^\dagger \rangle \\ & + Y_{(\vec{f}-\vec{m})} \langle P_{(\vec{m},t)}^\dagger P_{(\vec{f},t)} P_{(\vec{f},t)} / P_{(\vec{g},0)}^\dagger \rangle - Z_{(\vec{f}-\vec{m})} \langle P_{(\vec{m},t)}^\dagger P_{(\vec{m},t)} P_{(\vec{f},t)} / P_{(\vec{g},0)}^\dagger \rangle] \\ & i\hbar \frac{d}{dt} \Lambda_{(\vec{f}-\vec{g};t)} + \Delta \Lambda_{(\vec{f}-\vec{g};t)} + \sum_{\vec{m}} [X_{(\vec{f}-\vec{m})} \Lambda_{(\vec{m}-\vec{g};t)} + Y_{(\vec{f}-\vec{m})} \Gamma_{(\vec{m}-\vec{g};t)}] = \\ & = 2 \sum_{\vec{m}} [X_{(\vec{f}-\vec{m})} \langle P_{(\vec{m},t)}^\dagger P_{(\vec{f},t)} P_{(\vec{f},t)} / P_{(\vec{g},0)}^\dagger \rangle + Y_{(\vec{f}-\vec{m})} \langle P_{(\vec{f},t)}^\dagger P_{(\vec{f},t)} P_{(\vec{m},t)} / P_{(\vec{g},0)}^\dagger \rangle] \\ & - Z_{(\vec{f}-\vec{m})} \langle P_{(\vec{f},t)}^\dagger P_{(\vec{m},t)} P_{(\vec{m},t)} / P_{(\vec{g},0)}^\dagger \rangle]. \end{aligned} \quad (4.9)$$

Bitan element za dalju analizu predstavlja tretman viših paulionskih GF, koje se pojavljuju na desnoj strani jednačina sistema (4.9). Neposredno dekuplovanje viših paulionskih GF, kao na primjer u /13/ dalo bi neznatne korekcije energija elementarnih ek-

scitacija i beskonačna vremena života i na taj način bi uticaj nelinearnih efekata na apsorpcione fenomene bio u potpunosti ignorisan. Prema tome, dalja analiza preko Pauli operatora, koja bi dovela do konačnih vremena života, zahtjevala bi dopisivanje novog sistema jednačina za sve više paulionske GF, što bi, sa svoje strane izvanredno komplikovalo dalji račun. Daleko je prostije da se više paulionske GF izraze preko bozonskih GF, a ove dalje dekupljuju striktnom primjenom Wickove teoreme. U tom cilju, Pauli operatore ćemo izraziti preko Bose operatora B^\dagger i B , koristeći egzaktnu bozonsku reprezentaciju za Pauli operatore (1.12) /12/ i to u aproksimaciji (2.4).

Poslije zamjene (2.4), više Paulinske GF se dekupljuju po sledećoj šemi:

$$\begin{aligned}
 & \langle\langle P_a^\dagger P_b P_c / P_d^\dagger \rangle\rangle = \langle\langle B_a^\dagger B_b B_c / B_d^\dagger \rangle\rangle - \langle\langle B_a B_b B_c / B_d^\dagger B_d^\dagger B_d \rangle\rangle = \\
 & = \mathcal{N}_{ba} G_{cd} + \mathcal{N}_{ca} G_{bd} + \tilde{\mathcal{M}}_{cb} T_{ad} - 2(G_{bd} G_{cd} \tilde{G}_{ad} + G_{bd} T_{ad} \tilde{T}_{cd} + \\
 & + G_{cd} T_{ad} \tilde{T}_{bd}); \quad \langle\langle P_a^\dagger P_b^\dagger P_c / P_d^\dagger \rangle\rangle = \langle\langle B_a^\dagger B_b^\dagger B_c / B_d^\dagger \rangle\rangle - \\
 & - \langle\langle B_a^\dagger B_b^\dagger B_c / B_d^\dagger B_d^\dagger B_d \rangle\rangle = \mathcal{M}_{ba} G_{cd} + \mathcal{N}_{ca} T_{bd} + \mathcal{N}_{ab} T_{ad} - \\
 & - 2(T_{ad} T_{bd} \tilde{T}_{cd} + T_{bd} G_{cd} \tilde{G}_{ad} + T_{ad} G_{cd} \tilde{G}_{bd}). \\
 & G_{ab} = G_{(\vec{a}-\vec{b},t)} = \langle\langle B_{(\vec{a},t)} / B_{(\vec{b},0)}^\dagger \rangle\rangle; \quad \tilde{G}_{ab} = \tilde{G}_{(\vec{a}-\vec{b},t)} = \langle\langle B_{(\vec{a},t)}^\dagger / B_{(\vec{b},0)} \rangle\rangle \quad (4.10) \\
 & T_{ab} = T_{(\vec{a}-\vec{b},t)} = \langle\langle B_{(\vec{a},t)}^\dagger / B_{(\vec{b},0)}^\dagger \rangle\rangle; \quad \tilde{T}_{ab} = \tilde{T}_{(\vec{a}-\vec{b},t)} = \langle\langle B_{(\vec{a},t)} / B_{(\vec{b},0)} \rangle\rangle \\
 & \mathcal{N}_{ab} = \mathcal{N}_{(\vec{a}-\vec{b})} = \langle B_{(\vec{b},t)}^\dagger B_{(\vec{a},t)} \rangle; \quad \mathcal{M}_{ab} = \mathcal{M}_{(\vec{a}-\vec{b})} = \langle B_{(\vec{b},t)}^\dagger B_{(\vec{a},t)}^\dagger \rangle \\
 & \tilde{\mathcal{M}}_{ab} = \tilde{\mathcal{M}}_{(\vec{a}-\vec{b})} = \langle B_{(\vec{b},t)} B_{(\vec{a},t)} \rangle; \quad \mathcal{N}_{aa} = \mathcal{N}; \quad \mathcal{M}_{aa} = \mathcal{M}; \quad \tilde{\mathcal{M}}_{aa} = \tilde{\mathcal{M}}.
 \end{aligned}$$

Treba napomenuti da su u (4.10) zanemareni svi članovi proporcionalni kvadratu koncentracije eksitona. Pošto je (2.4) a proksimativni izraz, iz računa su ispušteni i svi članovi koji sadrže produkte za više od tri GF.

Nakon zamjene (4.10) i (4.9) i prelaska u impulsni prostor pomoću Fourier transformacija tipa (4.5), sistem (4.9) postaje

$$\begin{aligned} Y_{(\vec{K})} P_{(\vec{K}, \omega)} + [\hbar\omega + W_{(\vec{K})}] A_{(\vec{K}, \omega)} &= V_1(\vec{K}) G_{(\vec{K}, \omega)} + V_2(\vec{K}) T_{(\vec{K}, \omega)} - V_3(\vec{K}, \omega) \\ [\hbar\omega - W_{(\vec{K})}] P_{(\vec{K}, \omega)} - Y_{(\vec{K})} A_{(\vec{K}, \omega)} &= \frac{i\hbar}{2\pi} (1 - 2N) - U_1(\vec{K}) G_{(\vec{K}, \omega)} - \\ - U_2(\vec{K}) T_{(\vec{K}, \omega)} + U_3(\vec{K}, \omega). \end{aligned} \quad (4.11)$$

Oznake upotrebljene u (4.11) su sledeće:

$$\begin{aligned} W_{(\vec{K})} &= \Delta + X_{(\vec{K})} ; \quad \langle P_{(\vec{q}, o)}^+ P_{(\vec{q}, o)}^- \rangle \approx N , \\ U_1(\vec{K}) &= \frac{2}{N} \sum_{\vec{Q}} \{ [X_{(\vec{K})} + X_{(\vec{Q})} - Z_{(o)} - Z_{(\vec{K}-\vec{Q})}] N_{(\vec{Q})} + Y_{(\vec{Q})} M_{(\vec{Q})} \} , \\ U_2(\vec{K}) &= \frac{2}{N} \sum_{\vec{Q}} \{ [Y_{(\vec{K})} + Y_{(\vec{Q})}] N_{(\vec{Q})} + [X_{(\vec{Q})} - Z_{(\vec{K}-\vec{Q})}] \tilde{M}_{(\vec{Q})} \} , \\ V_1(\vec{K}) &= \frac{2}{N} \sum_{\vec{Q}} \{ [Y_{(\vec{K})} + Y_{(\vec{Q})}] N_{(\vec{Q})} + [X_{(\vec{Q})} - Z_{(\vec{K}-\vec{Q})}] M_{(\vec{Q})} \} , \\ V_2(\vec{K}) &= \frac{2}{N} \sum_{\vec{Q}} \{ [X_{(\vec{K})} + X_{(\vec{Q})} - Z_{(o)} - Z_{(\vec{K}-\vec{Q})}] N_{(\vec{Q})} + Y_{(\vec{Q})} \tilde{M}_{(\vec{Q})} \} , \\ U_3(\vec{K}) &= \frac{4}{N^2} \sum_{\vec{Q}_1, \vec{Q}_2} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_1 d\omega_2 \{ [X_{(\vec{Q}_1)} - Z_{(\vec{K}-\vec{Q}_1)}] G_{(\vec{Q}_1, \omega_1)} G_{(\vec{Q}_2, -\omega_2)} G_{(\vec{Q}_3, \omega_3)} + \\ + [X_{(\vec{Q}_1)} + X_{(\vec{Q}_2)} - Z_{(\vec{K}-\vec{Q}_1)} - Z_{(\vec{K}+\vec{Q}_2)}] G_{(\vec{Q}_1, \omega_1)} \tilde{T}_{(\vec{Q}_2, -\omega_2)} T_{(\vec{Q}_3, \omega_3)} + \\ + [Y_{(\vec{Q}_2)} + Y_{(\vec{Q}_3)}] G_{(\vec{Q}_1, \omega_1)} \tilde{G}_{(\vec{Q}_2, -\omega_2)} T_{(\vec{Q}_3, \omega_3)} + Y_{(\vec{Q}_2)} T_{(\vec{Q}_1, \omega_1)} \tilde{T}_{(\vec{Q}_2, -\omega_2)} T_{(\vec{Q}_3, \omega_3)} \} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \mathcal{V}_3(\vec{K}, \omega) = & \frac{4}{N^2} \sum_{\vec{Q}_1, \vec{Q}_2} \int_0^\infty d\omega_1 d\omega_2 \left\{ Y_{(\vec{Q}_1)} G_{(\vec{Q}_1, \omega_1)} \tilde{G}_{(\vec{Q}_2, -\omega_1)} G_{(\vec{Q}_3, \omega_2)} + \left[X_{(\vec{Q}_1)} + \right. \right. \\
 & + X_{(\vec{Q}_3)} - Z_{(\vec{K} + \vec{Q}_2)} - Z_{(\vec{Q}_1 - \vec{Q}_2)} \right] G_{(\vec{Q}_1, \omega_1)} G_{(\vec{Q}_3, -\omega_2)} T_{(\vec{Q}_3, \omega_3)} + \\
 & + \left. \left. \left[Y_{(\vec{Q}_1)} + Y_{(\vec{Q}_3)} \right] G_{(\vec{Q}_1, \omega_1)} \tilde{T}_{(\vec{Q}_2, -\omega_2)} T_{(\vec{Q}_3, \omega_3)} + \left[X_{(\vec{Q}_1)} - Z_{(\vec{K} - \vec{Q}_1)} \right] \cdot \right. \right. \\
 & \cdot T_{(\vec{Q}_1, \omega_1)} \tilde{T}_{(\vec{Q}_2, -\omega_2)} T_{(\vec{Q}_3, \omega_3)} \right\}; \quad Q_3 = \vec{K} - \vec{Q}_1 + \vec{Q}_2; \quad \omega_3 = \omega - \omega_1 + \omega_2
 \end{aligned} \tag{4.12}$$

U daljem računu funkcije \mathcal{V} iz (4.12) biće izračunate u harmonijskoj aproksimaciji koja odgovara zamjeni $P^+ = B^+$ i $P = B$ u hamiltonijanu (4.8) i odbacivanju člana proporcionalnog Z . U ovoj aproksimaciji je

$$\begin{aligned}
 G_{(\vec{K}, \omega)}^{(0)} &= \frac{i}{2\pi} \left\{ \frac{1}{2} \left[1 + \frac{\mathcal{Q}_W(\vec{K})}{\mathcal{Q}(\vec{K})} \right] \frac{1}{\omega - \mathcal{Q}(\vec{K})} + \frac{1}{2} \left[1 - \frac{\mathcal{Q}_W(\vec{K})}{\mathcal{Q}(\vec{K})} \right] \frac{1}{\omega + \mathcal{Q}(\vec{K})} \right\}, \\
 \tilde{G}_{(\vec{K}, \omega)}^{(0)} &= G_{(\vec{K}, -\omega)}^{(0)}
 \end{aligned}$$

$$T_{(\vec{K}, \omega)}^{(0)} = \tilde{T}_{(\vec{K}, \omega)}^{(0)} = -\frac{i}{2\pi} \frac{\mathcal{Q}_Y(\vec{K})}{2\mathcal{Q}(\vec{K})} \left[\frac{1}{\omega - \mathcal{Q}(\vec{K})} - \frac{1}{\omega + \mathcal{Q}(\vec{K})} \right]. \tag{4.13}$$

$$\mathcal{M}_{(\vec{K})}^{(0)} = \frac{1}{2} \left[\frac{\mathcal{Q}_{WY}(\vec{K})}{\mathcal{Q}(\vec{K})} \operatorname{ctg hyp} \frac{\hbar \mathcal{Q}(\vec{K})}{2k_B T} - 1 \right]$$

$$M_{(\vec{K})}^{(0)} = \tilde{M}_{(\vec{K})}^{(0)} = \frac{\mathcal{Q}_Y(\vec{K})}{2\mathcal{Q}(\vec{K})} \operatorname{ctg hyp} \frac{\hbar \mathcal{Q}(\vec{K})}{2k_B T} ; \quad \mathcal{M}_{(\vec{K})}^{(0)} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{K}} \mathcal{M}_{(\vec{K})}^{(0)}$$

$$M^{(0)} = \tilde{M}^{(0)} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{K}} M_{\vec{K}}^{(0)}; \quad \mathcal{Q}_{R(\vec{K})} = \hbar^{-1} R_{(\vec{K})}; \quad R \in (X, Y, Z, W); \quad \mathcal{Q}_{(\vec{K})} = \hbar^{-1} \sqrt{W_{(\vec{K})}^2 - Y_{(\vec{K})}^2}.$$

Pošto je za sve realne temperature $\hbar \mathcal{Q}(\vec{K}) \gg 2k_B T$, uzećemo $\operatorname{ctg hyp} \frac{\hbar \mathcal{Q}(\vec{K})}{2k_B T} \approx 1$. Konačno, ako se organizimo aproksimacijom linearnom po odnosu širine zone i energije pobudjenja izolovanog molekula, formule (4.13) se uprošćavaju i svode na

$$\begin{aligned}
 G_{(\vec{K}, \omega)}^{(0)} &= \frac{i}{2\pi} \frac{1}{\omega - \mathcal{Q}(\vec{K})}; \quad \tilde{G}_{(\vec{K}, \omega)}^{(0)} = G_{(\vec{K}, -\omega)}^{(0)}, \\
 T_{(\vec{K}, \omega)}^{(0)} &= \tilde{T}_{(\vec{K}, \omega)}^{(0)} = \frac{\mathcal{Q}_Y(\vec{K})}{2\mathcal{Q}(\vec{K})} \left[G_{(\vec{K}, \omega)}^{(0)} + \tilde{G}_{(\vec{K}, -\omega)}^{(0)} \right], \\
 \mathcal{M}_{(\vec{K})}^{(0)} &= \mathcal{M}_{(\vec{K})}^{(0)} = M_{(\vec{K})}^{(0)} = \tilde{M}_{(\vec{K})}^{(0)} = 0; \quad M_{(\vec{K})}^{(0)} = \tilde{M}_{(\vec{K})}^{(0)} = \frac{\mathcal{Q}_Y(\vec{K})}{2\mathcal{Q}(\vec{K})}.
 \end{aligned} \tag{4.14}$$

Ako se zanemari prostorna disperzija ($\vec{k} \rightarrow 0$), iskoristi poznata formula $\frac{1}{\omega + i\delta} = \mathcal{P} \frac{1}{\omega} - i\pi\delta(\omega)$ i odbace realni dijelovi funkcije U_3 i v_3 , rješenja sistema (4.11) mogu se napisati u sledećem obliku:

$$\Gamma(\omega) = \frac{i}{2\pi} \left[\left(\frac{1}{\mu} + \frac{C_1}{\mu^2} - \frac{C_2}{\mu^2 \eta} \right) - i \left(\frac{D_1}{\mu} + \frac{D_2}{\mu \eta} \right) \right] \quad (4.15)$$

$$\Lambda(\omega) = -\frac{i}{2\pi} 6\mathcal{Q}_Y \left[\left(\frac{1+C_3}{\mu \eta} + \frac{C_1}{\mu^2 \eta} \right) - i \left(\frac{D_3}{\mu \eta} + \frac{D_4}{\eta} \right) \right],$$

$$\mu = \omega - \mathcal{Q}_\Delta; \eta = \omega + \mathcal{Q}_\Delta; \mathcal{Q}_\Delta = \hbar^{-1} \Delta; \tilde{\Gamma}(\omega) = \Gamma(-\omega); \tilde{\Lambda}(\omega) = \Lambda(-\omega).$$

Koeficijenti u (4.15) izračunati su za kristal sa prostom kubnom strukturu u aproksimaciji najблиžih susjeda i u aproksimaciji malih talasnih vektora. Oni su dati sa:

$$C_1 = \frac{6 \mathcal{Q}_Y^2}{\mathcal{Q}_\Delta}; C_2 = \frac{36 \mathcal{Q}_X \mathcal{Q}_Y^2}{\mathcal{Q}_\Delta} \left(1 - \frac{\mathcal{Q}_Z}{\mathcal{Q}_X} \right); C_3 = \frac{\mathcal{Q}_X}{\mathcal{Q}_\Delta} \left(1 - \frac{\mathcal{Q}_Z}{\mathcal{Q}_X} \right),$$

$$D_1 = \frac{Q^4}{32\pi^3} \left\{ 3 \frac{\mathcal{Q}_Y^2}{\mathcal{Q}_X^2} + \left(3 - \frac{1}{2} Q^2 \right) \left(1 - \frac{\mathcal{Q}_Z}{\mathcal{Q}_X} \right) - \frac{3 \mathcal{Q}_Y^2}{\mathcal{Q}_X \mathcal{Q}_\Delta} \left(6 - \frac{1}{2} Q^2 \right) \right\},$$

$$D_2 = \frac{Q^4}{32\pi^3} \frac{3 \mathcal{Q}_Y^2}{\mathcal{Q}_X} \left(\frac{1}{2} Q^2 - 6 \right), \quad (4.16)$$

$$D_3 = \frac{Q^4}{32\pi^3} \left\{ \frac{1}{2} Q^2 \left[\frac{\mathcal{Q}_Z}{\mathcal{Q}_X} - \frac{6 \mathcal{Q}_X}{\mathcal{Q}_\Delta} \left(1 - \frac{\mathcal{Q}_Z}{\mathcal{Q}_X} \right) + \frac{6 \mathcal{Q}_Y^2}{\mathcal{Q}_X \mathcal{Q}_\Delta} + 3 \left(\frac{\mathcal{Q}_Y^2}{\mathcal{Q}_X} - 1 + \frac{6 \mathcal{Q}_X}{\mathcal{Q}_\Delta} \left(1 - \frac{\mathcal{Q}_Z}{\mathcal{Q}_X} \right) - \frac{6 \mathcal{Q}_Y^2}{\mathcal{Q}_X \mathcal{Q}_\Delta} \right) \right] \right\},$$

$$D_4 = \frac{Q^4}{32\pi^3} \left\{ \frac{1}{\mathcal{Q}_X} - \frac{3}{\mathcal{Q}_\Delta} - \frac{6 \mathcal{Q}_Z}{\mathcal{Q}_X \mathcal{Q}_\Delta} - \frac{1}{4} Q^2 \left[\frac{1}{6 \mathcal{Q}_X} - \frac{1}{\mathcal{Q}_\Delta} \left(1 - \frac{\mathcal{Q}_Z}{\mathcal{Q}_X} \right) \right] \right\};$$

$$Q = (6\pi^2)^{\frac{1}{3}}; \mathcal{Q}_R = \hbar^{-1} R; R \in (X, Y, Z).$$

Sada se konačno mogu izračunati dielektrična konstanta $\mathcal{E}(\omega)$, kao i indeks prelamanja $n(\omega)$ i koeficijent apsorpcije $\kappa(\omega)$. Ako se zanemari prostorna disperzija, onda je u izotropnoj aproksimaciji $\Delta_{AB}(\vec{k}, \omega) = -\frac{\omega^2}{c^2} \mathcal{E}(\omega) \delta_{AB}$ i $S_A S_B = E_0^2 \delta_{AB}$, pa se kombinovanjem formula (4.7) i (4.15) dolazi do rezultata

$$\mathcal{E}(x) = R(x) + i J(x) ; \quad x = \frac{\omega}{\Omega_A} ;$$

$$R(x) = \frac{(x^2-1)^2(x^4+\alpha_1 x^2+\alpha_2)}{(x^4+\alpha_1 x^2+\alpha_2)^2 + \beta_1^2(x^2-1)^2} \quad J(x) = \frac{\beta_1(x^2-1)^3}{(x^4+\alpha_1 x^2+\alpha_2)^2 + \beta_1^2(x^2-1)^2}$$

$$\alpha_1 = -2 + \gamma \left[1 + \frac{C_1}{\Omega_A} - \frac{6\Omega_Y}{\Omega_A} (1+C_3) \right] \approx \gamma - 2 ; \quad (4.17)$$

$$\alpha_2 = 1 - \gamma \left[1 - \frac{C_1}{\Omega_A} - \frac{6\Omega_Y}{\Omega_A} (1+C_3) + \frac{6\Omega_Y}{\Omega_A} C_1 + \frac{C_2}{\Omega_A} \right] \approx 1 - \gamma ;$$

$$\beta_1 = \gamma [D_1 + 6\Omega_Y D_4 + \frac{D_2}{\Omega_A} - 6 \frac{\Omega_Y}{\Omega_A} D_3] \approx \gamma ; \quad \gamma = \frac{E_0^2 \eta_0}{4 \pi \hbar \Omega_A} .$$

S obzirom na vezu $n(\omega)$ i $\kappa(\omega) = \sqrt{\mathcal{E}(\omega)}$ za indeks prelamanja n i koeficijent apsorpcije χ dobijeni su sledeći izrazi:

$$n(x) = \frac{|(x^2-1)|}{\sqrt{2}} \left\{ \frac{\sqrt{P(x)^2 + Q(x)^2} + P(x)}{P(x)^2 + Q(x)^2} \right\}^{1/2} \quad (4.18)$$

$$\chi(x) = \frac{|(x^2-1)|}{\sqrt{2}} \left\{ \frac{\sqrt{P(x)^2 + Q(x)^2} - P(x)}{P(x)^2 + Q(x)^2} \right\}^{1/2}$$

$$P(x) = x^4 + (\gamma - 2)x^2 + 1 - \gamma ; \quad Q(x) = \gamma(x^2 - 1) .$$

Procjena koeficijenata α_1 , α_2 i β_1 je izvršena pod pretpostavkom da Ω_x , Ω_y i Ω_z su istog znaka i istog reda veličine. $n(x)$ i $\chi(x)$ su predstavljeni na sl.1 za $\gamma = 0,5, 1$ i 2 . Kao što se vidi eksiton-eksiton interakcija igra značajnu ulogu u procesima apsorpcije i refrakcije elektromagnetskih talasa u kristalu. Taj rezultat je zbog korektnog dekuplovanja viših eksitonskih GF (4.10). Ako se zanemari sparivanje operatora u različitim trenutku vremena (kako je do sada obično radjeno), koeficijent apsorpcije će nestati dok indeks prelamanja će se neznatno razlikovati od izraza dobijenog u harmonijskoj aproksimaciji. Numerički proračuni pokazuju da eksiton-eksiton interakcija ima snažan uticaj kod slabih dielektrika ($\gamma < 1$), jer je apsorpcioni maksimum u intervalu $0 < \omega < \Omega_A$. Treba naglasiti da su efekti

neodržanja odredjeni funkcijom $q(x)$ (4.18). Ako ove efekte zanemarimo tj. ako $\Omega_Y = 0$ u (4.16), tada za $\Omega_Z \approx \Omega_X, q(x)$ će praktično isčeznuti i apsorpcija će biti praktično mala.

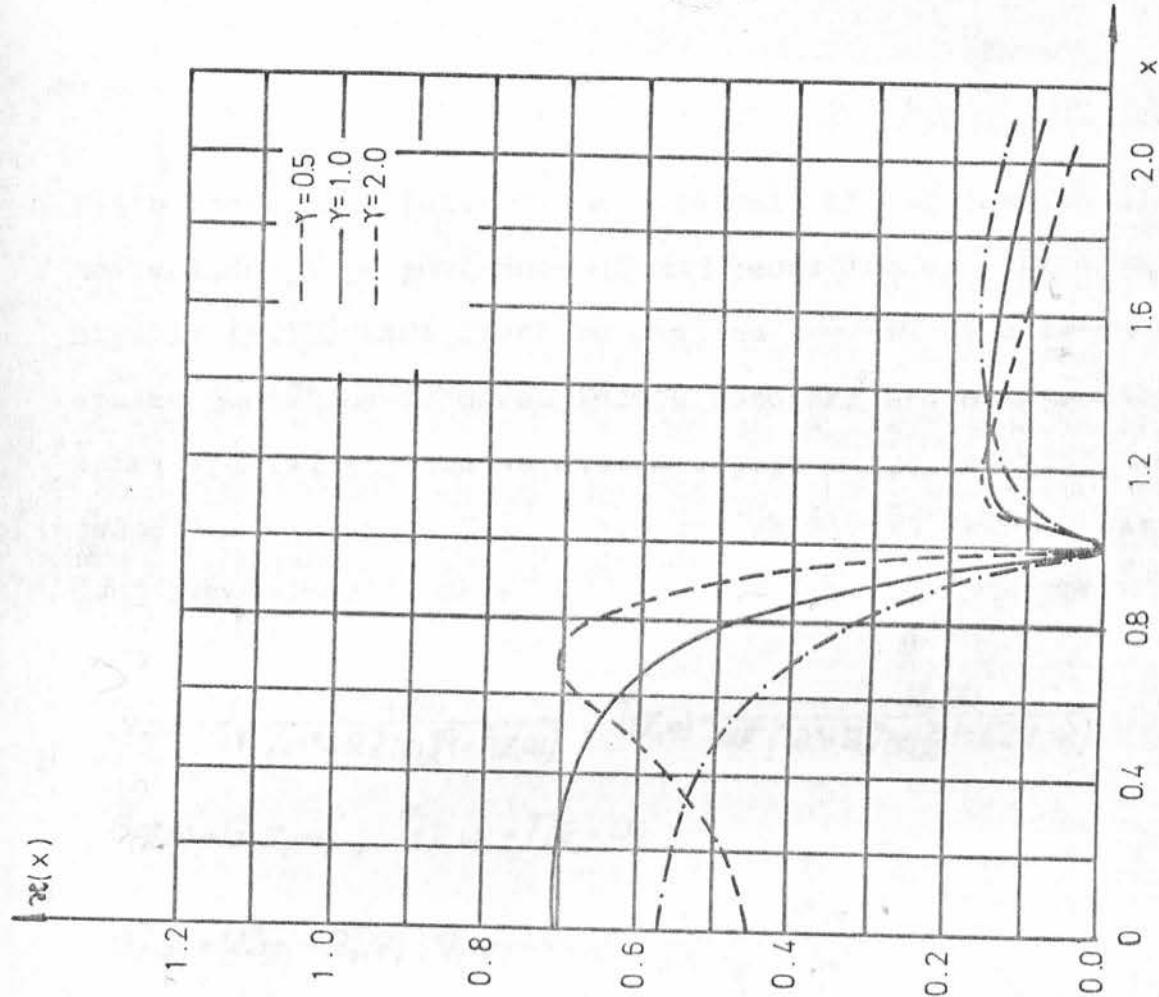
Sada da vidimo šta je sa kinematičkim nivoima u ovom slučaju kada imamo i efekte neodržanja. Ako uzmemo neodržanje u obzir tada je dvansirana i retardirana GF imaju polove pa je broj kinematičkih nivoa veći nego broj normalnih eksitonskih nivoa.

Medjutim, ako zanemarimo neodržanje kao što smo do sada radili, cijeli niz procesa koji mogu uticati na kreaciju kinematičkih nivoa je izgubljen.

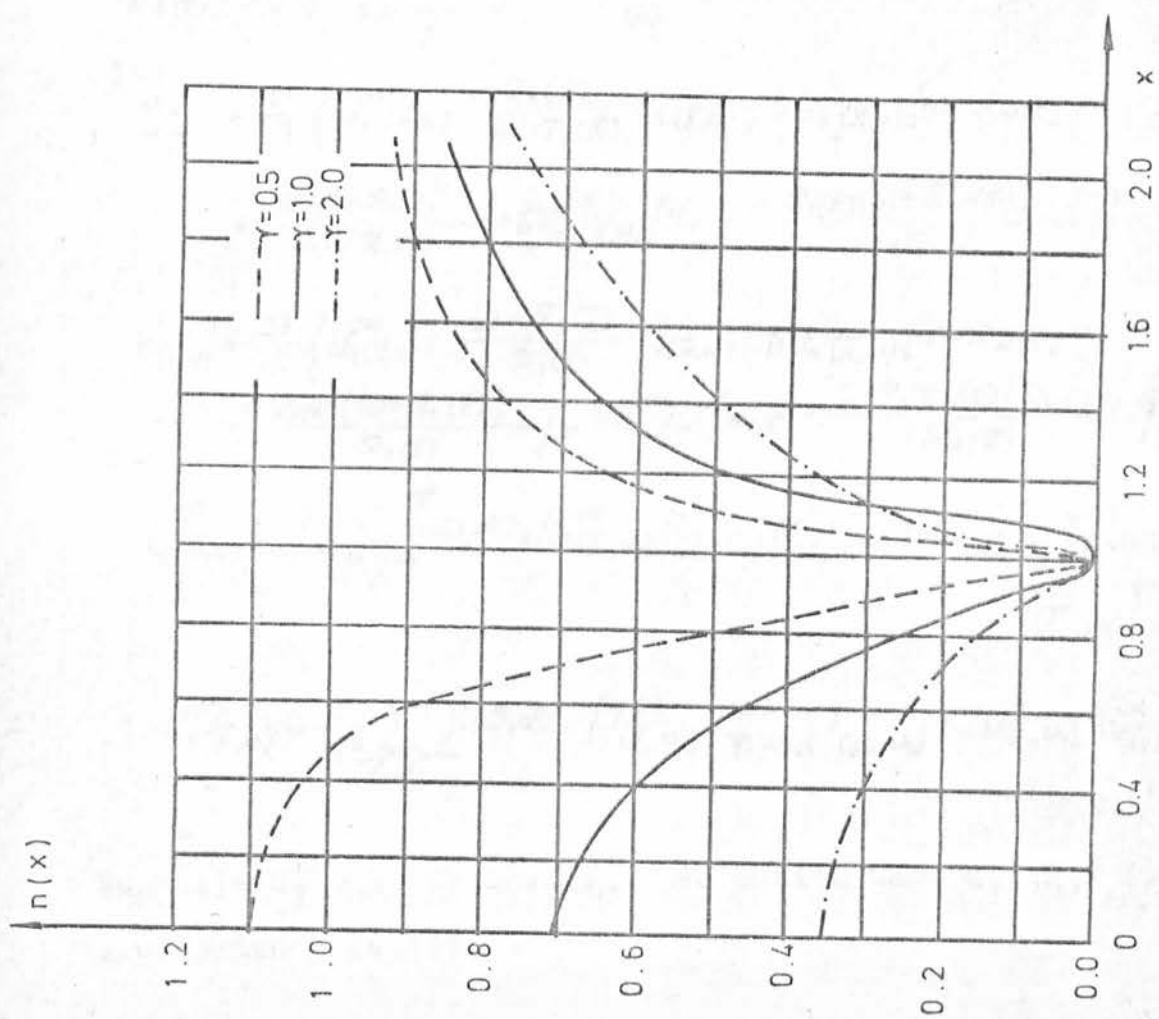
Polazimo od sistema (4.11) gdje ćemo funkcije Γ i Λ izraziti preko bozonskih Greenovih funkcija $G, T, \tilde{G}, \tilde{T}$. Koristeći (2.4) i dekuplovanje (4.10) dobijamo

$$\begin{aligned} \Gamma_{(\vec{k}, \omega)} &= (1-4N)G_{(\vec{k}, \omega)} - \tilde{M}T_{(\vec{k}, \omega)} - M\tilde{T}_{(\vec{k}, \omega)} + \frac{2}{N^2} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega_1 d\omega_2 [G_{(\vec{k}_1, \omega_1)} \cdot \\ &\quad \cdot G_{(\vec{k}_2, -\omega_1)} G_{(\vec{k}_1, \omega_2)} + 2G_{(\vec{k}_1, \omega_1)} \tilde{T}_{(\vec{k}_2, -\omega_1)} T_{(\vec{k}_1, \omega_2)}] \\ \Lambda_{(\vec{k}, \omega)} &= (1-4N)T_{(\vec{k}, \omega)} - MG_{(\vec{k}, \omega)} - M\tilde{G}_{(\vec{k}, \omega)} + \frac{2}{N^2} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega_1 d\omega_2 [T_{(\vec{k}_1, \omega_1)} \cdot \\ &\quad \cdot \tilde{T}_{(\vec{k}_2, -\omega_1)} T_{(\vec{k}_1, \omega_2)} + 2G_{(\vec{k}_1, \omega_1)} \tilde{G}_{(\vec{k}_2, -\omega_1)} T_{(\vec{k}_1, \omega_2)}] \end{aligned} \quad (4.19)$$

$$\vec{k}_3 = \vec{k} - \vec{k}_1 + \vec{k}_2 \quad ; \quad \omega_3 = \omega - \omega_1 + \omega_2$$



sl. 1



Pošto sada imamo četiri tipa bozonskih GF, sistem (4.11) je nedovoljan pa je potrebno napisati jednačine za $\tilde{G}_i \tilde{\Lambda}$ koje se dobiju iz (4.11) kada izvršimo zamjenu $\omega \rightarrow -\omega$. Tada imamo kompletan sistem jednačina za određivanje bozonske GF. Ako koristimo aproksimaciju (4.14) tada se sistem cijepa u dva nezavisna para jednačina, jedan za G i Γ , a drugi za \tilde{G} i $\tilde{\Gamma}$. Rešenje sistema u ovoj aproksimaciji daje

$$\tilde{G}(\vec{k}, \omega) = \frac{i}{2\pi} \frac{\omega + \mathcal{Q}_1(\vec{k})}{[\omega^2 + \mathcal{Q}_B^2(\vec{k})][1 - \rho(\vec{k}, \omega)]} ; \quad \tilde{\Gamma}(\vec{k}, \omega) = \frac{i}{2\pi} \frac{\mathcal{Q}_2(\vec{k})}{[\omega^2 - \mathcal{Q}_B^2(\vec{k})][1 - \tilde{\rho}(\vec{k}, \omega)]}$$

$$\tilde{G}(\vec{k}, \omega) = G(\vec{k}, -\omega) ; \quad \tilde{\Gamma}(\vec{k}, \omega) = \Gamma(\vec{k}, -\omega) ;$$

$$\mathcal{Q}_B^2(\vec{k}) = \mathcal{Q}_1^2(\vec{k}) - \mathcal{Q}_2^2(\vec{k}) ; \quad \mathcal{Q}_1(\vec{k}) = \mathcal{Q}_W(\vec{k}) + \frac{1}{\hbar N} \sum_{\vec{x}} \frac{\mathcal{Q}_Y^2(\vec{x})}{\mathcal{Q}_A}$$

$$\mathcal{Q}_2(\vec{k}) = \mathcal{Q}_Y(\vec{k}) + \frac{1}{\hbar N} \sum_{\vec{x}} \frac{[\mathcal{Q}_{X(\vec{x})} - \mathcal{Q}_{Z(\vec{x})}] \mathcal{Q}_Y(\vec{x})}{\mathcal{Q}_A}$$

$$\begin{aligned} \rho(\vec{k}, \omega) = & \frac{2\pi}{i\hbar} \left\{ U_3^{(0)}(\vec{k}, \omega) - \frac{\mathcal{Q}_2(\vec{k})}{\omega + \mathcal{Q}_1(\vec{k})} V_3^{(0)}(\vec{k}, \omega) - \hbar U_4^{(0)}(\vec{k}, \omega) [\omega - \mathcal{Q}_W(\vec{k}) + \right. \\ & \left. + \frac{\mathcal{Q}_2(\vec{k}) \mathcal{Q}_Y(\vec{k})}{\omega + \mathcal{Q}_1(\vec{k})}] + \hbar V_4^{(0)}(\vec{k}, \omega) [\mathcal{Q}_Y(\vec{k}) - \frac{\mathcal{Q}_2(\vec{k})(\omega + \mathcal{Q}_W(\vec{k}))}{\omega + \mathcal{Q}_1(\vec{k})}] \right\} ; \end{aligned} \quad (4.20)$$

$$\begin{aligned} G(\vec{k}, \omega) = & \frac{2\pi}{i\hbar} \left\{ U_3^{(0)}(\vec{k}, \omega) + \frac{\omega - \mathcal{Q}_1(\vec{k})}{\mathcal{Q}_2(\vec{k})} V_3^{(0)}(\vec{k}, \omega) - \hbar U_4^{(0)}(\vec{k}, \omega) [\omega - \mathcal{Q}_W(\vec{k}) - \right. \\ & \left. - \frac{\mathcal{Q}_Y(\vec{k})(\omega + \mathcal{Q}_1(\vec{k}))}{\mathcal{Q}_2(\vec{k})}] + \hbar V_4^{(0)}(\vec{k}, \omega) [\mathcal{Q}_Y(\vec{k}) - \frac{(\omega - \mathcal{Q}_1(\vec{k}))(\omega + \mathcal{Q}_W(\vec{k}))}{\mathcal{Q}_2(\vec{k})}] \right\} ; \end{aligned}$$

$$U_4^{(0)}(\vec{k}, \omega) = \frac{2}{N^2} \sum_{\vec{x}_1, \vec{x}_2} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega_1 d\omega_2 [G_{(\vec{k}_1, \omega_1)}^{(0)} G_{(\vec{k}_2, -\omega_2)}^{(0)} G_{(\vec{k}_3, \omega_3)}^{(0)} + 2G_{(\vec{k}_1, \omega_1)}^{(0)} T_{(\vec{k}_2, -\omega_2)}^{(0)} \cdot \\ \cdot T_{(\vec{k}_3, \omega_3)}^{(0)}].$$

$$V_4^{(0)}(\vec{k}, \omega) = \frac{2}{N^2} \sum_{\vec{x}_1, \vec{x}_2} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega_1 d\omega_2 [T_{(\vec{k}_1, \omega_1)}^{(0)} T_{(\vec{k}_2, -\omega_2)}^{(0)} T_{(\vec{k}_3, \omega_3)}^{(0)} + 2G_{(\vec{k}_1, \omega_1)}^{(0)} \cdot \tilde{G}_{(\vec{k}_2, -\omega_2)}^{(0)} \cdot \\ \cdot T_{(\vec{k}_3, \omega_3)}^{(0)}].$$

Funkcije $U_3^{(0)}(\vec{k}, \omega)$ i $V_3^{(0)}(\vec{k}, \omega)$ se dobiju kada $G, T, \tilde{G}, \tilde{T}$ iz (4.14) zamijenimo u (4.12).

Normalne eksitonske nivoe dobijamo iz uslova $\omega^2 - Q_s^2(\vec{k}) = 0$ koji daje jedan pol: $\omega = Q_s(\vec{k})$. Kinematički nivoi definisani su sledećim uslovima:

$$\begin{aligned} 1 - \rho(\vec{k}, \omega) &= 0 ; & 1 - \tilde{\delta}(\vec{k}, \omega) &= 0 ; \\ 1 - f(\vec{k}, -\omega) &= 0 ; & 1 - \tilde{\delta}(\vec{k}, -\omega) &= 0 ; \end{aligned} \quad (4.21)$$

gdje poslednja dva izraza slijede iz advansirane Greenove funkcije \tilde{G} i \tilde{T} , respektivno.

Uslovi (4.21) vode do veoma komplikovanih izraza koji čak nisu pristupačni ni modernim kompjuterima, a pošto se želi dobiti kvalitativna slika kinematičkih nivoa, račun će biti izveden za $\vec{k} \rightarrow 0$. Dobijeni rezultati bit će izvršeni za veoma male talasne vektore i za prostu kubnu rešetku u aproksimaciji najbližih susjeda. Koristićemo aproksimativni izraz $\omega + Q_\Delta \approx 2Q_\Delta$, što znači da se ponašanje kinematičkih nivoa razmatra u okolini rezonantne frekvencije. Realni dijelovi ρ i δ bit će računati tačno za $\vec{k} \rightarrow 0$. Koristeći gore navedene aproksimacije, za frekvencije kinematičkih nivoa dobijamo

$$\begin{aligned} \omega_{(G)} &= Q_\Delta + Q_{X(0)} \left[1 + 2 \frac{S_Y(0)}{S_X^2(0)} \right] - i \frac{|Q_{X(0)}|}{Q_0} \\ \omega_{(\tilde{G})} &= Q_\Delta + \frac{Q_Y^2(0)}{6Q_\Delta} - \frac{|Q_{X(0)}|}{Q_0} \frac{Q_Y^2(0)}{6Q_\Delta^2} \\ \omega_{(T)} &= Q_\Delta + Q_{Z(0)} - i \frac{|Q_{X(0)}|}{4Q_0} ; \quad \omega_{(\tilde{T})} = \frac{1}{3} Q_\Delta - i \frac{|Q_{X(0)}|}{6Q_0} ; \quad Q_0 = \frac{Q^4}{32\pi^3}. \end{aligned} \quad (4.22)$$

Očigledno je da ti rezultati mogu biti korišteni za grubu projekciju kinematičkih nivoa. Vidimo da uključivanje efekata neodržanja dovodi do većeg broja kinematičkih nivoa. U ovom slučaju svakom normalnom eksitonskom nivou odgovara četiri različita tipa kinematičkih ekscitacija. Važno je navesti da svi nivoi imaju konačno vrijeme života. Veće vrijeme života imaju nivoi koji odgovaraju advansiranoj Greenovoj funkciji \tilde{G} .

Druga interesantna činjenica je da u procesima dve sukscesivne eksitonske fuzije (opisano polom funkcije \tilde{T}), proizilaze skromne ekscitacije (realni dio frekvencije $\omega(\tilde{T})$ je skoro tri puta manji od frekvencije normalnih eksitonova).

Konačno možemo procjeniti vrijeme života τ i širenje linija kinematičkih nivoa. Za $\Omega_{\Delta} = 8 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$ i $\Omega_x(0) \approx \Omega_y(0) \approx \Omega_z(0) = 10^{14} \text{ Hz}$ dobivene vrijednosti su:

$$\begin{aligned}\tilde{\tau}_{(G)} &= 2,3 \cdot 10^{-15} \text{ s} ; \quad \tilde{\tau}_{(\tilde{G})} = 8,8 \cdot 10^{-11} \text{ s} ; \quad \tilde{\tau}_{(T)} = 9,2 \cdot 10^{-15} \text{ s} ; \quad \tilde{\tau}_{(\tilde{T})} = 1,4 \cdot 10^{-14} \text{ s} \\ L_{(G)} &= 2250 \text{ cm}^{-1} ; \quad L_{(\tilde{G})} = 0,01 \text{ cm}^{-1} ; \quad L_{(T)} = 560 \text{ cm}^{-1} ; \quad L_{(\tilde{T})} = 375 \text{ cm}^{-1} .\end{aligned}$$

Širenja linija kinematičkih nivoa su reda 1000 cm^{-1} , što se slaže sa eksperimentalnim vrijednostima /6/.

Kao konačan zaključak ovog paragrafa možemo navesti da u kompletnu teoriju apsorpcionih fenomena treba uključiti eksiton-eksiton i eksiton-fonon interakciju, a to će biti razmatrano u sledećoj glavi ove disertacije.

II G L A V A

EFEKTI EKSITON-FONON INTERAKCIJE

1. O RAZLIČITIM DEFINICIJAMA OPERATORA EKSITON-FONON INTERAKCIJE

Molekule kristalne rešetke osciluju oko svojih ravnotežnih položaja, pa se kristal, u smislu njegovih oscilatornih karakteristika, može tretirati kao sistem povezanih oscilatora. Zbog ove povezanosti jedan molekul pri svom oscilovanju trpi uticaj svih ostalih molekula koji ga okružuju i istovremeno sam utiče na njihovo oscilovanje, tako da svaki kvant oscilovanja u kristalu nosi pečat cijelokupnog kolektiva molekula i sila koje između njih djeluju. Zbog toga se u kristalima ne može govoriti o fononima kao pobudjenjima individualnih molekula već o fononima koji predstavljaju kvante oscilovanja cijelog kristala. Znači, kvantiziranjem energija normalnih oscilacija dobija se sistem kvazičestica-fonona pod kojima se podrazumijevaju elementarne ekscitacije kristalne rešetke.

U realnom, optički pobudjenom kristalu javljaju se eksitonni i fononi koji interagiraju pa se ukupni operator energije kristala proširuje za operator eksiton-fonon interakcije. Do sada u literaturi postoje dva prilaza za određivanje operatora eksiton-fonon interakcije. Prvo ćemo izložiti prilaz /6/ koji se naziva standardni (standardna definicija eksiton-fonon interakcije). Polazi se od prva dva člana eksitonskog hamiltonijana (1.10) u aproksimaciji $P=B$, koji je izведен za slučaj kada se sve molekule nalaze u svojim ravnotežnim položajima odredjenim vektorima rešetke \vec{n} , a zatim se pretpostavi da su se molekule pomjerile tih položaja, što se matematički može prikažati na sledeći način

$$\vec{n} = \vec{n} + \vec{u}_{\vec{n}} , \quad \vec{m} = \vec{m} + \vec{u}_{\vec{m}} \quad (1.1)$$

Pomjeranje molekula $\tilde{\mu}_{\vec{n}}$ i $\tilde{\mu}_{\vec{m}}$ na niskim temperaturama možemo smatrati kao veličine koje su mnogo manje od konstante kristalne rešetke, pa se matrični elementi dipol-dipolne interakcije mogu razviti u red po stepenima tih malih veličina. Ako sada matrične elemente vratimo u početni eksitonski hamiltonijan, on će očigledno dobiti neke dodatne članove koji upravo i karakterišu eksiton-fonon interakciju. Prelaskom u impulsni prostor, a zatim, pomjeranja molekula $\tilde{\mu}_{\vec{n}}$ i $\tilde{\mu}_{\vec{m}}$ izrazimo preko fononskih operatora /17/, operator eksiton-fonon interakcije dobija sledeći oblik:

$$H_{int} = \frac{i}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}, \vec{q}} \sum_{j=1}^3 \left(\frac{\hbar}{2M\omega_{\vec{q}j}} \right)^{1/2} [(\vec{k} \cdot \vec{q}) X_{\vec{k}} + (\vec{k} \cdot \vec{q}) \tilde{l}_{\vec{q}j} X_{\vec{k}-\vec{q}} + \vec{q} \tilde{l}_{\vec{q}j} D_{\vec{q}}] \\ B_{\vec{k}-\vec{q}}^\dagger B_{\vec{k}} (C_{-\vec{q}j} + C_{\vec{q}j}^\dagger). \quad (1.2)$$

Pokušaji da se na bazi standardno definisane eksiton-fonon interakcije (1.2) objasne neke pojave u kristalooptici povezane sa interakcijom optičkih i mehaničkih ekscitacija nisu dali dobra slaganja sa eksperimentalnim podacima. To neslaganje je najočiglednije u slučaju tzv. Urbachovog pravila /15/, koje daje zavisnost koeficijenta apsorpcije svjetlosti od temperature T za datu energiju svjetlosnog kvanta $\hbar\omega$ u eksitonskoj oblasti spektra. U radu /15/ je pokazano da za niz kristala konstanta σ koja definiše širinu apsorpćione oblasti ima vrijednost oko jedinice i da praktično ne zavisi od kristalne strukture. Ako se za teorijsko određivanje konstante σ koristi hamiltonijan (1.2), dobija se izraz /5/ čija se vrijednost kreće od 30 do 50 u zavisnosti o kojem se kristalu radi.

U radu /40/ je predložen novi prilaz eksiton-fonon interakciji. Razvijanjem matričnih elemenata i eksitonskih Bose operatora $B_{\vec{n}}$ i $B_{\vec{m}}$ u red po malim pomjerajima molekula $\tilde{\mu}_{\vec{n}}$ dobijen je hamiltonijan eksiton-fonon interakcije u sledećem obliku (za jednofononske

procese)

$$H_{int} = \frac{i}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}, \vec{q}} \left(\frac{\hbar}{2M\omega_{\vec{q}}} \right)^{1/2} (\vec{q} \cdot \vec{b}_{\vec{q}}) [\Delta + D_o + X_{\vec{k}} + D_{\vec{q}} + X_{\vec{k}-\vec{q}}] B_{\vec{k}-\vec{q}}^+ B_{\vec{k}} \cdot (C_{-\vec{q}} + C_{\vec{q}}^+). \quad (1.3)$$

Bitna promjena u odnosu na standardno definisanje hamiltonijana eksiton-fonon interakcije je u pojavi energije pobudjenja (Δ) izolovane molekule. S obzirom da se vrijednost energije Δ za molekularne kristale kreće od 3 do 5 eV, a vrijednost matričnih elemenata dipol-dipolne interakcije od 0,01 do 0,1 eV /5/, novim prilazom povećana je konstanta eksiton-fonon interakcije. Kao fizičko opravdanje za uvodjenje energije Δ , u /40/ je naveden eksperiment /18/ kojim je pokazano da se zagrijavanjem gasa mijenja apsorpcioni spektar što se može objasniti sa (1.3), a ne može sa (1.2). Na osnovu glavnog dijela hamiltonijana (1.3) za konstantu σ je dobijena vrijednost bliska jedinici, zbog čega se može zaključiti da je uključivanje energije pobudjenja izolovane molekule Δ u hamiltonijan eksiton-fonon interakcije izgleda jedini način da se Urbachovo pravilo teorijski objasni.

Autori rada /40/ su u /41/ razmatrali glavni doprinos (Δ) eksiton-fonon interakcije kao posledicu lokalne deformacije eksitonskog polja zbog molekularnih oscilacija što je u izvjesnom smislu blisko standardnoj definiciji hamiltonijana interakcije u aproksimaciji jake veze. Ovaj prilaz realiziran je na sledeći način.

Dio eksitonskog hamiltonijana $H_{\Delta} = \sum_{\vec{n}} \Delta B_{\vec{n}}^+ B_{\vec{n}}$ može se napisati kao $H_{\Delta} = \Delta \sum_{\vec{n} \vec{m}} \delta_{\vec{n} \vec{m}} B_{\vec{n}}^+ B_{\vec{m}}$. Poslije prelaza $\vec{n} \rightarrow \vec{n} + \vec{\alpha}_{\vec{n}}$ i $\vec{m} \rightarrow \vec{m} + \vec{\alpha}_{\vec{m}}$ jedino funkcija $\delta_{\vec{n} \vec{m}}$ se razvija po molekularnim pomerijama $\vec{\alpha}_{\vec{n}}$ i $\vec{\alpha}_{\vec{m}}$. Taj razvoj daje "leading term" hamiltonijana eksiton-fonon interakcije oblika

$$H_{int} = \frac{i}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}, \vec{q}} \Delta \left(\frac{\hbar}{2M\omega_{\vec{q}}} \right)^{1/2} (\vec{q} \cdot \vec{b}_{\vec{q}}) B_{\vec{k}-\vec{q}}^+ B_{\vec{k}} (C_{-\vec{q}} + C_{\vec{q}}^+) \quad (1.4)$$

tj. potpuno isti kao hamiltonijan koji je korišten za objašnjenje Urbachovog pravila.

Ovakav način /41/ izvodjenja H_{int} (drugi ili novi u odnosu na standardni /6/) tačniji je od načina predloženog u /40/ s obzirom da se pri razvijanju eksitonских operatora po pomjerajima \tilde{u}_η narušava njihova kinematika.

Možemo zaključiti da se uključivanjem u eksiton-fonon interakciju efekata lokalnih deformacija eksitonskog polja, koji su nastali usled vibracija kristalne rešetke, dobija dopunski član koji ima potreban red veličine da bi se usaglasili teorija i eksperiment (Urbachovo pravilo, širina apsorpcionih linija).

2. EKSITON-FONON INTERAKCIJA KAO UZROK BOSE-KONDENZACIJE EKSITONA

Problem superfluidnosti Wannier-Mottovih i Frenkelovih eksitona razmatran je u radovima /5,12,74,75,55,56,24,43/, koji se mogu podijeliti u dvije grupe. Prva grupa radova zasniva se na ideji da u sistemu eksitona može da dodje do Bose-Einsteinove kondenzacije (analogno kao u tečnom He^4) i da zahvaljujući ovome dolazi do superfluidnog kretanja eksitona. Pri tome u sistemu eksitona ne može doći do prenosa mase /74/ već samo do prenosa energije ekscitacije i impulsa. U drugoj grupi radova polazi se od pretpostavke da je u eksitonskom sistemu moguće formiranje eksitonskih kaplji i da njihovim raspadom nastaju pobudjenja koja imaju osobine superfluida. Procesi Bose kondenzacije razmatraju se kao posledica eksiton-eksiton interakcije do koje dolazi pri dovoljno visokim koncentracijama eksitona.

Stvaranje eksitonskih kaplji se takođe razmatra kao posledica eksiton-eksiton interakcije usled virtuelne izmjene fonona. Za ove procese nisu potrebne visoke koncentracije eksitona, pa se interakcija izmedju samih eksitona može zanemariti.

Za razliku od superfluidnog stanja helijuma i superprovodnog stanja metala i dr. superfluidno stanje eksitona ne može trajati beskonačno dugo već je ograničeno vremenom života eksitona. U kristalima koji luminisciraju vrijeme života eksitona τ_e veće je od vremena uspostavljanja termodinamičke ravnoteže τ_c sa fononima tako da se o kolektivnim osobinama eksitona, kada se razmatra superfluidnost, može govoriti u vremenu koje je veće od τ_c a manje od τ_e . Naime, u tom vremenskom intervalu broj eksitona će biti konstantan, što je i osnovni preduslov za

nastajanje kondenzata. Uzmimo npr. /5/, za singletne eksitonе antracena $\tau_e = 10^{-8}$ s, a $\tau_c = 10^{-10}$ do 10^{-12} s pa se o mogućnosti Bose kondenzacije može govoriti u vremenskom intervalu $10^{-11} < \tau < 10^{-8}$ s. Zbog ovoga se Bose kondenzacija tretira kao statistička fluktuacija, a ne kao stalan proces.

Analizu superfluidnosti molekularnih kristala kao posledicu medjudjelovanja optičkih pobudjenja sa fononima počećemo sa radom /43/. U njemu je pokazano da virtualna izmjena fonona dovodi do privlačnog efektivnog eksiton-eksiton medjudjelovanja zbog čega dolazi do zahvata dva eksitona na jednom čvoru (molekuli) tj. do stvaranja eksitonskih kaplji. Raspad ovakvih konglomerata daje nove kvaličestice sa superfluidnim karakteristikama. Hamiltonijan sistema eksiton + fononi sljedećeg je oblika

$$H = \int d\vec{k} E(\vec{k}) B_{\vec{k}}^+ B_{\vec{k}} + \int d\vec{k} \hbar v_k b_{\vec{k}}^+ b_{\vec{k}} + \int d\vec{k} d\vec{q} F(\vec{q}) B_{\vec{k}-\vec{q}}^+ B_{\vec{k}} (b_{-\vec{q}} + b_{\vec{q}}^+). \quad (2.1)$$

gdje su $B_{\vec{k}}$ i $b_{\vec{k}}$ eksitonski i fononski operatori respektivno, a $F(\vec{q}) = i [\hbar \Delta^2 / 2(2\pi)^3 M v_q]^{1/2} (\vec{q} \cdot \vec{e}_{\vec{q}})$ što odgovara eksiton-fonon interakciji u aproksimaciji jake eksiton-fonon veze /6/. Pri tome je uzet doprinos samo najvećeg člana. Energija eksitona jednomolekularnog kristala u slučaju dvonivoske šeme izračunata je u aproksimaciji pozitivne efektivne mase /5/. Prilikom analize hamiltonijana (2.1) korišten je postupak Fröhlicha /54/, jer je hamiltonijan eksiton-fonon interakcije po svojoj matematičkoj strukturi sličan hamiltonijanu elektron-fonon interakcije u metalima. Nakon unitarne transformacije

$$H_{\vec{q}} = e^{-S} H e^S \approx H - [S, H] + \frac{1}{2} [S, [S, H]] \quad (2.2)$$

gdje je S antihermitski operator oblika

$$S = \int d\vec{k} d\vec{q} \frac{F(\vec{q})}{E(\vec{k}) - E(\vec{k}-\vec{q}) + \hbar v_q} B_{\vec{k}-\vec{q}}^+ B_{\vec{k}} b_{\vec{q}} - c.c.$$

i usrednjavanja po vakuumskom stanju fonona dobijen je efektivni hamiltonijan oblika

$$H_{\text{eff}} = \int d\vec{k} [E(\vec{k})^* E(\vec{k})] B_{\vec{k}}^* B_{\vec{k}} + \int d\vec{k}_1 d\vec{k}_2 d\vec{k}_3 \cdot W_{(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3)} \cdot B_{\vec{k}_1}^* B_{\vec{k}_2}^* B_{\vec{k}_3} B_{\vec{k}_1 + \vec{k}_2 - \vec{k}_3} \quad (2.3)$$

korekcija eksitonske energije

$$E(\vec{k}) = \int d\vec{q} \frac{|F(\vec{q})|^2}{E(\vec{k}) - E(\vec{k} - \vec{q}) + \hbar v q}$$

i efektivna eksiton-eksiton interakcija

$$W_{(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3)} = -\frac{1}{2} |F(\vec{k}_1 - \vec{k}_3)|^2 \left[\frac{1}{E(\vec{k}_1) - E(\vec{k}_3) + \hbar v / |\vec{k}_1 - \vec{k}_3|} + \right. \\ \left. + \frac{1}{E(\vec{k}_1 + \vec{k}_2 - \vec{k}_3) - E(\vec{k}_2) + \hbar v / |\vec{k}_1 - \vec{k}_3|} \right]$$

su posledica eksiton-fonon interakcije.

Stvaranje eksitonske kaplje zamišljeno je kao sledeći proces - molekula "zahvata" dva eksitona sa suprotnim impulsima. Molekularno stanje time postaje nestabilno pa dolazi do emisije dvije nove kvazičestice. Da bi se ispitao spektar ovih kvazičestica iz hamiltonijana (2.3) su izdvojeni članovi koji odgovaraju interakciji eksitona sa suprotnim impulsima, a zatim je izvršena dijagonalizacija "u-v" transformacijom $B_{\vec{k}} = d_{\vec{k}} C_{\vec{k}} + \beta_{\vec{k}} C_{-\vec{k}}^*$.

Za spektar novih kvazičestica dobijen je izraz

$$\lambda(x) = \Delta \sqrt{1 - \frac{\sin^2 x}{x^2}} \quad , \quad x = k r_0 \quad , \quad r_0 \approx 10^{-7} \text{ m} . \quad (2.4)$$

Spektar (2.4) ima osobinu superfluida, jer je za male vrijednosti impulsa linearan, a za velike vrijednosti impulsa ima tipičan rotonski minimum.

Problem o superfluidnosti u sistemu optičkih pobudjenja nije interesantan samo sa teorijske tačke gledišta, već je interesantan i za praktičnu primjenu s obzirom na ulogu koju imaju eksiton (polariton) u mehanizmu prenosa energije elektronskih pobudjenja u kristalima /5/.

Bose kondenzacija Frenkelovih eksitona za multinivosku eksitonsku šemu

U prethodnom slučaju /43/ ispitivan je molekularni kristal sa dvonivoskom eksitonskom šemom, a dobijeni rezultat je dovoljno interesantan da bi se slična istraživanja generalisala na realističniji slučaj multinivoske eksitonske šeme. Sledeci dio rada biće posvećen pomenutoj analizi /62/.

Ako pretpostavimo da molekule, pri pobudjivanju kristala, mogu preći iz osnovnog "o" u $S=1, 2, \dots, w$ pobudjenih stanja (multinivoska energetska šema), tada su eksitonski operatori kreacije i anihilacije kvazi-Pauli operatori (I 1.14) koji zadovoljavaju kvazi-Pauli komutacione relacije (I 1.15). Nakon uvođenja kvazi-Pauli operatora za kristal sa centrom inverzije dobija se eksitonski hamiltonijan oblika

$$\mathcal{H}_{\text{ex}} = \sum_{\vec{n}, \vec{m}} \sum_{ss'} F_{ss'}(\vec{n}, \vec{m}) \hat{P}_{\vec{n}s}^{\dagger} \hat{P}_{\vec{m}s'} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}, \vec{m}} \sum_{ss'} Y_{ss'}(\vec{n}, \vec{m}) (\hat{P}_{\vec{n}s} \hat{P}_{\vec{m}s'}^{\dagger} + \hat{P}_{\vec{n}s}^{\dagger} \hat{P}_{\vec{m}s'}^{\dagger}) + \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}, \vec{m}} \sum_{ss' \mu \nu} Z_{ss' \mu \nu}(\vec{n}, \vec{m}) \hat{P}_{\vec{n}s}^{\dagger} \hat{P}_{\vec{n}s'} \hat{P}_{\vec{m}\mu}^{\dagger} \hat{P}_{\vec{m}\nu}^{\dagger} \quad (2.5)$$

gdje je

$$F_{ss'}(\vec{n}, \vec{m}) = \tilde{\Delta}_{ss'} \delta_{\vec{n}, \vec{m}} + \frac{1}{2} X_{ss'}(\vec{n}, \vec{m})$$

$$\tilde{\Delta}_{ss'} = (\mathcal{E}_s - \mathcal{E}_o) \delta_{ss'} + \sum_{\vec{m}} [W_{\vec{n}\vec{m}}(so; s'o) - W_{\vec{n}\vec{m}}(oo; oo)] \delta_{ss'}$$

$$X_{ss'}(\vec{n}, \vec{m}) = 2W_{\vec{n}\vec{m}}(so; os') ; Y_{ss'}(\vec{n}, \vec{m}) = W_{\vec{n}\vec{m}}(ss'; oo)$$

$$Z_{ss' \mu \nu}(\vec{n}, \vec{m}) = W_{\vec{n}\vec{m}}(oo; oo) \delta_{ss'} \delta_{\mu \nu} + W_{\vec{n}\vec{m}}(s\mu; s'\nu) - 2W_{\vec{n}\vec{m}}(o\mu; o\nu) \delta_{ss'}$$

Ovdje je \vec{n} = \vec{n} položaj molekule u celiji određenoj sa vektorom rešetke \vec{n} .

Za stvaranje eksitonskih kaplji nisu potrebne visoke koncentracije eksitona, pa se interakcija izmedju samih eksitona može zanemariti. Zbog toga se hamiltonijan (2.5) može uzeti u harmonijskoj aproksimaciji po Bose operatorima. Ako se, osim toga, zanemare članovi tipa BB i B^+B^+ zbog njihovog malog doprinosa

ukupnoj energiji eksitona /12,19/, za eksitonski hamiltonijan kristala sa jednomolekularnim elementarnim čelijama, sa kojim ćemo razmatrati fenomen superfluidnosti optičkih pobudjenja, dobijamo

$$H_{ex} = \sum_{\vec{n}} \sum_{ss'} F_{ss'}(\vec{n}, \vec{m}) B_{\vec{n}s}^+ B_{\vec{m}s'} . \quad (2.6)$$

Hamiltonijan eksiton-fonon interakcije može se dobiti ako se u $F_{ss'}(\vec{n}, \vec{m}) = F_{ss'}(\vec{n}-\vec{m})$ uzme (1.1), pa se zatim izvrši razvoj po malim pomjerajima $\vec{\alpha}_{\vec{n}}(\vec{\alpha}_{\vec{m}})$. Ako tako dobivenu vrijednost uvrstimo u (2.6), zatim izvršimo Fourier razvoj operatora B

$$B_{\vec{n}s} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} B_{\vec{k}s} e^{i\vec{k}\vec{n}} \quad (2.7)$$

i vektore pomeraja $\vec{\alpha}_{\vec{n}}$ i $\vec{\alpha}_{\vec{m}}$ zamjenimo odgovarajućim operatorima /17/, dobijamo hamiltonijan eksitona

$$\begin{aligned} H_{ex} &= \sum_{\vec{k}} \sum_{ss'=1}^W F_{ss'}(\vec{k}) B_{\vec{k}s}^+ B_{\vec{k}s}; \quad F_{ss'}(\vec{k}) = \tilde{\Delta}_{ss'} + \frac{1}{2} X_{ss'}(\vec{k}); \\ X_{ss'}(\vec{n}, \vec{m}) &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} X_{ss'}(\vec{k}) e^{i\vec{k}(\vec{n}-\vec{m})} \end{aligned} \quad (2.8)$$

i hamiltonijan eksiton-fonon interakcije sledećeg oblika

$$H_{int} = \sum_{\vec{k}, \vec{j}} \sum_{ss'} T_{ss'}^{(f)}(\vec{k}, \vec{j}) B_{\vec{k}-\vec{j}, s}^+ B_{\vec{k}, s} (b_{-\vec{j}} + b_{\vec{j}}^+), \quad (2.9)$$

gdje je

$$T_{ss'}^{(f)}(\vec{k}, \vec{j}) = i \left(\frac{\hbar}{2MN\omega_{\vec{j}}} \right)^{1/2} \left\{ (\vec{k} \cdot \vec{\ell}_{\vec{j}}) F_{ss'}(\vec{k}) - [(\vec{k} \cdot \vec{\ell}_{\vec{j}}) \cdot \vec{\ell}_{\vec{j}}] F_{ss'}(\vec{k}-\vec{j}) \right\}. \quad (2.10)$$

Opearatori $b_{\vec{j}}$ i $b_{\vec{j}}^+$ su fononski operatori, $\vec{\ell}_{\vec{j}}$ su jedinični vektori polarizacije, $\omega_{\vec{j}}$ su fononske frekvencije, a M je masa molekula kojih ima N u razmatranom kristalu. Ako uzmemo u obzir samo efekte interakcije eksitona sa longitudinalnim fononima ($\vec{\ell} \cdot \vec{\ell}$) koja je, kao što se vidi iz (2.10) najjača i ako uzmemo

najveći član funkcije F_{ss} , $(\vec{n}) \sim \tilde{\Delta}_{ss}$, dobijamo, za razmatranja koja slede, hamiltonijan eksiton-fonon interakcije

$$H_{int} = \sum_{\vec{k}, \vec{q}} \sum_{s, s'=1}^w T_{ss'}(\vec{q}) B_{\vec{k}-\vec{q}, s}^\dagger B_{\vec{k}s} (b_{-\vec{q}} + b_{\vec{q}}^\dagger). \quad (2.11)$$

Ovakvo izvodjenje H_{int} je generalizacija hamiltonijana (2.1) iz rada /41/ na slučaj multinivoske šeme.

Eksitonski hamiltonijan (2.8) dijagonaliziraćemo uvodnjem novih Bose operatora $C_{\vec{k}\mu}$ i $C_{\vec{k}\mu}^\dagger$ transformacijom

$$B_{\vec{k}s} = \sum_{\mu=1}^w Q_{s\mu}(\vec{k}) C_{\vec{k}\mu}; \sum_{\mu=1}^w \Theta_{s\mu}(\vec{k}) \Theta_{s'\mu}^*(\vec{k}) = \delta_{ss'}; \sum_{s=1}^w \Theta_{s\mu}(\vec{k}) \Theta_{s\mu}^*(\vec{k}) = \delta_{\mu\mu} \quad (2.12)$$

i dobijamo

$$H_{ex} = \sum_{\vec{k}} \sum_{\mu=1}^w E_\mu(\vec{k}) C_{\vec{k}\mu}^\dagger C_{\vec{k}\mu} \quad (2.13)$$

gdje su energije $E_\mu(\vec{k})$ odredjene sistemom jednačina

$$E_\mu(\vec{k}) \Theta_{s\mu}(\vec{k}) - \sum_{s'=1}^w F_{ss'}(\vec{k}) \Theta_{s'\mu}(\vec{k}) = 0 \quad (2.14)$$

dobijenih iz Heisenbergovih jednačina kretanja operatora B i C. Hamiltonijan eksiton-fonon interakcije (2.9) izražen preko novih operatora $C_{\vec{k}\mu}$ glasi

$$H_{int} = \sum_{\vec{k}, \vec{q}} \sum_{\mu, \nu=1}^w Q_{\mu\nu}(\vec{k}, \vec{q}) C_{\vec{k}-\vec{q}, \mu}^\dagger C_{\vec{k}\nu} (b_{-\vec{q}} + b_{\vec{q}}^\dagger) \quad (2.15)$$

gdje je

$$Q_{\mu\nu}(\vec{k}, \vec{q}) = i \sum_{s, s'=1}^w \left(\frac{\hbar}{2MN\nu_2} \right)^{1/2} (\vec{q} \cdot \vec{e}_2) \Theta_{s\mu}^*(\vec{k}-\vec{q}) \Theta_{s'\nu}(\vec{k}-\vec{q}) \tilde{\Delta}_{ss'} \quad (2.16)$$

sa osobinom

$$Q_{\mu\nu}(\vec{k}, \vec{q}) = Q_{\nu\mu}^*(\vec{k}, \vec{q}, -\vec{q}). \quad (2.17)$$

Hamiltonijani (2.13) i (2.15) odredjuju ukupni hamiltonijan sistema eksitona-optičkih pobudjenja i fonona-mehaničkih pobudjenja kristala na način kako slijedi

$$H = \sum_{\vec{k}} \sum_{\mu=1}^w E_{\mu}(\vec{k}) C_{\vec{k}\mu}^+ C_{\vec{k}\mu} + \sum_{\vec{q}} E_f(\vec{q}) b_{\vec{q}}^+ b_{\vec{q}} + \sum_{\vec{k}, \vec{q}} \sum_{\mu, \nu=1}^w Q_{\mu\nu}(\vec{k}, \vec{q}) C_{\vec{k}-\vec{q}\mu}^+ C_{\vec{k}\nu} \times \\ \times (b_{-\vec{q}} + b_{\vec{q}}^+). \quad (2.18)$$

$E_f(\vec{k})$ je energija longitudinalnih fonona, $E_f(\vec{k}) = \hbar \nu |\vec{k}|$.

Da bi smo sagledali ulogu eksiton-fonon interakcije, sa hamiltonijana (2.18) prelazimo na ekvivalentni hamiltonijan kanonskom transformacijom (2.2) kojom se Fröhlich koristio u teoriji superprovodnosti /54/. Nakon usrednjavanja ekvivalentnog hamiltonijana po fononskom vakuumu dobijamo efektivni hamiltonijan sistema kojeg razmatramo

$$H_{eff} = \sum_{\vec{k}} \sum_{\mu=1}^w E_{\mu}(\vec{k}) C_{\vec{k}\mu}^+ C_{\vec{k}\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3} \sum_{\mu_1, \mu_2, \mu_3, \mu_4}^w Q_{\mu_1 \mu_3}(\vec{k}_1, \vec{k}_3 - \vec{k}_1) Q_{\mu_2 \mu_4}^*(\vec{k}_2, \vec{k}_3 - \vec{k}_1) \times \\ \times \left[\frac{1}{E_{\mu_1}(\vec{k}_1) - E_{\mu_3}(\vec{k}_3) + E_f(\vec{k}_3 - \vec{k}_1)} - \frac{1}{E_{\mu_2}(\vec{k}_2) - E_{\mu_4}(\vec{k}_1 + \vec{k}_3 - \vec{k}_1) + E_f(\vec{k}_3 - \vec{k}_1)} \right] C_{\vec{k}_1 \mu_1}^+ C_{\vec{k}_3 \mu_3}^+ C_{\vec{k}_1 \mu_1} C_{\vec{k}_3 \mu_3} C_{\vec{k}_1 + \vec{k}_3 - \vec{k}_1 \mu_4}.$$

Drugi član u ovom izrazu (2.19) predstavlja efektivnu eksiton-eksiton interakciju uslovljenu virtuelnom izmjenom fonona.

Ako iz hamiltonijana (2.19) izdvojimo članove sa $\vec{k}_1 = -\vec{k}_2$, $\mu_1 = \mu_2$ i $\mu_3 = \mu_4$, dobijamo

$$H = \sum_{\vec{k}} \sum_{\mu=1}^w E_{\mu}(\vec{k}) C_{\vec{k}\mu}^+ C_{\vec{k}\mu} + \sum_{\vec{k}, \vec{q}} \sum_{\mu, \nu=1}^w J_{\mu\nu}(\vec{k}, \vec{q}) C_{\vec{k}\mu}^+ C_{\vec{k}\mu}^+ C_{\vec{k}\nu} C_{\vec{k}\nu} \quad (2.20)$$

gdje je

$$J_{\mu\nu}(\vec{k}, \vec{q}) = \frac{E_f(\vec{k} + \vec{q}) Q_{\mu\nu}(\vec{q}, \vec{k} + \vec{q}) Q_{\mu\nu}^*(\vec{k}, \vec{k} + \vec{q})}{(E_{\mu}(\vec{k}) - E_{\nu}(\vec{q}))^2 - E_f^2(\vec{k} + \vec{q})}. \quad (2.21)$$

Na ovaj način razmatramo procese izmedju pobudjenja sa suprotno usmjerenim impulsima jer ovi procesi mogu dovesti do formiranja eksitonskih kaplji. Da bismo našli spektar elementarnih pobudjenja koja se pojavljuju pri dezintegraciji eksitonskih kaplji, postupamo analogno Bogoliubljevoj proceduri u teoriji superfluiddnosti tj. uvodimo nove Bose operatore $a_\mu(\vec{k})$ i $a_\mu^+(\vec{k})$ koristeći se uobičajenom kanonskom transformacijom.

$$C_{\vec{k}\mu} = \psi_\mu(\vec{k}) a_{\vec{k}\mu} + \psi_\mu^*(\vec{k}) a_{-\vec{k}\mu}^+. \quad (2.22)$$

Funkcije $\psi_\mu(\vec{k})$ i $\psi_\mu^*(\vec{k})$ su realne, simetrične na zamjenu $\vec{k} \leftrightarrow -\vec{k}$ i povezane relacijom $\psi_\mu^2(\vec{k}) - \psi_\mu^2(-\vec{k}) = 1$.

Poslije transformacije (2.22) hamiltonijan (2.20) prelazi u

$$H_{\text{red}} = H_0 + H_2 \quad (2.23)$$

gdje je H_0 energija osnovnog stanja

$$H_0 = \frac{1}{4} \sum_{\vec{k}} \sum_{\mu=1}^w \frac{[E_\mu(\vec{k}) - E_\mu(-\vec{k})]^2}{E_\mu(\vec{k})}. \quad (2.24)$$

Prema tome, stanja eksiton-eksiton interakcije sa virtuelnom izmjenom fonona su metastabilna.

Kako je

$$H_2 = \sum_{\vec{k}} \sum_{\mu=1}^w \sqrt{E_\mu^2(\vec{k}) - \psi_\mu^2(\vec{k})} a_{\vec{k}\mu}^+ a_{\vec{k}\mu}, \quad (2.25)$$

energetski spektar elementarnih pobudjenja koja nastaju usled interakcije eksitonu sa fononima oblika je

$$E_\mu(\vec{k}) = \sqrt{E_\mu^2(\vec{k}) - \psi_\mu^2(\vec{k})} \quad (2.26)$$

gdje je

$$\psi_\mu(\vec{k}) + \sum_{\vec{l}} \sum_{\nu=1}^w \frac{J_{\mu\nu}(\vec{k}, \vec{l})}{[E_\nu^2(\vec{l}) - \psi_\nu^2(\vec{l})]^{1/2}} \psi_\nu(\vec{l}) = 0 \quad \mu = 1, 2, \dots, w \quad (2.27)$$

Rešavanje sistema (2.27), koji je sistem nelinearnih singularnih jednačina, zahtijeva aproksimativna pojednostavljenja ako želimo da nadjemo njegova analitička rješenja. Pri izračunavanju energija $E_\mu(\vec{k})$ primjeničemo aproksimaciju pozitivne efektivne mase tj. koristićemo se zakonom disperzije oblika:

$$E_\mu(\vec{k}) = E_\mu(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_\mu} . \quad (2.28)$$

Funkcije $\theta_{\mu\nu}(\vec{k})$ koje se javljaju u $J_{\mu\nu}(\vec{k}, \vec{q})$ (2.21) preko funkcija $R_{\mu\nu}(\vec{k}, \vec{q})$ (2.16) parne su tj. $\theta_{\mu\nu}(\vec{k}) = \theta_{\mu\nu}(-\vec{k})$. S obzirom da su matrični elementi $X_{\mu\nu}(\vec{k})$ uglavnom realni, uzećemo da su funkcije $\theta_{\mu\nu}(\vec{k})$ takođe realne. Najveći doprinos ovim funkcijama daju energije $E_\mu(0)$ pa je naša sledeća aproksimacija $\theta_{\mu\nu}(\vec{k}) \approx \theta_{\mu\nu}(0)$. U slučaju kristala tipa antracena, naftalina i dr. koji imaju centar simetrije i po dvije jednake molekule u svakoj elementarnoj ćeliji vrijedi da je, na osnovu /6/ i /17/ str. 340, $X_{11}(\vec{k}) = X_{22}(\vec{k})$ i $\theta_{\mu\nu}(\vec{k}) \approx \theta_{\mu\nu}(0)$. Ako još pretpostavimo da je $E_\mu \gg \psi_\mu$ dobijamo pojednostavljen sistem jednačina (2.27)

$$\psi_\mu(\vec{k}) + \frac{2m^2}{\hbar^2 MN} \sum_{\nu=1}^w \frac{G_{\mu\nu}}{E_\nu(0)} \sum_{\vec{q}} \frac{\psi_\nu(\vec{q})}{(\vec{k}-\vec{q})^2 - (\kappa_0^2 - P_{\mu\nu}^2)} = 0 \quad (2.29)$$

gdje je

$$G_{\mu\nu} = \sum_{s,s'=1}^w \Delta_s \Delta_{s'} \theta_{s\mu}(0) \theta_{s'\mu}(0) \theta_{sy}(0) \theta_{s'y}(0); \Delta S = E_s - E_o, \quad (2.30)$$

$$\kappa_0 = \frac{2m\nu}{\hbar} \sim 10^8 m^{-1}; P_{\mu\nu} = \frac{2m\Delta\mu\nu}{\hbar^2 \mu_0} \sqrt{\frac{21}{10}} \gtrsim 10^9 m^{-1}; \\ \mu_0 \sim 10^{10} m^{-1}.$$

Kako je $\Delta_{\mu\nu} = E_\mu(0) - E_\nu(0)$ slijedi da je $P_{\mu\mu} = 0$. μ_0 je granični vektor prve Brillouinove zone za razmatrani molekularni kristal.

Jednačine (2.29) možemo rješiti prelaskom u konfiguracijski prostor pomoću Fourier transformacija

$$\begin{aligned} \psi_{\mu}(\vec{k}) &= \int \psi_{\mu}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}} d\vec{r} \\ [(\vec{k}-\vec{q})^2 - (k_0^2 - P_{\mu\nu}^2)]^{-1} &= \int V_{\mu\nu}(\vec{r}) e^{i\vec{r}(\vec{k}-\vec{q})} d\vec{r}. \end{aligned} \quad (2.31)$$

Ovakva procedura nas dovodi do sistema homogenih algebarskih jednačina

$$\psi_{\mu}(\vec{r}) + L \sum_{\nu=1}^w \frac{G_{\mu\nu}}{E_{\nu}(0)} V_{\mu\nu}(\vec{r}) \psi_{\nu}(\vec{r}) = 0 ; \quad L = \frac{2m^2V}{\hbar^2 M} . \quad (2.32)$$

$\mu = 1, 2, \dots, w.$

Funkcije $V_{\mu\nu}(\vec{r})$, izračunate na osnovu (2.31), jednake su

$$\begin{aligned} V_{\mu\nu}(\vec{r}) &= \frac{1}{4\pi r} \cos r \sqrt{k_0^2 - P_{\mu\nu}^2} , \quad k_0^2 > P_{\mu\nu}^2 , \quad \mu \neq \nu \\ V_{\mu\nu}(\vec{r}) &= \frac{1}{4\pi r} e^{-r\sqrt{P_{\mu\nu}^2 - k_0^2}} , \quad k_0^2 < P_{\mu\nu}^2 , \quad \mu \neq \nu \\ V_{\mu\nu}(r) &= \frac{1}{4\pi r} \cos k_0 r , \quad r \equiv |\vec{r}| , \quad \mu = \nu . \end{aligned} \quad (2.33)$$

Sistem jednačina (2.32) ima netrivijalna rješenja samo kada je odgovarajuća sekularna jednačina jednaka nuli. Od svih vrijednosti r koje zadovoljavaju taj uslov u daljim proračunima koristićemo se samo najmanjom vrijednošću (zbog oblika funkcije $V_{\mu\nu}(r)$ (2.33) odnosno $J_{\mu\nu}(\vec{r})$) s obzirom da je za takvu vrijednost najvjerojatnije formiranje eksitonskih kaplji.

Ako je $r=R$, minimalna vrijednost r tada možemo uzeti da je

$$\psi_1(\vec{r}) \equiv \psi_1(r) = C_1 \delta(r-R) . \quad (2.34)$$

Uvrštavanjem (2.34) u (2.32) možemo odrediti ostale funkcije $\psi_{\mu}(\vec{r})$ što nam omogućava da na osnovu (2.31) i (2.26) nadjemo sve grane pobudjenja stvorene operatorima $a_{\vec{k}\mu}^+$.

Konkretni proračuni provedeni su za tronivosku energetsku šemu.

Iz jednačine (2.14) odredjene su energije $E_\mu(\vec{k})$, $\mu = 1, 2$, a zatim, u saglasnosti sa (2.12) funkcije $\theta_{\mu}(\vec{k})$. Matrični elementi dipol-dipolne interakcije $X_{\mu\nu}(\vec{k})$ uzeti su u aproksimaciji najližih susjeda i eksitoni sa pozitivnom efektivnom masom.

Numerički proračuni su izvršeni sa podacima koji odgovaraju uobičajenim redovima veličine u optici:

$$\Delta_1 = 3,1 \text{ eV}, \Delta_2 = 3,84 \text{ eV}; V_{SS} \sim 0,05 \div 0,07 \text{ eV}.$$

Nadjeno je da sekularna jednačina sistema (2.32) ima rešenje

$$R \approx \frac{\pi}{2k_0} \sim 10^{-7} \text{ m}; \mu\nu = 12.$$

Za funkcije $\Psi_1(\vec{k})$ i $\Psi_2(\vec{k})$ dobijeni su izrazi

$$\begin{aligned} \Psi_1(\vec{k}) &= C \frac{\sin kR}{kR} \\ \Psi_2(\vec{k}) &= -C \frac{E_{2(0)} [1 + \angle G_{11} V_{11}(R) E_{1(0)}^{-1}]}{\angle G_{12} V_{12}(R)} \frac{\sin kR}{kR} \end{aligned} \quad (2.35)$$

gdje je C proizvoljna konstanta.

Uvrštavanje (2.35) u (2.26) daje sledeće disperzije relacije

$$E_1(\vec{k}) = E_{1(0)} \sqrt{1 - \frac{C^2}{E_{1(0)}^2} \frac{\sin^2 kR}{(kR)^2}} \quad (2.36)$$

$$E_2(\vec{k}) = E_{2(0)} \sqrt{1 - C^2 \left(\frac{1 + \angle G_{11} V_{11}(R) E_{1(0)}^{-1}}{\angle G_{12} V_{12}(R)} \right)^2 \frac{\sin^2 kR}{(kR)^2}} \quad (2.37)$$

Konstantu C odredićemo tako da u oblasti malih talasnih vektora zakon disperzije (2.36) bude linearan.

Iz ovog uslova sledi da je C = E₁(0), pa je

$$E_1(\vec{k}) = E_{1(0)} \sqrt{1 - \frac{\sin^2 kR}{(kR)^2}} \quad (2.38)$$

$$E_2(\vec{k}) = E_{2(0)} \sqrt{1 - \left[E_{2(0)} \frac{1 + \angle G_{11} V_{11}(R) E_{1(0)}^{-1}}{\angle G_{12} V_{12}(R)} \right]^2 \frac{\sin^2 kR}{(kR)^2}} \quad (2.39)$$

gdje je $L \sim 10^{10} \text{ eV}^{-1}$.

Odredjivanje konstante, koje je izvršeno, zasniva se na pretpostavci da energija veze para eksitona poprima kontinuirane vrijednosti od 0 do $2E_1(\emptyset) (\approx 2\Delta)$. Ova pretpostavka je prihvatljiva zbog toga što je mehanizam koji dovodi do vezivanja fononski, a fononi imaju kontinuiran spektar od 0 do $\hbar\omega_b$.

Ako se konstanta C traži iz uslova minimuma slobodne energije, što je uslov za stabilno stanje sistema, ona dobija takvu vrijednost da se zakoni disperzije ε_1 i ε_2 redukuju na eksitonske E_1 i E_2 . Ovo, pak znači da pobudjenja koja se pojavljuju zbog dezintegracije eksitonskih kaplji nisu stabilna pobudjenja sistema i da se mogu razmatrati samo kao statistička fluktuacija.

Saglasno sa (2.38) i (2.39) jasno je da samo grana $\varepsilon_1(\vec{k})$ ima pozitivni minimum fazne brzine pa se pobudjenja te grane mogu superfluidno kretati kroz kristal. Grana $\varepsilon_2(\vec{k})$ nije definisana za sve vrijednosti talasnog vektora \vec{k} već je praktično definisana samo za $k = n\pi/R$, $n=1,2,\dots$ i eksperimentalno bi se mogla verificirati oštrim linijama sličnim linijama atomskog spektra.

Znači rezultati razmatranja koje smo proveli pokazuju da se u sistemu sa dvije vrste eksitona može pojaviti samo jedna grana pobudjenja sa superfluidnim osobinama. Nedijagonalni članovi iz (2.29), koji karakterišu interakciju izmedju dvije različite vrste eksitona, ne dozvoljavaju drugu granu osim za tачno odredjene vrijednosti k .

Ako uvedemo generalisani operator struje bozonskih pobudjenja

$$\vec{j}(\vec{r}-\vec{r}'; t-t') = \frac{\hbar}{2mi} [B^+(\vec{r}; t') \nabla_{\vec{r}} B(\vec{r}, t) - B(\vec{r}, t) \nabla_{\vec{r}'} B^+(\vec{r}'; t')] \quad (2.40)$$

i nadjemo srednju vrijednost njene Fourier komponente

$$\langle \vec{j}(\vec{k}, \omega) \rangle = \frac{\hbar k}{2m} \left\{ J_{B^+B(\vec{k}, \omega)} + J_{BB^+(\vec{k}, \omega)} \right\}$$

$$J_{B^+B(\vec{k}, \omega)} = \int \langle B^+(\vec{k}, t') B(\vec{k}, t) \rangle e^{i\omega \vec{k} \cdot \vec{t}} d\vec{t}, \quad \vec{t} = t - t' \quad (2.41)$$

za hamiltonijan tipa $H = \sum_{\vec{k}} \phi_{\vec{k}} B_{\vec{k}}^+ B_{\vec{k}}$ dobijamo

$$\langle \vec{j}(\vec{k}, \omega) \rangle = \tilde{J}(\vec{k}, \theta) = \frac{\hbar k}{m} \operatorname{ctg} \operatorname{hyp} \frac{\phi_{\vec{k}}}{\theta} \approx \frac{\hbar k}{2m}; \quad \theta = k_B T \approx 0. \quad (2.42)$$

Može se zaključiti da pravac struje pobudjenja zavisi od znaka efektivne mase pobudjenja. Efektivna masa eksitona zavisi od pravca prostiranja eksitonskih talasa, ali održava znak za isti pravac. Sa druge strane, znak efektivne mase pobudjenja $\epsilon_1(\vec{k})$ zavisi od vrijednosti intenziteta talasnog vektoru \vec{k} . Za vrijednost $k \sim R^{-1}$ izraz $\hbar^2 \left[\frac{\partial^2 \epsilon_1(\vec{k})}{\partial^2 k^2} \right]^{-1}$ mijenja znak i to mora dovesti do izmjene pravca $\vec{j}(\vec{k})$.

Ovaj efekt bi se mogao iskoristiti za eksperimentalnu potvrdu postojanja pobudjenja $\vec{j}(\vec{k})$.

Analogno kao u /65/, tanki film nekog optički aktivnog materijala sa detektorom za pobudjenja na jednom kraju filma mogao bi se osvijetliti svjetlošću opadajućih talasnih dužina.

Ako u sistemu postoji pobudjenja tipa $\epsilon_1(\vec{k})$, u saglasnosti sa gornjim razmatranjima, intenzitet pobudjenja registrovan sa detektorom morao bi se oštrosno izmijeniti u blizini $\lambda \sim 550\text{nm}$. Na kraju, pojava vrlo oštrosnih pikova u eksperimentu, koji odgovaraju pobudjenjima $\epsilon_2(\vec{k})$, mogla bi se takođe inter-

pretirati kao potvrda teorijskih rezultata dobijenih u ovom razmatranju.

Interesantno je primjetiti da $\lambda = 550 \text{ nm}$ leži u domenu zelene svjetlosti (prema /64/ maksimum apsorpcije biljaka je u oblasti $\lambda = 590 \text{ nm}$) što, sa svoje strane predstavlja jednu indirektnu potvrdu postojanja razmatranih ekscitacija.

Superfluidnost Frenkelovih eksitonu u molekularnim kristalima s nekoliko podrešetki

Koristeći metod Greenovih funkcija /67/ u radu /63/ su ispitane neke posledice eksiton-fonon interakcije u molekularnim kristalima sa nekoliko podrešetki. Bose kondenzacija eksitonu je takođe razmatrana u radovima /58, 59/, a analogija između eksiton-fonon interakcije i teorije superprovodljivosti je diskutovana u radu /56/.

Posmatramo molekularni kristal sa γ molekula po jednoj celiji u dvonivoskoj šemi, tj. svaki molekul ima samo jedno eksitirano stanje označeno sa $f: \omega_\alpha = \varepsilon_\alpha^f - \varepsilon_\alpha^0$ je eksitaciona energija ($\alpha = 1, 2, \dots, \gamma$), ($\hbar = 1$). Elementarne eksitacije ovog modela su Paulionske prirode, ali za male koncentracije kvazičestica, one dobivaju bozonski karakter. U ovom stanju hamiltonijan eksitiranog kristala ima sledeći oblik /17/

$$H_{\text{ex}} = \sum_{\vec{n}} \sum_{\alpha=1}^{\gamma} \omega_\alpha B_{\vec{n}\alpha}^\dagger B_{\vec{n}\alpha} + \sum_{\vec{n}\alpha, \vec{m}\beta} X_{\vec{n}\alpha, \vec{m}\beta} B_{\vec{n}\alpha}^\dagger B_{\vec{m}\beta} \quad (2.43)$$

$\vec{n}_\alpha = \vec{n} + \vec{j}_\alpha$ gdje je \vec{n} vektor elementarne celije, a \vec{j}_α je vektor položaja α -te molekule u jednoj celiji.

Totalni hamiltonijan sistema: eksiton plus fononi /40, 41/ ima sledeći oblik:

$$H_{tot} = \sum_{\vec{K}, \mu} \omega_\mu(\vec{K}) B_\mu^\dagger(\vec{K}) B_\mu(\vec{K}) + \sum_{\vec{q}} v/\vec{q}/a_{\vec{q}}^\dagger a_{\vec{q}} + \sum_{\vec{K}, \vec{q}, \mu, \mu'} \Phi_{\mu \mu'}(\vec{K}, \vec{q}) \cdot \\ \cdot B_\mu^\dagger(\vec{K}-\vec{q}) B_{\mu'}(\vec{K})(a_{-\vec{q}} + a_{\vec{q}}^\dagger) \quad (2.44)$$

gdje je

$$\Phi_{\mu \mu'}(\vec{K}, \vec{q}) = \frac{i}{N^2} \sum_{\lambda} \left(\frac{\omega_\lambda^2}{2M_\lambda \omega_{\vec{q}}} \right) (\vec{q} \cdot \vec{l}) U_{\lambda \mu}^*(\vec{K}-\vec{q}) U_{\lambda \mu'}(\vec{K}).$$

M_λ je masa λ -te molekule, $\omega_{\vec{q}} = v|\vec{q}|$ je energija longitudinalnih fonona, \vec{l} je polarizacioni vektor longitudinalne fononske grane i $a_{\vec{q}}^\dagger$, $a_{\vec{q}}$ su operatori kreacije i anihilacije odgovarajućih fonona.

Sada se vrši pomenuta Fröhlichova transformacija (2.2) i uvodi ideja o spajanju eksitona sa suprotnim impulsima u eksiton-sku kaplju. Redukovan oblik ekvivalentnog hamiltonijana je postignut zadržavanjem samo izraza oblika

$B^\dagger B^\dagger BB$:

$$H_{eg} = \sum_{\vec{K}, \mu} \omega_\mu(\vec{K}) B_\mu^\dagger(\vec{K}) B_\mu(\vec{K}) + \sum_{\substack{\vec{K}, \vec{q}, \mu, \nu \\ \vec{K} + \vec{q} = \vec{K}'}} \frac{\omega'_{\vec{K}+\vec{q}} \Phi_{\mu \nu}(\vec{K}, \vec{K}, \vec{q}) \Phi_{\mu \nu}^*(\vec{K}, \vec{K}+\vec{q})}{[\omega_\mu(\vec{K}) - \omega_\nu(\vec{q})]^2 - \omega'_{\vec{K}+\vec{q}}} \cdot \\ \cdot B_\mu^\dagger(\vec{K}) B_{\mu'}^\dagger(-\vec{K}) B_\nu(-\vec{q}) B_\nu(\vec{q}). \quad (2.45)$$

Vidimo iz (2.45) da se formiranje eksitonske kaplje dogadja kada je energija fonona $\omega'_{\vec{K}+\vec{q}}$ veća nego $\Delta_{\mu \nu} = \omega_\mu(\vec{K}) - \omega_\nu(\vec{q})$ tj. veličine Davidovog cijepanja eksitonske zone, ili veličine eksitonske zone za kristal sa jednom molekulom po elementarnoj ćeliji. Energija fonona može se proceniti iz Debyeve temperature molekularnih kristala, koja je reda $10^4 - 10^5 \text{ m}^{-1}$. Širina niže eksitonske zone, a isto tako kao Davydovo cijepanje može biti manje od 10^4 m^{-1} (npr. u antracenu) /5,17/. Pretpostaviti ćemo da uslovi za formiranje eksitonskih kaplji su ispunjeni i hamiltonijan (2.45) može biti napisan u obliku

$$H_{eq} = \sum_{\mu, \vec{K}} \omega_{\mu(\vec{K})} B_{\mu}^{\dagger}(\vec{K}) B_{\mu}(\vec{K}) - \frac{i}{2} \sum_{\vec{K}, \vec{q}, \mu, \nu} V_{\mu\nu}(\vec{K}, \vec{q}) B_{\mu}^{\dagger}(\vec{K}) B_{\mu}^{\dagger}(-\vec{q}) B_{\nu}(-\vec{q}) B_{\nu}(\vec{q}); \quad (2.46)$$

$$V > 0.$$

Da bi se odredio spektar elementarnih ekscitacija za sistem opisan hamiltonijanom (2.46) mi ćemo primjeniti metod Zubarevih GF /67/. Pošto nas zanimaju procesi kreacije kao i anihilacije eksitonske kaplje, uvodimo dva tipa bozonskih GF (I 2.5)

$$G_{\mu\nu}(\vec{K}, \omega) = \langle\langle B_{\mu}(\vec{K}) | B_{\nu}^{\dagger}(\vec{K}) \rangle\rangle; \quad D_{\mu\nu}(\vec{K}, \omega) = \langle\langle B_{\mu}^{\dagger}(-\vec{K}) | B_{\nu}^{\dagger}(\vec{K}) \rangle\rangle. \quad (2.47)$$

Za jednačine kretanja u ω -reprezentaciji dobijemo izraze

$$\begin{aligned} (\omega - \tilde{\omega}_{\mu}(\vec{K})) G_{\mu\nu}(\vec{K}, \omega) + \Delta_{\mu}(\vec{K}) D_{\mu\nu}(\vec{K}, \omega) &= \frac{i}{2\pi} \delta_{\mu\nu} \\ - \Delta_{\mu}^*(\vec{K}) G_{\mu\nu}(\vec{K}, \omega) + (\omega + \tilde{\omega}_{\mu}(\vec{K})) D_{\mu\nu}(\vec{K}, \omega) &= 0; \quad \mu, \nu = 1, 2, \dots, 8 \end{aligned} \quad (2.48)$$

gdje smo koristili definiciju "parametar koherence" /60/

$$\Delta_{\mu}(\vec{K}) = \sum_{\vec{q}, \nu} V_{\mu\nu}(\vec{K}, \vec{q}) \langle B_{\nu}(-\vec{q}) B_{\nu}(\vec{q}) \rangle \quad (2.49)$$

i uveli hemijski potencijal ($\tilde{\mu}$) preko relacije $\tilde{\omega}_{\mu}(\vec{K}) = \omega_{\mu}(\vec{K}) - \tilde{\mu}$. Kada doprinose proizvoda operatora sa različitim impulsima zanemarimo i kada je (2.49) dijaganalan, rešenje sistema (2.48) su dijagonalne GF

$$G_{\mu\mu}(\vec{K}, \omega) \equiv G_{\mu}(\vec{K}, \omega) = \frac{i}{2\pi} \frac{\omega + \tilde{\omega}_{\mu}(\vec{K})}{\omega^2 - \tilde{\omega}_{\mu}^2(\vec{K}) + |\Delta_{\mu}(\vec{K})|^2}, \quad (2.50)$$

$$D_{\mu\mu}(\vec{K}, \omega) \equiv D_{\mu}(\vec{K}, \omega) = -\frac{i}{2\pi} \frac{\Delta_{\mu}^*(\vec{K})}{\omega^2 - \tilde{\omega}_{\mu}^2(\vec{K}) + |\Delta_{\mu}(\vec{K})|^2}. \quad (2.51)$$

Energije elementarnih ekscitacija su odredjene iz polova GF

$$\tilde{E}_\mu(\vec{k}) = \sqrt{\tilde{\omega}_\mu^2(\vec{k}) - |\Delta_\mu(\vec{k})|^2} . \quad (2.52)$$

Zaključak za $\tilde{\mu}$ možemo izvesti iz uslova da eksitacioni spektar nema gap tj. $\tilde{\epsilon}_{\mu(0)} = 0$, koji podrazumijeva da računamo energiju od dna eksitonске zone tj.

$$\tilde{\mu} = \omega_\mu(0) - \Delta_\mu ; \quad \Delta_\mu = \Delta_\mu(0) ; \quad (2.53)$$

gdje izbor znaka sledi iz činjenice da je efektivna interakcija atraktivna. Konačno, koristeći i aproksimaciju efektivne mase, dobijamo

$$E_\mu(\vec{k}) = \sqrt{\left(\frac{k^2}{2m_\mu} + \Delta_\mu\right)^2 - \Delta_\mu^2(\vec{k})} . \quad (2.54)$$

Za malo \vec{k} , dobijamo fononski spektar kao u stanjima superfluidnog Bose gasa

$$\lim_{\vec{k} \rightarrow 0} E_\mu(\vec{k}) \approx \left(\frac{\Delta_\mu}{m_\mu}\right)^{1/2} |\vec{k}| = v_\mu |\vec{k}| \quad (2.55)$$

gdje je v_μ brzina zvuka u sistemu elementarnih ekscitacija.

Tako zaključujemo da elementarne ekscitacije koje nastaju usled raspada eksitonске kaplje zadovoljavaju stanje superfluida. Razmatran je slučaj malih eksitonских koncentracija gdje se može zanemariti eksitonска repulzija koja postaje važna kod visoke koncentracije eksitona i koja može dovesti do Bose - Einsteinove kondenzacije bez eksiton-fonon interakcije /5,59/. Znači efektivna eksiton-fonon interakcija usled virtuelne izmjene fonona je atraktivna i dovodi do sparivanja dva eksitona sa suprotnim impulsima u metastabilno stanje: eksitonска kaplja sa

impulsom $\vec{k}_0 = 0$ (kondenzovana faza). Kao rezultat raspada kaplje, dobijamo elementarne eksitacije sa energijom $E_\mu(\vec{k})$ koje zadovoljavaju uslov superfluidnosti. Repulzija izmedju eksitona nije razmatrana iz dva razloga:

- a) kod malih koncentracija eksitona je eksiton-fonon interakcija dominantna i
- b) repulzija izmedju Frenkelovih eksitona postaje važna kod rastojanja reda 10^{-9} - 10^{-10} m, dok su dimenzije eksitonske kaplje reda 10^{-7} m /38/.

Raspoloživih eksperimentalnih dokaza za postojanje kondenzovane faze u sistemu Frenkelovih eksitona još nema. Nekoliko eksperimentalnih rezultata postoji i oni favorizuju kondenzovanu fazu u sistemu eksitonskih molekula u CuCl (oštре linije u emisionom spektru) /58/.

Interesantno je ispitati dielektrične osobine molekularnih kristala kada postoji eksitonski kondenzat koji smo dobiti prethodnom analizom. Tenzor dielektrične susceptibilnosti χ_{ij} ili dielektrična konstanta ϵ_{ij} povezuje polarizaciju kristala \vec{P} i električno polje \vec{E} u slučaju elektromagnetsnog zračenja.

$$\vec{P}(\vec{k}, \omega) = \epsilon_0 \chi(\vec{k}, \omega) \vec{E}(\vec{k}, \omega) = \epsilon_0 [E(\vec{k}, \omega) - 1] \vec{E}(\vec{k}, \omega) . \quad (2.56)$$

Da bi se odredio χ_{ij} neophodno je izračunati električni dipolni moment indukovani vanjskim poljem. Koristeći vezu izmedju amplitude potencijala i amplitude električnog polja $E_0 = i\omega A_0$ možemo hamiltonijan interakcije kristala sa elektromagnetsnim poljem u dipolnoj aproksimaciji izraziti preko eksitonskih operatora na sledeći način

$$H_{int} = -N^{\frac{1}{2}} \sum_{\mu=1}^{\gamma} \left\{ \left[L_\mu(\vec{q}) B_\mu^+(\vec{q}) - L_\mu^*(\vec{q}) B_\mu(\vec{q}) \right] e^{-i\omega t} + h.c. \right\} \quad (2.57)$$

gdje je

$$L_\mu(\vec{q}) = \frac{E_0}{\omega} \sum_{\alpha=1}^Y \omega_\alpha (\vec{\ell} \cdot \vec{d}_\alpha) U_{\vec{q}\mu}^*(\vec{q}) ; \quad \vec{\ell} \cdot \vec{q} = 0, \quad (2.58)$$

a $d_\alpha = d_\alpha^* = \langle f | \sum_i e \vec{v}_i^\alpha | o \rangle$ je matrični element dipolnog momenta molekula između osnovnog stanja $|o\rangle$ i nedegeneriranog stanja eksitiranog stanja $|f\rangle$.

U reprezentaciji druge kvantizacije operator totalnog dipolnog momenta može se izraziti na sledeći način

$$\hat{P}_{(\vec{n})} = N^{-1/2} \sum_{\vec{k}, \mu} [\hat{d}_{\mu}(\vec{k}) B_{\mu}(\vec{k}) + \hat{d}_{\mu}^*(\vec{-k}) B_{\mu}^*(-\vec{k})] e^{i \vec{k} \vec{n}} \quad (2.59)$$

gdje je $\hat{d}_{\mu}(\vec{k}) = \frac{1}{V_0} \sum_{\alpha=1}^Y u_{\alpha\mu}(\vec{k}) \vec{d}_\alpha$ električni dipolni moment čelije.

Polarizacija (srednja vrijednost totalnog dipolnog momenta) može se računati na sledeći način

$$\langle \hat{P}_{(\vec{n}, t)} \rangle = \langle \hat{S}_{(t)}^{-1} \hat{P}_{(\vec{n}, t)} \hat{S}_{(t)} \rangle_o \quad (2.60)$$

gdje $\langle \dots \rangle_o$ je srednja vrijednost preko ravnotežnog Gibbsovog ansambla, $\hat{P}_{(\vec{n}, t)}$ je totalni dipolni moment u reprezentaciji interakcije, $\hat{S}(t)$ označava S matricu

$$\hat{S}_{(t)} = \hat{T} \exp \left\{ \frac{1}{i} \int_{-\infty}^t \hat{W}(t') dt' \right\}, \quad (2.61)$$

a $W(t')$ je operator interakcije (2.57) u reprezentaciji interakcije.

U linearnoj aproksimaciji, polarizacija je data sa

$$\langle \hat{P}_{(\vec{q}, \omega)} \rangle = -\frac{1}{i} \sum_{\mu=1}^Y [\hat{d}_{\mu}(\vec{q}) L_{\mu}(\vec{q}) G_{\mu}(\vec{q}, \omega) - \hat{d}_{\mu}^*(-\vec{q}) L_{\mu}^*(-\vec{q}) G_{\mu}^*(-\vec{q}, \omega) + \hat{d}_{\mu}^*(-\vec{q}) L_{\mu}(\vec{q}) D_{\mu}^*(\vec{q}, \omega) - \hat{d}_{\mu}(\vec{q}) L_{\mu}^*(\vec{q}) D_{\mu}(\vec{q}, \omega)]. \quad (2.62)$$

Bozonske Greenove funkcije $G(\vec{q}, \omega)$ i $D(\vec{q}, \omega)$ bile su definisane u (2.47), dok $G^+(\vec{q}, \omega)$ i $D^+(\vec{q}, \omega)$ su definisane kao

$$G_{\mu}^+(\vec{q}, \omega) = \langle\langle B_{\mu}^+(\vec{q}) / B_{\mu}(\vec{q}) \rangle\rangle, D_{\mu}^+(\vec{q}, \omega) = \langle\langle B_{\mu}(-\vec{q}) / B_{\mu}(\vec{q}) \rangle\rangle . \quad (2.63)$$

Komparirajući (2.56) sa (2.62) možemo odrediti tenzor $\chi_{(\vec{q}, \omega)}$ ili $\epsilon_{(\vec{q}, \omega)}$. Analiza izraza (2.62) za sve vrijednosti ω i \vec{q} je težak zadatak, zato ćemo uvesti neke dodatne pretpostavke koje se praktično dogadjaju. Diskutovati ćemo područje eksiton-foton rezonance, tj. $\omega \approx \omega_x$ koje bi se moglo realizirati pomoću monohromatskih laserskih zraka. Zatim, biće razmatran samo kristal sa dvije identične molekule, po elementarnoj ćeliji (antracen, pentacen, naftalin itd.).

Sledeći korak je bio prezentiran u prvom dijelu ove analize tj. odredit ćemo Greenove funkcije $G_{\mu}^+(\vec{q}, \omega)$ i $D_{\mu}^+(\vec{q}, \omega)$ i pokazati osobine $G_{\mu}^+(\vec{k}, \omega) = G_{\mu}(\vec{k}, -\omega)$, $D_{\mu}^+(\vec{k}, \omega) = D_{\mu}(\vec{k}, \omega)$ koje nam pomažu da pojednostavimo izraz (2.62). U području rezonance ($\omega \approx \omega_x$), $G_{\mu}(\vec{q}, \omega) \gg G_{\mu}(-\vec{q}, -\omega)$ tako da je konačni rezultat

$$\langle \vec{P}(\vec{q}, \omega) \rangle = -\frac{1}{i} \sum_{\mu=1}^2 \vec{d}_{\mu} L_{\mu} G_{\mu}(\vec{q}, \omega) \quad (2.64)$$

gdje je

$$G_{\mu}(\vec{k}, \omega) = \frac{i}{2\pi} \frac{\bar{n}_{\mu}(\vec{k}) + 1}{\omega - \omega_x - \epsilon_{\mu}(\vec{k}) + i\eta} - \frac{i}{2\pi} \frac{\bar{n}_{\mu}(\vec{k})}{\omega - \omega_x + \epsilon_{\mu}(\vec{k}) + i\eta} \quad (2.65)$$

$$\bar{n}_{\mu}(\vec{k}) = \frac{1}{2} \frac{\tilde{\omega}_{\mu}(\vec{k}) - \epsilon_{\mu}(\vec{k})}{\epsilon_{\mu}(\vec{k})} ; \quad (T=0 K) . \quad (2.66)$$

Nas zanima samo imaginarni dio tensora susceptibilnosti jer je proporcionalan koeficijentu apsorpcije kristala. Razmatramo dva slučaja i to:

a) jedna molekula u elementarnoj čeliji ($\mu = 1$; $\omega_\alpha = \varepsilon_f - \varepsilon_0$)

$$J_m \left\{ X_{ij}(\vec{k}, \omega) \right\} = \frac{c \alpha d_i d_j}{\varepsilon_0 V_0 \omega} \left\{ [\bar{n}(\vec{k}) + 1] \delta(\omega - \omega_\alpha - \varepsilon(\vec{k})) - \bar{n}(\vec{k}) \delta(\omega - \omega_\alpha + \varepsilon(\vec{k})) \right\} \quad (2.67)$$

b) dvije molekule u elementarnoj čeliji

$$\begin{aligned} J_m \left\{ X_{ij}(\vec{k}, \omega) \right\} = & \frac{\omega_\alpha}{\varepsilon_0 V_0 \omega} \left\{ (d_{1j} + d_{2j}) \left[(d_{1i} + d_{2i}) / (\bar{n}_1(\vec{k}) + 1) \delta(\omega - \omega_\alpha - \varepsilon_1(\vec{k})) - \right. \right. \\ & - \bar{n}_1(\vec{k}) \delta(\omega - \omega_\alpha + \varepsilon_1(\vec{k})) + (d_{1i} + d_{2i}) / (\bar{n}_2(\vec{k}) + 1) \delta(\omega - \omega_\alpha - \varepsilon_2(\vec{k})) - \\ & \left. \left. - \bar{n}_2(\vec{k}) \delta(\omega - \omega_\alpha + \varepsilon_2(\vec{k})) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (2.68)$$

Vidimo da u oba stanja se dogadja apsorpcija (tj. kreacija eksitona) na energiji

$$\omega_1 = \omega_\alpha + \varepsilon_{\mu}(\vec{k}). \quad (2.69)$$

Faktor $\bar{n}_\mu(\vec{k}) + 1$ u jednačinama (2.67) i (2.68) ukazuje da postoje spontani i stimulisani efekti.

Stimulisana emisija (tj. anihilacija eksitona) se događa na energiji

$$\omega_2 = \omega_\alpha - \varepsilon_{\mu}(\vec{k}). \quad (2.70)$$

Rezultati u ovom dijelu ukazuju da bi indirektni dokazi mogli biti zasnovani na komparaciji emisionog i apsorpcionog spektra molekularnih kristala.

Iz izraza (2.69) i (2.70) sledi da se apsorpcija događa na frekvenciji $\omega_1 = \omega_\alpha + \varepsilon_{\mu}(\vec{k})$, dok se stimulisana emisija događa na frekvenciji $\omega_2 = \omega_\alpha - \varepsilon_{\mu}(\vec{k})$.

Ti rezultati mogli bi se objasniti na sledeći način: kada foton interagira sa eksitonskom kapljom impulsa $\vec{k}_0 = 0$ i energije

$E_0 \sim 2\omega_x$ tada se kreiraju dva eksitona sa energijama ω_1 (renormalizovan preko interakcije sa fononima) i ω_2 koji se raspada uz emitovanje fotona energije ω_2 (stimulisana emisija). Zakoni konzervacije za ove procese su:

$$E_0 = \omega_1 + \omega_2 ; \vec{k}_0 = 0 = \vec{k} + (-\vec{k}) ; E_\mu(\vec{k}) = E_\mu(-\vec{k})$$

Vidimo da detektovanje razlike položaja izmedju apsorpcione i emisione linije $2E_\mu(\vec{k})$ može biti eksperimentalna zapreka ove teorije. Nesreća je što nam eksperimentalne prilike nisu naklonjene. U fononskom području spektra $|\vec{k}| \approx 10^7 \div 10^8 \text{ m}^{-1}$ i sa brzinom zvuka reda $c_\mu \approx 10^3 \text{ ms}^{-1}$ dobijamo da je $2E_\mu(\vec{k}) \approx 10^{-5} \text{ eV}$, koja je istog reda veličine kao i rezolucija sadašnjih optičkih instrumenata. Vidimo da je teško otkriti stimulisani emisiju za vrijeme postojanja kondenzovane faze.

Analogno ovom razmatranju u radu /78/ posmatrali smo molekularni kristal sa jednom molekulom u elementarnoj ćeliji koja ima 1 diskretnih energetskih nivoa (multinivoska šema): $\Delta E_f = E_f - E_0$ ($f = 1, 2, \dots, l$) gdje je E_0 energija osnovnog stanja i E_f je energija f-tog nivoa. Isto tako je analizirana mogućnost realne egzistencije eksitonske kaplje. Na osnovu /45, 61/ sledi da formiranje tih stanja je moguće pod sledećim uslovima

- a) eksiton-eksiton interakcija mora biti atraktivna
- b) eksiton-eksiton interakcija mora biti veća od širine odgovarajuće eksitonske zone.

To je moguće za vrlo uske eksitonske zone gdje je širina zone reda 10^{-21} J ili manja. Uslov a) je zadovoljen ako je energija fonona $\omega_{\vec{k}\vec{q}}$ veća od Bethe cijepanja eksitonske zone $\beta_{\mu\nu} = E_\mu(\vec{k}) - E_\nu(\vec{q})$. Ako energiju fonona odredimo iz Debyeove temperature ($K_B T_D \sim 10^{-21} \text{ J}$ za molekularne kristale) i $\beta_{\mu\nu} \leq 10^{-22} \text{ J}$ (za tripletne eksitone /17/),

vidimo da je taj uslov ispunjen. Eksiton-eksiton interakcija
 $|W| \sim (\Delta\mathcal{E}_f)^2 / 2M\nu^2 \sim 10^{-20}$ J $\approx 10^{-20}$ J, tako da je i uslov b) takodje zadovoljen. Sve ostale analize su izvršene u analogiji sa prethodnim razmatranjem.

3. DIELEKTRIČNE OSOBINE KRISTALA U PRISUSTVU FONONA

Apsorpcione i refrakcione osobine molekularnih kristala teorijski se analiziraju pomoću tenzora dielektrične konstante. Ovaj tensor, koji predstavlja makroskopsku karakteristiku kristala, može se izraziti preko eksitonskih ili polaritonskih GF u koje su uključene mikrofizičke osobine kristala. Procedura kojom se povezuju pomenute veličine predložili su prvi put Djalošinski i Pitajevski /39/, a detalje te procedure smo izložili u (I. 3). Na osnovu navedenog, jasno je da se korektan tretman dielektričnih osobina kristala svodi na korektno nalaženje eksitonske GF sistema u koju su uključeni svi mehanizmi relevantni za apsorpciju i refrakciju elektromagnetskih talasa u kristalu. U (I.4.) je pokazano da mehanizam eksiton-eksiton interakcije igra značajnu ulogu u procesima apsorpcije i refrakcije elektromagnetskih talasa u kristalu i da je njegov značaj za ove procese u svakom slučaju uporediv sa odgovarajućim značajem mehanizma eksiton-fonon interakcije koji je do danas smatrana kao jedini relevantni mehanizam koji definiše apsorpciona svojstva kristala.

Polazeći od činjenice da eksiton-fonon i eksiton-eksiton interakcija igraju ravnopravnu ulogu u definisanju dielektričnih osobina kristala, ovdje ćemo izvršiti analizu pomenutih osobina uključujući u račun kako efekte eksiton-eksiton interakcije tako i efekte eksiton-fonon interakcije.

Radi uprošćavanja računa, hamiltonijan eksitonskog sistema biće uzet u krajnje idealizovanoj formi, tj. prepostavice se dvonivoska šema molekulskih pobudjenja u kristalu sa prostom kubnom rešetkom. Efekti neodržanja se ne uzimaju u obzir. S obzirom na ovakva uprošćavanja na samom startu, očigledno je da od

rezultata koji se dobiju ne treba očekivati više no što je to kvalitativan opis dielektričnih osobina kristala. Samo zadovoljavajući kvalitativni opis u uprošćenoj šemi mogao bi da opravda veoma glomazne račune koji bi eventualno bili izvedeni za neku od konkretnih struktura koje se pojavljuju u kristalooptičkim istraživanjima.

Hamiltonijan dvonivoske šeme za prostu kubnu strukturu može se napisati u obliku (I 2.1)

$$H_e = \Delta \sum_{\vec{n}} P_{\vec{n}}^{\dagger} P_{\vec{n}} + \sum_{\vec{n}\vec{m}} X_{\vec{n}\vec{m}} P_{\vec{n}}^{\dagger} P_{\vec{m}} + \sum_{\vec{n}\vec{m}} Y_{\vec{n}\vec{m}} P_{\vec{n}}^{\dagger} P_{\vec{n}} P_{\vec{m}}^{\dagger} P_{\vec{m}} \quad (3.1)$$

$$X_{\vec{m}\vec{n}} = X_{\vec{n}\vec{m}} ; X_{\vec{n}\vec{n}} = 0 ; Y_{\vec{m}\vec{n}} = Y_{\vec{n}\vec{m}} ; Y_{\vec{n}\vec{n}} = 0$$

Ostale detalje u vezi ovog hamiltonijana smo dali u (I 1.10). Hamiltonijan eksiton-fonon interakcije možemo definisati koristeći ideju lokalne deformacije elektromagnetskog polja u kristalu koju smo dali u prvom paragrafu ove glave.

U aproksimaciji linearnej po pomjerajima, ukazana procedura nas dovodi do sledećeg hamiltonijana eksiton-fonon interakcije:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{ep} &= \sum_{\vec{n}\vec{m}} \hat{\Lambda}_{\vec{n}\vec{m}} P_{\vec{n}}^{\dagger} P_{\vec{m}} + \sum_{\vec{n}\vec{m}} \hat{\Phi}_{\vec{n}\vec{m}} P_{\vec{n}}^{\dagger} P_{\vec{n}} P_{\vec{m}}^{\dagger} P_{\vec{m}} \\ \hat{\Lambda}_{\vec{n}\vec{m}} &= i N^{-3/2} \sum_{\vec{k}, \vec{q}} \left(\frac{\hbar}{2M\omega_{\vec{q}}} \right)^{1/2} \vec{k} \cdot \vec{l}_{\vec{q}} W_{\vec{k}} (C_{\vec{q}} + C_{-\vec{q}}^*) e^{i\vec{k}(\vec{n}-\vec{m})} (e^{i\vec{q}\vec{n}} - e^{i\vec{q}\vec{m}}) \\ \hat{\Phi}_{\vec{n}\vec{m}} &= i N^{-3/2} \sum_{\vec{k}, \vec{q}} \left(-\frac{\hbar}{2M\omega_{\vec{q}}} \right)^{1/2} \vec{k} \cdot \vec{l}_{\vec{q}} Y_{\vec{k}} (C_{\vec{q}} + C_{-\vec{q}}^*) e^{i\vec{k}(\vec{n}-\vec{m})} (e^{i\vec{q}\vec{n}} - e^{i\vec{q}\vec{m}}) \\ \hat{\Lambda}_{\vec{m}\vec{n}} &= \hat{\Lambda}_{\vec{n}\vec{m}} ; \hat{\Lambda}_{\vec{n}\vec{n}} = 0 ; \hat{\Phi}_{\vec{m}\vec{n}} = \hat{\Phi}_{\vec{n}\vec{m}} ; \hat{\Phi}_{\vec{n}\vec{n}} = 0 \quad (3.2) \\ \hat{\Lambda}_{\vec{m}\vec{n}}^+ &= \hat{\Lambda}_{\vec{n}\vec{m}} ; \hat{\Phi}_{\vec{m}\vec{n}}^+ = \hat{\Phi}_{\vec{n}\vec{m}} ; \omega_{\vec{q}} = v_{\vec{q}} \\ W_{\vec{k}} &= \Delta + X_{\vec{k}} ; X_{\vec{k}} = \sum_{\vec{e}} X_{\vec{e}} e^{-i\vec{k}\vec{e}} ; Y_{\vec{k}} = \sum_{\vec{e}} Y_{\vec{e}} e^{-i\vec{k}\vec{e}} ; \vec{e} \cdot \vec{n} - \vec{m}. \end{aligned}$$

U izrazima (3.2) N je broj molekula u kristalu, M je masa molekula, $\omega_{\vec{\xi}}$ i $l_{\vec{\xi}}$ su respektivno, frekvencija i polarizacioni vektor longitudinalne fononske grane, operatori $C_{\vec{\xi}}^{\dagger}$ i $C_{\vec{\xi}}$ kreiraju, odnosno anihiliraju longitudinalni fonon sa kvaziimpulsom $\vec{\xi}$, v je brzina longitudinalnih zvučnih talasa u kristalu i $\vec{\xi} = |\vec{\xi}|$.

Hamiltonijan interakcije (3.2) nije napisan u uobičajenoj formi, pošto u njemu eksitonski operatori djeluju u konfiguracionom prostoru, a fononski u impulsnom. Uobičajeno je da se u (3.2) sve veličine prevedu u impulsni prostor. Ovo odstupanje od uobičajene forme nije učinjeno slučajno. Radi se o tome da Fourier-likovi Pauli operatora (I.1.8) ne zadovoljavaju komutacione relacije (I.1.9) iz konfiguracionog prostora, pa se relacije (I.1.9) prilikom formiranja jednačina kretanja ne bi mogle koristiti ukoliko bi (3.2) u potpunosti bilo prevedeno u impulsni prostor.

Hamiltonijan fononskog podsistema, u kome je uzeta u obzir samo longitudinalna grana fonona ima oblik:

$$\hat{H}_p = \sum_{\vec{k}} \hbar \omega_{\vec{k}} C_{\vec{k}}^{\dagger} C_{\vec{k}} \quad (3.3)$$

i on predstavlja poslednji neophodni element za formulisanje totalnog hamiltonijana sistema koji sadrži optička i mehanička pobudjenja, kao i njegovu interakciju.

Ovaj totalni hamiltonijan je suma do sada navedenih hamiltonijana i dat je sa:

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_p + \hat{H}_{ep}. \quad (3.4)$$

Pošto je formulisan hamiltonijan sistema, dalja analiza zahtjeva nalaženje eksitonske GF (I 2.2)

$$\Gamma_{\vec{n}-\vec{m}}(t) = \langle\langle P_{\vec{n}}(t) | P_{\vec{m}}^{\dagger}(0) \rangle\rangle \quad (3.5)$$

ili, preciznije, njenog Fourier-lika:

$$\tilde{f}_{\vec{k}}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \sum_{\vec{\ell} \neq \vec{r}} \int_0^{\infty} dt \tilde{f}_{\vec{\ell}\vec{w}} e^{i\vec{k}\vec{\ell} + i\omega t} ; \quad \vec{\ell} = \vec{n} - \vec{m} \quad (3.6)$$

Funkciju (3.5) potražićemo koristeći standardni formalizam dvo-vremenskih temperaturskih GF, koji je u radu do sada korišten /13/. Na osnovu ovoga formalizma, jednačina za određivanje funkcije (3.5) ima oblik:

$$i\hbar \frac{d}{dt} f_{\vec{n}-\vec{m}}(t) = i\hbar \delta(t) \delta_{\vec{n}\vec{m}} (1 - 2 \langle P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{n}}^- \rangle) + \langle [P_{\vec{n}}, \hat{H}]_t / P_{\vec{m}(0)}^+ \rangle. \quad (3.7)$$

GF na desnoj strani jednačine (3.7) sadrži polaznu funkciju i slijedeće više GF

$$\begin{aligned} & \langle \langle P_{\vec{a}}^+(t) P_{\vec{b}}^-(t) P_{\vec{c}}^-(t) | P_{\vec{d}}^+(0) \rangle \rangle; \langle \langle P_{\vec{a}}^-(t) C_{\vec{g}}^-(t) | P_{\vec{b}}^+(0) \rangle \rangle; \langle \langle P_{\vec{a}}^-(t) C_{-\vec{g}}^-(t) | P_{\vec{b}}^+(0) \rangle \rangle \\ & \langle \langle P_{\vec{a}}^+(t) P_{\vec{a}}^-(t) P_{\vec{b}}^-(t) C_{\vec{g}}^-(t) | P_{\vec{b}}^+(0) \rangle \rangle; \langle \langle P_{\vec{a}}^+(t) P_{\vec{a}}^-(t) P_{\vec{b}}^-(t) C_{-\vec{g}}^-(t) | P_{\vec{b}}^+(0) \rangle \rangle \end{aligned} \quad (3.8)$$

gdje su a, b, c i d indeksi čvorova, a q označava impuls.

U funkcijama tipa $\langle \langle \vec{P} \vec{P} \vec{P} | \vec{P} \vec{P} \rangle \rangle$ se izvrši prelaz od Pauli operatora P i P^+ na Bose operatore B i B^+ po formulama uzetim u aproksimaciji (I 2.4).

Prilikom dekuplovanja bozonskih GF dobijenih na ovaj način striktno se primenjuje Wickova teorema za Bose operatore, ali se zanemaruju doprinosi proporcionalni koncentraciji eksitona, tako da je rezultat dekuplovanja slijedeći:

$$\begin{aligned} & \langle \langle P_{\vec{a}}^+(t) P_{\vec{b}}^-(t) P_{\vec{c}}^-(t) | P_{\vec{d}}^+(0) \rangle \rangle \approx - \langle \langle B_{\vec{a}}^+(t) B_{\vec{b}}^-(t) B_{\vec{c}}^-(t) | B_{\vec{d}}^+(0) B_{\vec{d}}^-(0) B_{\vec{d}}^+(0) \rangle \rangle \approx \\ & \approx 2 D_{\vec{a}-\vec{d}}(t) G_{\vec{b}-\vec{d}}(t) G_{\vec{c}-\vec{d}}(t); D_{\vec{a}-\vec{b}}(t) = \langle \langle B_{\vec{a}}^+(t) | B_{\vec{b}}^-(0) \rangle \rangle, \\ & G_{\vec{a}-\vec{b}}(t) = \langle \langle B_{\vec{a}}^-(t) | B_{\vec{b}}^+(0) \rangle \rangle. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Za ostale funkcije iz (3.8) se u skladu sa procedurom iz /13/ ispisuju slijedeće jednačine:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \langle\langle P_{\vec{\alpha}}(t) C_{\vec{q}}(t) | P_{\vec{b}}^t(0) \rangle\rangle &= \langle\langle [P_{\vec{\alpha}} C_{\vec{q}}, \hat{H}]_t | P_{\vec{b}}^t(0) \rangle\rangle \\ i\hbar \frac{d}{dt} \langle\langle P_{\vec{\alpha}}(t) C_{-\vec{q}}^t(t) | P_{\vec{b}}^t(0) \rangle\rangle &= \langle\langle [P_{\vec{\alpha}} C_{-\vec{q}}^t, \hat{H}]_t | P_{\vec{b}}^t(0) \rangle\rangle \\ i\hbar \frac{d}{dt} \langle\langle P_{\vec{\alpha}}^t(t) P_{\vec{\alpha}}(t) P_{\vec{b}}^t(t) C_{\vec{q}}(t) | P_{\vec{b}}^t(0) \rangle\rangle &= \langle\langle [P_{\vec{\alpha}}^t P_{\vec{\alpha}} P_{\vec{b}} C_{\vec{q}}, \hat{H}]_t | P_{\vec{b}}^t(0) \rangle\rangle \end{aligned} \quad (3.10)$$

Lanac jednačina za funkciju Γ se zatvara na taj način što se u jednačinama (3.10) zanemare doprinosi proporcionalni produkta $C_{\vec{q}}$, $C_{-\vec{q}}$ i $C_{-\vec{q}}^t$, $C_{\vec{q}}^t$, takodje i sve GF koje u sebi sadrže više od četiri Pauli operatora. Poslije Fourier-transformacija tipa:

$$F_{\vec{n}-\vec{m}}(t) = N^{-1} \sum_{\vec{k}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega F_{\vec{k}}(\omega) e^{i\vec{k}(\vec{n}-\vec{m}) - i\omega t}; \quad P_{\vec{n}} = N^{-1} \sum_{\vec{k}} P_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{n}} \quad (3.11)$$

u (3.9) i (3.10), dobijeni rezultati se zamjene u jednačinu (3.7), koja je prethodno takodje transformirana pomoću (3.11). Na taj način se dolazi do konačnog izraza za eksitonsku GF $F_{\vec{k}}(\omega)$ i taj izraz je sljedeći:

$$F_{\vec{k}}(\omega) = \frac{i}{2\pi} \frac{1 + Q_1(\vec{k}, \omega) + Q_2(\vec{k}, \omega)}{\omega - Q(\vec{k}, \omega)} \quad (3.12)$$

Analitička struktura funkcija Q , Q_1 i Q_2 je veoma složena:

$$Q(\vec{k}, \omega) = \lambda_{\vec{k}} + N^{-1} \sum_{\vec{q}} a_1^2(\vec{k}, \vec{q}) \left[\frac{1+n_{\vec{q}}}{\omega - \lambda_{\vec{k}-\vec{q}} - \omega_{\vec{q}}} + \frac{n_{\vec{q}}}{\omega - \lambda_{\vec{k}-\vec{q}} + \omega_{\vec{q}}} \right]$$

$$\lambda_{\vec{k}} = Q_{\Delta} + Q_X(\vec{k}); Q_{\Delta} = \hbar^{-1} \Delta; Q_X(\vec{k}) = \hbar^{-1} X_{\vec{k}}; n_{\vec{q}} = (e^{\frac{\hbar v_{\vec{q}}}{\theta}} - 1)^{-1}$$

$$\Theta = k_B T; a_1(\vec{k}, \vec{q}) = \left(\frac{\hbar}{2M\omega_{\vec{q}}} \right)^{1/2} [k \vec{l}_{\vec{q}} \lambda_{\vec{k}} - (\vec{k} - \vec{q}) \vec{l}_{\vec{q}} \lambda_{\vec{k}-\vec{q}}]$$
(3.13)

$$Q_1(\vec{k}, \omega) = \frac{8\pi}{iN^2} \sum_{\vec{q}_1, \vec{q}_2} \left[a_2(\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2) \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega_1 d\omega_2 G_{\vec{q}_1}(\omega_1) G_{\vec{q}_2}(\omega_2) G_{\vec{q}_3}(\omega_3) + \right.$$

$$\left. + a_3(\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \omega) \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega_1 d\omega_2 G_{\vec{q}_1}(\omega_1) G_{\vec{q}_2}(\omega_2) G_{\vec{q}_3}(\omega_3) \right]$$

$$a_2(\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2) = Q_X(\vec{k} + \vec{q}_1 - \vec{q}_2) - Q_Y(\vec{q}_1 - \vec{q}_2); \vec{q}_3 = \vec{k} + \vec{q}_1 - \vec{q}_2; \omega_3 = \omega + \omega_1 - \omega_2$$

$$a_3(\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \omega) = \frac{1}{4} a_1(\vec{k}, \vec{q}_1) a_1(\vec{q}_2, \vec{q}_1) \left(\frac{1}{\omega - \lambda_{\vec{k}-\vec{q}_1} - \omega_{\vec{q}_2}} - \frac{1}{\omega - \lambda_{\vec{k}-\vec{q}_1} + \omega_{\vec{q}_2}} \right)$$

$$Q_2(\vec{k}, \omega) = - \frac{8\pi}{iN^3} \sum_{\vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3} \left[a_4(\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3, \omega) + a_5(\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3, \omega) \right] \cdot$$

$$\cdot \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega_1 d\omega_2 G_{\vec{q}_1}(\omega_1) G_{\vec{q}_2}(\omega_2) G_{\vec{q}_3}(\omega_3).$$
(3.14)

$$a_4(\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3) = b_1(\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3) \left[\frac{b_3(\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3)}{\omega - b_2(\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3) - \omega_{\vec{q}_1}} + \right.$$

$$\left. + \frac{b_4(\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3)}{\omega - b_2(\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3) + \omega_{\vec{q}_1}} \right].$$

$$b_1(\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3) = - \left(\frac{\hbar}{2M\omega_{\vec{q}_1}} \right)^{1/2} [(\vec{k} - \vec{q}_1 + \vec{q}_2 - \vec{q}_3) \vec{l}_{\vec{q}_1} \lambda_{\vec{k} - \vec{q}_1 + \vec{q}_2 - \vec{q}_3} -$$

$$-(\vec{k} + \vec{q}_2 - \vec{q}_3) \vec{l}_{\vec{q}_1} \lambda_{\vec{k} + \vec{q}_2 - \vec{q}_3} - (\vec{q}_3 - \vec{q}_2) \vec{l}_{\vec{q}_1} Q_Y(\vec{q}_3 - \vec{q}_2) + (\vec{q}_3 - \vec{q}_2 + \vec{q}_1) \vec{l}_{\vec{q}_1} Q_Y(\vec{q}_3 - \vec{q}_2 + \vec{q}_1)].$$

$$Q_Y(\vec{k}) = \hbar^{-1} Y_{\vec{k}}; b_2(\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3) = \lambda_{\vec{q}_2} - Q_X(\vec{k} - \vec{q}_1 + \vec{q}_2 - \vec{q}_3) - Q_X(\vec{q}_3).$$

$$b_3(\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3) = \left(\frac{\hbar}{2M\omega_{\vec{q}_1}} \right)^{1/2} \left\{ [(\vec{k} + \vec{q}_2 - \vec{q}_3) \vec{l}_{\vec{q}_1} \lambda_{\vec{k} + \vec{q}_2 - \vec{q}_3} - (\vec{k} - \vec{q}_1 + \vec{q}_2 - \vec{q}_3) \vec{l}_{\vec{q}_1} \times \right.$$

$$\times \lambda_{\vec{k} - \vec{q}_1 + \vec{q}_2 - \vec{q}_3} + (\vec{k} + \vec{q}_2 - \vec{q}_3) \vec{l}_{\vec{q}_1} Q_Y(\vec{k} + \vec{q}_2 - \vec{q}_3) - (\vec{k} - \vec{q}_1 + \vec{q}_2 - \vec{q}_3) \vec{l}_{\vec{q}_1} Q_Y(\vec{k} - \vec{q}_1 + \vec{q}_2 - \vec{q}_3)] \times$$

$$\times (1 + n_{\vec{Q}_1}) + \frac{1}{2} [\vec{Q}_2 \vec{l}_{\vec{Q}_1} \lambda_{\vec{Q}_2} - (\vec{Q}_2 + \vec{Q}_1) \vec{l}_{\vec{Q}_1} \lambda_{\vec{Q}_2 + \vec{Q}_1}] n_{\vec{Q}_1} \Big\}$$

$$b_4(\vec{k}, \vec{Q}_1, \vec{Q}_2, \vec{Q}_3) = \left(\frac{\hbar}{2M\omega_{\vec{Q}_1}} \right)^{1/2} \left\{ [(\vec{k} + \vec{Q}_2 - \vec{Q}_3) \vec{l}_{\vec{Q}_1} \lambda_{\vec{k} + \vec{Q}_2 - \vec{Q}_3} - (\vec{k} - \vec{Q}_1 + \vec{Q}_2 - \vec{Q}_3) \cdot \vec{l}_{\vec{Q}_1} \times \right.$$

$$\times \lambda_{\vec{k} - \vec{Q}_1 + \vec{Q}_2 - \vec{Q}_3} + (\vec{k} + \vec{Q}_2 - \vec{Q}_3) \vec{l}_{\vec{Q}_1} S_Y(\vec{k} + \vec{Q}_2 - \vec{Q}_3) - (\vec{k} - \vec{Q}_1 + \vec{Q}_2 - \vec{Q}_3) \vec{l}_{\vec{Q}_1} \times$$

$$\times S_Y(\vec{k} - \vec{Q}_1 + \vec{Q}_2 - \vec{Q}_3)] n_{\vec{Q}_1} + \frac{1}{2} [\vec{Q}_2 \vec{l}_{\vec{Q}_1} \lambda_{\vec{Q}_2} - (\vec{Q}_2 + \vec{Q}_1) \vec{l}_{\vec{Q}_1} \lambda_{\vec{Q}_2 + \vec{Q}_1}] (1 + n_{\vec{Q}_1}) \Big\}$$

$$a_5(\vec{k}, \vec{Q}_1, \vec{Q}_2, \vec{Q}_3, \omega) = -\frac{1}{2} \left[\frac{b_5(\vec{k}, \vec{Q}_1, \vec{Q}_2, \vec{Q}_3, \omega)}{\omega - \lambda_{\vec{k} - \vec{Q}_1} - \omega_{\vec{Q}_1}} + \frac{b_6(\vec{k}, \vec{Q}_1, \vec{Q}_2, \vec{Q}_3, \omega)}{\omega - \lambda_{\vec{k} - \vec{Q}_1} + \omega_{\vec{Q}_1}} \right] a_1(\vec{k}, \vec{Q}_1)$$

$$b_5(\vec{k}, \vec{Q}_1, \vec{Q}_2, \vec{Q}_3, \omega) = b_7(\vec{k}, \vec{Q}_1, \vec{Q}_2, \vec{Q}_3) (1 + n_{\vec{Q}_1}) - 2b_3(\vec{k}, \vec{Q}_1, \vec{Q}_2, \vec{Q}_3) \times$$

$$\times \frac{a_1(\vec{k} - \vec{Q}_1, \vec{Q}_2, \vec{Q}_3)}{\omega - b_2(\vec{k}, \vec{Q}_1, \vec{Q}_2, \vec{Q}_3) - \omega_{\vec{Q}_1}}.$$

$$b_6(\vec{k}, \vec{Q}_1, \vec{Q}_2, \vec{Q}_3, \omega) = b_7(\vec{k}, \vec{Q}_1, \vec{Q}_2, \vec{Q}_3) n_{\vec{Q}_1} - 2b_4(\vec{k}, \vec{Q}_1, \vec{Q}_2, \vec{Q}_3) \times$$

$$\times \frac{a_2(\vec{k} - \vec{Q}_1, \vec{Q}_2, \vec{Q}_3)}{\omega - b_2(\vec{k}, \vec{Q}_1, \vec{Q}_2, \vec{Q}_3) + \omega_{\vec{Q}_1}}$$

$$b_7(\vec{k}, \vec{Q}_1, \vec{Q}_2, \vec{Q}_3) = \left(\frac{\hbar}{2M\omega_{\vec{Q}_1}} \right)^{1/2} [(\vec{k} - \vec{Q}_1 + \vec{Q}_2 - \vec{Q}_3) \vec{l}_{\vec{Q}_1} \lambda_{\vec{k} - \vec{Q}_1 + \vec{Q}_2 - \vec{Q}_3} - (\vec{k} + \vec{Q}_2 - \vec{Q}_3) \times$$

$$\times \vec{l}_{\vec{Q}_1} \lambda_{\vec{k} + \vec{Q}_2 - \vec{Q}_3} + (\vec{Q}_3 - \vec{Q}_2) \vec{l}_{\vec{Q}_1} S_Y(\vec{Q}_3 - \vec{Q}_2) - (\vec{Q}_3 - \vec{Q}_2 - \vec{Q}_1) \vec{l}_{\vec{Q}_1} S_Y(\vec{Q}_3 - \vec{Q}_2 - \vec{Q}_1)].$$

Mada je navedeni analitički izraz za funkciju Γ veoma složen, ipak je moguće da se na osnovu njega izvrše izvjesne procjene uloge eksiton-fonon i eksiton-eksiton interakcije u sistemu. Eksiton-fonon interakcija vrši pomjeranje eksitonskih nivoa (član proporcionalan a_1^2 u izrazu za Q) i ovo pomjeranje je nezavisno od efekata eksiton-eksiton interakcije. Eksiton-eksiton interakcija, nezavisno od prisustva eksiton-fonon interakcije, mijenja korelator funkcije Γ (član proporcionalan a_2 u izrazu za Q_1) i može da dovede do logaritamskih singulariteta. Sve ostale popravke funkcije Γ , koje su proporcionalne a_3, a_4 i a_5 , rezultat su kombinovanog dejstva obe pomenute interakcije i, kao što se vidi, ulaze u korelator funkcije. Zbog imenilaca zavisnih od ω ove popravke mogu da dovedu do dopunskih singulariteta u funkciji Γ , koji su zbog sumiranja po kvaziimpulsima najvjerojatnije logaritamskog tipa.

Poznavanje funkcije Γ , kao što je naprijed rečeno, dovoljno je da se procijene refrakcione i apsorpcione osobine molekularnog kristala, jer je sa njom direktno povezan tenzor dielektrične konstante kristala. Procedura povezivanja tenzora dielektrične konstante sa eksitonskom GF detaljno je izložena ranije, pa ćemo je ovdje samo skicirati. Osnova procedure zasniva se na činjenici da je fenomenološka vrijednost vektorskog potencijala, dobijena kombinovanjem Maxwellovih jednačina sa materijalnom jednačinom sredine, jednaka srednjoj vrijednosti operatora vektorskog potencijala u kristalu, kada je ovaj perturbovan slabim spoljašnjim strujama. Izjednačavanje pomenutih veličina dovodi do veze izmedju tenzora dielektrične permeabilnosti i retardovane GF elektromagnetskog polja, koja se sastoji od vremenski uredjenih produkata komponenata operato-

ra električnog polja. Pošto se operator električnog polja u kristalu, kao jednočestični operator, izražava preko operatora kreacije i anihilacije eksitona, GF elektromagnetcnog polja se direktno izražava preko sume retardovane i avansovane eksitonske GF. Kombinovanjem relacija: tenzor dielektričnog permobilnosti-GF elektromagnetcnog polja i GF elektromagnetcnog polja-eksitonske GF, dolazi se do tražene veze izmedju tenzora dielektrične konstante i eksitonskih GF, tj. do veze izmedju makro i mikroskopskih karakteristika sredine.

Ovdje ćemo navesti pomenutu vezu u slučaju kada se zanemaruje anizotropija

($\mathcal{E}_{ij}(\vec{k}, \omega) \rightarrow \mathcal{E}(\vec{k}, \omega) \delta_{ij}$; $ij \in x, y$ gdje je $\mathcal{E}_{ij}(\vec{k}, \omega)$ tenzor dielektrične konstante) i prostorna disperzija ($\vec{k} \rightarrow 0$).

Veza ima slijedeći oblik:

$$\frac{1}{\mathcal{E}(\omega)} = 1 + S \frac{2\pi}{i} [\Gamma(\omega) + \Gamma(-\omega)] ; S = \frac{E_0^2 \tilde{T}_0}{8\pi\hbar} , \quad (3.16)$$

gdje je \tilde{T}_0 - zapremina elementarne ćelije kristala i E_0^2 - kvadrat matričnog elementa prijelaza u molekulu pod dejstvom lokalnog električnog polja.

Dalja analiza dielektričnih osobina kristala, zahtijeva čitav niz raznih uprošćavanja u izrazu (3.12) za GF Γ . Ova uprošćavanja se uglavnom svode na zanemarivanje zavisnosti pojedinih funkcija od talasnog vektora, jer sumiranje po talasnim vektorima (3.12) - (3.15) vodi na višestruko singularne integrale, čija teorija ni do danas nije u potpunosti razradjena. Otuda se uzimaju slijedeće aproksimacije:

$$a_1, b_1, -b_7 \approx \left(\frac{\hbar \omega_D}{2M\gamma^2} \right)^{1/2} \mathcal{Q}_D; n_{\vec{q}} \approx n_D = \left(e^{\frac{\hbar \omega_D}{\theta}} - 1 \right)^{-1} \quad (3.17)$$

$$b_3 \approx \left(\frac{\hbar \omega_D}{2M\gamma^2} \right)^{1/2} \mathcal{Q}_D \left(1 + \frac{1}{2} n_D \right); b_4 \approx \frac{1}{2} \left(\frac{\hbar \omega_D}{2M\gamma^2} \right)^{1/2} (n_D - 1)$$

$$\omega - \lambda \mp \omega_{\vec{q}} \approx \omega - b_2 \mp \omega_{\vec{q}} \approx \omega - \mathcal{Q}_D \mp \omega_D; a_2 \approx \mathcal{Q}_{X(0)} - \mathcal{Q}_{Y(0)}.$$

gdje je ω_D - Debyeva frekvencija. Treba naglasiti da su ovdje, pored nekih očeviđnih uprošćavanja, zanemarene sve "neparalelne interakcije", tj. svi članovi koji nisu proporcionalni produktu $\vec{q} \cdot \vec{l}_{\vec{q}}$. Takođe su \mathcal{Q}_X i \mathcal{Q}_Y zanemareni u odnosu na \mathcal{Q}_D , koje je 50 do 100 puta veće. Što se tiče bozonskih GF G , njih bi, strogo govoreći, trebalo zamjeniti vrijednošću funkcije Γ u nultoj aproksimaciji po eksiton-eksiton interakciji. Ova vrijednost se dobija iz (3.12) ako se uzmu $Q_1 = Q_2 = 0$. Umjesto toga, funkcije G su uzete u nultoj aproksimaciji i po eksiton-eksiton i po eksiton-fonon interakciji, tj. u obliku:

$$G = \frac{1}{\omega - \lambda} - i \tilde{\pi} \delta(\omega - \lambda) \quad (3.18)$$

Poslije svih navedenih uprošćavanja Greenove funkcije Γ dielektrična konstanta se, na osnovu relacije (3.16), može napisati u sljedećem obliku:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(\xi) &= \mathcal{E}_R(\xi) + i \mathcal{E}_I(\xi); \quad \xi = \frac{\omega}{\mathcal{Q}_D} \\ \mathcal{E}_R(\xi) &= \frac{1 + \frac{S}{\mathcal{Q}_D} (\beta_\xi + \beta_{-\xi})}{\left[1 + \frac{S}{\mathcal{Q}_D} (\beta_\xi + \beta_{-\xi}) \right]^2 + \left[\frac{S}{\mathcal{Q}_D} (\delta_\xi^\mu + \delta_{-\xi}^\mu) \right]^2} \\ \mathcal{E}_I(\xi) &= \frac{\frac{S}{\mathcal{Q}_D} (\delta_\xi^\mu + \delta_{-\xi}^\mu)}{\left[1 + \frac{S}{\mathcal{Q}_D} (\beta_\xi + \beta_{-\xi}) \right]^2 + \left[\frac{S}{\mathcal{Q}_D} (\delta_\xi^\mu + \delta_{-\xi}^\mu) \right]^2} \end{aligned} \quad (3.19)$$

Funkcije $\beta(\xi)$ i $\gamma(\xi)$ date su sa:

$$\beta_\xi = \frac{\psi_1(\xi) \psi_2(\xi) + \mathcal{L}_6 \psi_3(\xi) (\xi-1)^4}{\psi_2^2(\xi) + \mathcal{L}_4^2 \psi_3^2(\xi) (\xi-1)^6} \quad (3.20)$$

$$\gamma_\xi = \frac{\mathcal{L}_4 \psi_1(\xi) \psi_3(\xi) (\xi-1)^3 - \mathcal{L}_5 \psi_2(\xi) (\xi-1)}{\psi_2^2(\xi) + \mathcal{L}_4^2 \psi_3^2(\xi) (\xi-1)^6}$$

gdje je:

$$\psi_1(\xi) = 1 + \frac{\mathcal{L}_2}{\xi-1} - \mathcal{L}_3 \frac{\mathcal{L}_1 + (\xi-1) f_1(\theta)}{(\xi-1)[(\xi-1)^2 - \mathcal{L}_1^2]} - \frac{\mathcal{L}_7 f_2(\theta)}{(\xi-1)(\xi-1-\mathcal{L}_1)^2} - \frac{\mathcal{L}_7 f_3(\theta)}{(\xi-1)(\xi-1+\mathcal{L}_1)^2}$$

$$\psi_2(\xi) = \xi - 1 - \mathcal{L}_3 \frac{\mathcal{L}_1 + (\xi-1) f_1(\theta)}{(\xi-1)^2 - \mathcal{L}_1^2} ; \quad \psi_3(\xi) = [e^{\frac{\hbar \omega_D}{\theta}(1-\xi)} - 1]^{-1}$$

$$\mathcal{L}_1 = \frac{\omega_D}{\Omega_\Delta} ; \quad \mathcal{L}_2 = \frac{\Omega_{X(0)} - \Omega_{Y(0)}}{\Omega_\Delta} ; \quad \mathcal{L}_3 = \frac{\hbar \omega_D}{2 M v^2} ; \quad \mathcal{L}_4 = \frac{\hbar \Omega_\Delta^4}{4 \pi \rho v^5}$$

$$\mathcal{L}_5 = \frac{3 \pi \Omega_\Delta [\Omega_{X(0)} - \Omega_{Y(0)}]}{32 \Omega_{X(0)}^2} ; \quad (3.21)$$

$$\mathcal{L}_6 = \frac{3 \hbar \Omega_\Delta^5 [\Omega_{X(0)} - \Omega_{Y(0)}]}{128 \pi v^5 \Omega_{X(0)}^2} ;$$

$$\mathcal{L}_7 = \frac{\hbar \omega_D [\Omega_{X(0)} - \Omega_{Y(0)}]}{4 M v^2 \Omega_\Delta} ;$$

$$f_1(\theta) = \operatorname{cth} \frac{\hbar \omega_D}{2 \theta} ; \quad f_2(\theta) = 2 + [e^{\frac{\hbar \omega_D}{\theta}} - 1]^{-1} ; \quad f_3(\theta) = -1 + [e^{\frac{\hbar \omega_D}{\theta}} - 1]^{-1} ;$$

$$f_4(\theta) = \frac{\hbar \Omega_\Delta}{\theta} ,$$

i ρ - gustina kristala.

Na osnovu formula (3.19) - (3.21) mogu se procjeniti refrakcione i apsorpcione osobine kristala, koje su, respektivno, opisane indeksom prelamanja $n(\xi)$ i koeficijentom apsorpcije $\chi(\xi)$. Pošto je

$$n(\xi) + i\chi(\xi) = \epsilon^{1/2}(\xi) \quad (3.22)$$

lako se dolazi do eksplicitnih izraza za n i χ koji su dati sa:

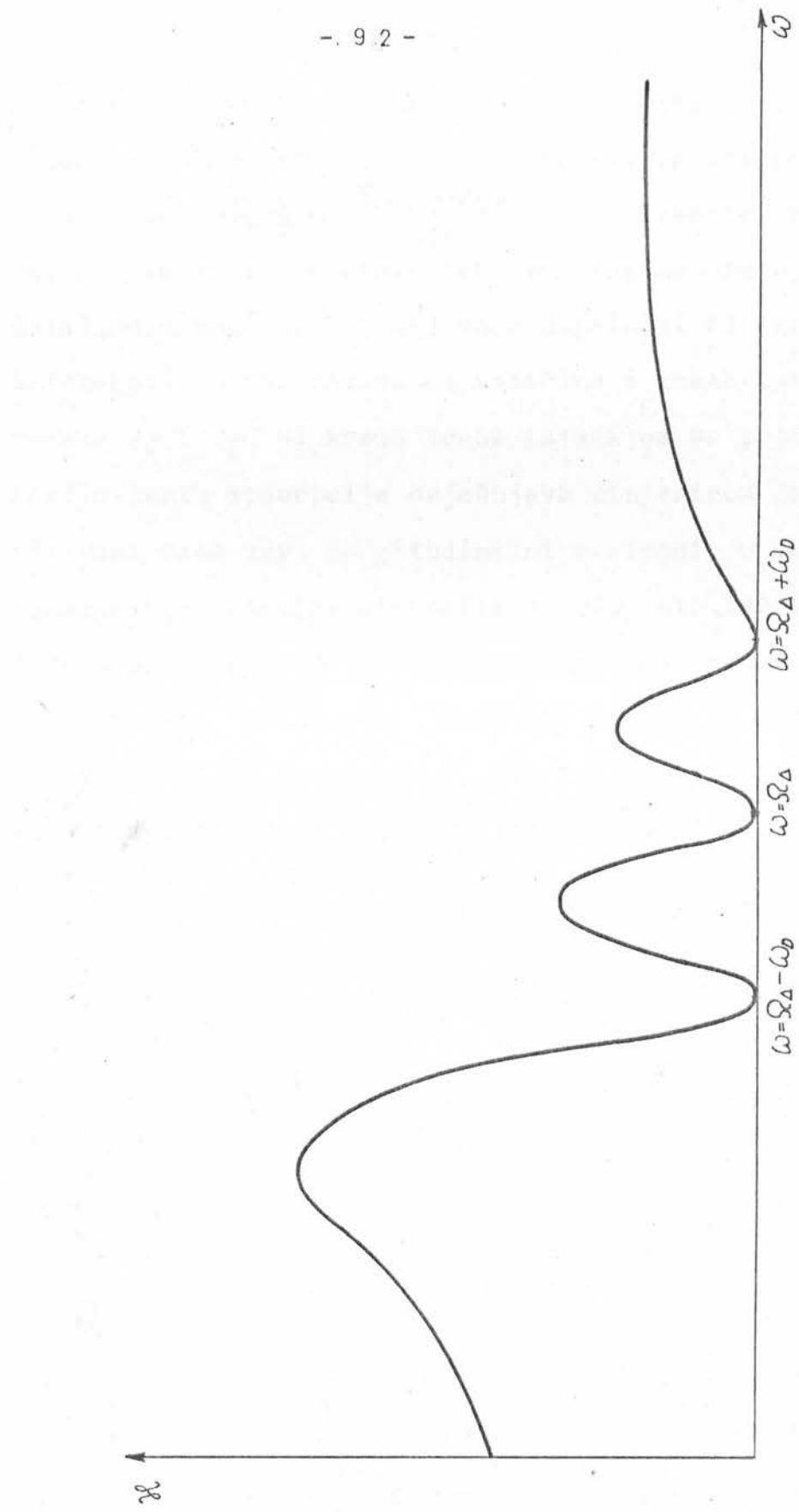
$$n(\xi) = \left\{ \frac{\sqrt{\epsilon_R^2(\xi) + \epsilon_I^2(\xi)} + \epsilon_R(\xi)}{2} \right\}^{1/2} \quad (3.23)$$

$$\chi(\xi) = \left\{ \frac{\sqrt{\epsilon_R^2(\xi) + \epsilon_I^2(\xi)} - \epsilon_R(\xi)}{2} \right\}^{1/2}$$

U daljem ćemo procjeniti ponašanje koeficijenta apsorpcije χ , koristeći se formulama (3.19) - (3.23). Na osnovu ovih formula, funkcija χ je konačna kada frekvencija $\omega \rightarrow 0$ i $\omega \rightarrow \infty$. Ona ima tri nule, i to u tačkama $\omega = \Omega_A$ i $\omega = \Omega_A + \omega_D$ i tri ekstremuma, od kojih dva leže u intervalu $(\Omega_A - \omega_D, \Omega_A + \omega_D)$ a treći u oblasti $\omega < \Omega_A - \omega_D$. Šematski prikaz ponašanja koeficijenta apsorpcije dat je na sl.2.

Rezimirajući dobijene rezultate, možemo zaključiti da u procesima apsorpcije i refrakcije elektromagnetskih talasa u kristalu eksiton-eksiton i eksiton-fonon interakcija igraju ravnopravnu ulogu, pa ih prilikom analiza pomenutih procesa treba obe uzimati u obzir. Eksiton-fonon interakcija dominanta je u frekventnom intervalu $(\Omega_A - \omega_D, \Omega_A + \omega_D)$ dok ponašanje u ostalom dijelu spektra uglavnom definiše eksiton-eksiton interakcija. Pojava dva pika u koeficijentu apsorpcije za je posljedica kombinovanog uticaja obe interakcije. Ako bi se zanemarila eksiton-fonon interakcija iščezao bi uski pik izmedju $\Omega_A - \omega_D$ i Ω_A . Ako bi se pak zanemarila eksiton-

- 92 -



S1.2.

eksiton interakcija, onda bi uski pik ostao, ali bi zato u oblasti $\omega < \omega_{\Delta} - \omega_0$ koeficijent apsorpcije praktično bio ravan nuli, zbog $\frac{\hbar \omega_0}{2M\nu^2} \ll \frac{\mathcal{Q}_x(0) - \mathcal{Q}_Y(0)}{\mathcal{Q}_{\Delta}}$. Takodje treba istaći da, ako se isključe efekti eksitonskog neodržanja (oni su detaljno obradjeni u (I.4) onda doprinosi od eksiton-eksiton interakcije bitno zavise od veličine i znaka metričnih elemenata X_k i Y_k . Na kraju treba istaći da se pojava nula u koeficijentu apsorpcije objašnjava činjenicom da su ovdje ispitivani samo tzv. longitudinalni eksiton. U vezi sa ovim izvršena je detaljna diskusija u /5/ str.122 i str.145. Indeks prelamanja n ima slično ponašanje kao χ , s tim što u intervalu $\omega < \omega_{\Delta} - \omega_0$ monotono opada. Na kraju treba naglasiti da je ponašanje χ i n pri $\omega \rightarrow \infty$ isključivo definišano temperaturskim efektima, tj. ponašanjem funkcije ψ_3 .

4. UTICAJ FONONA NA ŠIRENJE EKSITONSKIH LINIJA

U ovom paragrafu pokušat ćemo teorijski objasniti anomalno širenje eksitonских linija u molekularnim kristalima. Ekspperimentalno je ustanovljeno da je to širenje reda nekoliko stotina cm^{-1} (/6/ str.12 oko 500 cm^{-1}).

Bilo je pokušaja da se to širenje objasni kao posledica interakcije eksitona i fonona. Tako je u /6/ na bazi standardnog hamiltonijana eksiton-fonon interakcije (1.3) dobijeno da širenje eksitonских linija može ići najviše do 10 cm^{-1} . Redefinisi-sani hamiltonijan eksiton-fonon interakcije (1.4), koji uklju-čuje lokalnu deformaciju elektromagnetskog polja, korišten je u radu /40/ i daje sledeći izraz za širenje eksitonских linija

$$\Im_m G(\vec{k}) = \frac{\pi}{N} \sum_{\vec{q}} |F(\vec{k}, \vec{q})|^2 \delta[\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{k}-\vec{q}} - \omega_{\vec{q}}] \quad (4.1)$$

gdje je

$$\epsilon_{\vec{k}} = \frac{k^2}{2m}; \quad \omega_{\vec{q}} = v |\vec{q}| = v q; \quad F(\vec{q}) \approx i \left(\frac{e}{2Mv} \right)^{1/2} \Delta; \quad \hbar = 1;$$

Efektivna masa eksitona je $m = 1/2\chi a^2$, a uzimajući da je konstanta rešetke $a = 10^{-7} \text{ cm}$ i $m \approx m_e \approx 10^{-27} \text{ g}$ dobija se

$$\Im_m G(\vec{k}) \approx 200 \text{ cm}^{-1}. \quad (4.2)$$

Treba naglasiti da su korištena stanja jake eksiton-fonon veze. Iz izloženog sledi da anomalno širenje eksitonских linija ne može se objasniti kao širenje normalnih eksitonских linija. Na osnovu analiza kinematičkih nivoa u prvoj glavi ove disertacije mi smo predpostavili da u širenju linija veliku ulogu imaju kinematičke interakcije samih eksitona i da se one u

takvim razmatranjima moraju uzeti u obzir. Osim toga, u radovima /27, 28, 30, 31/ takodje je pokazano da osim eksitonских nivoa postoje i kinematički nivoi. Širina tih nivoa (bez fonona) je reda širine zone. Pa bi se eksperimentalne vrijednosti širenja eksitonских linija prije mogle objasniti preko kinematičkih nivoa, a ne preko normalnih eksitonских nivoa.

Sledeća analiza posvećena je pronalaženju mogućeg objašnjenja eksperimentalnih rezultata. Polazimo od rezultata dobijenih u prethodnom paragrafu. Za GF (3,5) posmatranog sistema (3.4) dobili smo izraz (3.12)

$$f_{\vec{K}}(\omega) = \frac{i}{2\pi} \frac{1+Q_1(\vec{K}, \omega) + Q_2(\vec{K}, \omega)}{\omega - Q(\vec{K}, \omega)} \quad (4.3)$$

gdje su Q, Q_1 i Q_2 dati formulama (3.13), (3.14) i (3.15) respektivno.

Koristeći aproksimativne izraze (I.2.4) možemo GF (3.5) izraziti na sledeći način

$$f_{\vec{n}\vec{m}}(t) \approx G_{\vec{n}\vec{m}}(t) + 2D_{\vec{n}\vec{m}}(t)G_{\vec{n}\vec{m}}^2(t) \quad (4.4)$$

gdje je

$$\begin{aligned} f_{\vec{n}\vec{m}}(t) &= \langle\langle P_{\vec{n}}(t) | P_{\vec{m}}^t(0) \rangle\rangle \\ G_{\vec{n}\vec{m}}(t) &= \langle\langle B_{\vec{n}}(t) | B_{\vec{m}}^t(0) \rangle\rangle \\ D_{\vec{n}\vec{m}}(t) &= \langle\langle B_{\vec{n}}^t(0) | B_{\vec{m}}(0) \rangle\rangle \end{aligned} \quad (4.5)$$

Nakon Fourier transformacije tipa

$$f_{\vec{n}\vec{m}}(t) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \int d\omega f_{\vec{k}}(\omega) \exp(i\vec{k}(\vec{n}-\vec{m}) - i\omega t) \quad (4.6)$$

izraz (4.4) dobija oblik

$$\tilde{f}_{\vec{k}}(\omega) = G_{\vec{k}}(\omega) + \frac{1}{N^2} \sum_{\vec{\lambda}, \vec{\lambda}_2} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_1 d\omega_2 G_{\vec{\lambda}_1}(\omega_1) G_{\vec{\lambda}_2}(\omega_2) G_{\vec{\lambda}_3}(\omega_3); \quad (4.7)$$

$$\omega_3 = \omega - \omega_1 - \omega_2; \vec{\lambda}_3 = \vec{k} - \vec{\lambda}_1 - \vec{\lambda}_2$$

Ako izraz (4.7) zamjenimo u (4.3), a pri tome integral na desnoj strani izraza (4.7) rješavamo kao u prethodnom paragrafu dobijamo aproksimativni izraz za Greenovu funkciju $G_{\vec{k}}(\omega)$

$$G_{\vec{k}}(\omega) = \frac{i}{2\pi} \frac{1}{\omega - \mathcal{R}_{\Delta}} \frac{1}{\mathcal{A}(\omega) + i\mathcal{D}(\omega)} \quad (4.8)$$

gdje je

$$\begin{aligned} \mathcal{A}(\omega) &= \frac{3}{2} - \frac{\mathcal{R}_{X(0)} - \mathcal{R}_{Y(0)}}{\omega - \mathcal{R}_{\Delta}} - \frac{\hbar\omega_D \mathcal{R}_{\Delta}^2}{4Mv^2} \frac{1}{\omega - \mathcal{R}_{\Delta}} \left\{ \frac{\omega_D}{(\omega - \mathcal{R}_{\Delta})^2 - \omega_D^2} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{2n_D + 3}{\omega - \mathcal{R}_{\Delta} - \omega_D} + \frac{2n_D - 1}{\omega - \mathcal{R}_{\Delta} + \omega_D} + \frac{(n_D + 2)[\mathcal{R}_{X(0)} - \mathcal{R}_{Y(0)}]}{(\omega - \mathcal{R}_{\Delta} - \omega_D)^2} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{(n_D - 1)[\mathcal{R}_{X(0)} - \mathcal{R}_{Y(0)}]}{(\omega - \mathcal{R}_{\Delta} + \omega_D)^2} \right\} \end{aligned}$$

$$\mathcal{D}(\omega) = \frac{3\pi}{32} \frac{(\omega - \mathcal{R}_{\Delta})[\mathcal{R}_{X(0)} - 2\mathcal{R}_{Y(0)}]}{2\mathcal{R}_{X(0)}^2}$$

$$\mathcal{R}_{\Delta} = \frac{\Delta}{\hbar}; \mathcal{R}_{X(0)} = \frac{X(0)}{\hbar}; \mathcal{R}_{Y(0)} = \frac{Y(0)}{\hbar}; n_D = \left(e^{\frac{\hbar\omega_D}{k_B T}} - 1 \right)^{-1}.$$

(4.9)

Treba napomenuti da su i ovdje korištene sledeće aproksimacije: zanemarena je prostorna disperzija, svaka fononska frekvencija je zamjenjena sa Debyeovom frekvencijom ω_D , uključena je samo longitudinalna eksiton-fonon interkacija ($\vec{q} \cdot \vec{p} \approx q_D = \omega_D/v$), gdje je v brzina longitudinalnih fonona).

Ako zanemarimo eksiton-fonon kuplovanje (zamrznut kristal) tada se eksitonska Greenova funkcije G redukuje u

$$g(\omega) = \frac{i}{2\pi} \cdot \frac{1}{\omega - \mathcal{Q}_A} \cdot \frac{1}{\mathcal{K}(\omega) + i\mathcal{D}(\omega)} \quad (4.10)$$
$$\mathcal{K}(\omega) = \frac{3}{2} - \frac{\mathcal{Q}_X(0) - \mathcal{Q}_Y(0)}{\omega - \mathcal{Q}_A} .$$

Dodatni pol Greenove funkcije G određuje kinematički eksiton-ski nivo eksiton-fonon sistema, a dodatni pol GF g određuje kinematički eksitonski nivo slobodnog eksitonskog sistema. Tako, realni (ω') i imaginarni (ω'') dijelovi frekvencija kinematičkih nivoa mogu se odrediti iz sledećih jednačina:

$$\mathcal{A}(\omega' + i\omega'') + i\mathcal{D}(\omega' + i\omega'') = 0 \quad (4.11)$$
$$\mathcal{K}(\omega' + i\omega'') + i\mathcal{D}(\omega' + i\omega'') = 0 .$$

Rezultati, tj. energije kao i širenje kinematičkih eksitonskih nivoa za naftacen i benzol, su dati u tabeli 1.

Kao što se vidi, imamo dobro slaganje sa eksperimentalnim rezultatima. Konačno, trebamo reći da rezultate dobijene na sobnim temperaturama uzeti sa odgovarajućom rezervom pošto teorija koja je ovdje izložena vrijedi za niske temperature (korištena je linearna aproksimacija po molekularnim pomjerajima).

Kao generalni zaključak do sada provedenih analiza u prvoj glavi ove disertacije i u ovom paragrafu možemo navesti da se u eksperimentu mjeri širenje kinematičkih nivoa.

Naftacen

	Kinematički nivo	širenje k.n.
Bez fonona	22 258,46 cm^{-2}	467,81 cm^{-1}
Sa fononima T=0 K	22272,21 cm^{-1}	604,81 cm^{-1}
Sa fononima T=300 K	22351,91 cm^{-1}	1402,37 cm^{-1}

$$M = 3,814 \cdot 10^{-22} \text{ g}, \quad v = 10^8 \text{ cm/s}, \quad \omega_D = 1 \cdot 10^{13} \text{ Hz},$$

$$\mathcal{Q}_A = 4,183 \cdot 10^{15} \text{ Hz}, \quad \mathcal{Q}_{X(0)} = 0,84 \cdot 10^{14} \text{ Hz}, \quad \mathcal{Q}_{Y(0)} = 1,67 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$$

Benzol

	Kinematički nivo	širenje k.n.
Bez fonona	40426,52 cm^{-1}	705,17 cm^{-1}
Sa fononima T=0 K	40449,51 cm^{-1}	935,09 cm^{-1}
Sa fononima T = 300 K	40556,51 cm^{-1}	2005,06 cm^{-1}

$$M = 1,305 \cdot 10^{-22} \text{ g}, \quad v = 2 \cdot 10^8 \text{ cm/s}, \quad \omega_D = 1,3 \cdot 10^{13} \text{ Hz},$$

$$\mathcal{Q}_A = 7,6 \cdot 10^{15} \text{ Hz}, \quad \mathcal{Q}_{X(0)} = 1,52 \cdot 10^{14} \text{ Hz}, \quad \mathcal{Q}_{Y(0)} = 3,04 \cdot 10^{14} \text{ Hz},$$

$$1 \text{ cm}^{-1} = 1,24 \cdot 10^{-4} \text{ eV}.$$

Tabela 1.

III G L A V A

OPTIČKE KARAKTERISTIKE FEROELEKTRIČNIH MATERIJALA

1. O FEROELEKTRICIMA

Fenomen feroelektriciteta je danas precizno definisan i predstavlja pojavu sponatane polarizacije (bez prisustva spoljašnjeg električnog polja) kod kristala, pri čemu smjer polarizacije može biti preveden u suprotni dejstvom spoljašnjeg električnog polja /81,82/. Spontana polarizacija postoji samo u izvensnoj oblasti temperatura, i na određenoj temperaturi T_c dolazi do faznog prelaza. Sa porastom temperature, kristal, iz faze koja se karakteriše prisustvom spontane polarizacije (tzv. feroelektrična faza), prelazi u paraelektričnu fazu u kojoj bez prisustva spoljašnjeg električnog polja nema polarizacije. U teoriji faznih prelaza se veličina koja postoji u jednoj fazi, a u drugoj je identički jednaka nuli, naziva parametar uredjenosti. U teoriji feroelektriciteta to je najčešće spontana polarizacija ili neka, njoj proporcionalna veličina.

U ovoj glavi ćemo analizirati dielektrične osobine feroelektrika tipa KDP (kalijum dihidrofosfat KH_2PO_4) gdje su njegove feroelektrične osobine otkrili Busch i Scherer 1938. godine. Kristal KDP je jednoosni (uniaksijalni) feroelektrik kod kojeg se ispod temperature $T_c = 122$ K javlja spontana polarizacija u pravcu z-ose. Dielektrična konstanta sledi zakon Curie-Weissa $\mathcal{E} = c/T - T_o$ sve do 250 K iznad T_c , i važi $T_c = T_o$.

Osnovni podaci o strukturi kristala KDP /84/ su dobijeni difrakcijom X-zraka i neutrona (ovaj drugi metod je pogodniji za određivanje položaja atoma vodonika). Struktura na sobnoj temperaturi kao i projekcija strukture KDP kristala na (001) ravan je data u /66/ str.3. i 4. Četiri kiseonika čine skoro pravilan tetraedar u čijem se centru nalazi fosfor. P i K joni su naizmjenično raspoređeni na razmaku $Z/2$ duž pravca paralelnih Z-osi. Izmedju kiseonika koji pripadaju susjednim tetraedrima pomjeranim jedan u odnosu na drugi za $Z/4$, uspostavljaju se vodonične veze /86/. Ove vodonične veze grade ravni normalne na Z-osu.

Neutronska difrakcija pokazuje da su uvijek dva protona lokalizovana bliže jednom od tetraedara, što je u skladu i sa hemijskom formulom. Osim toga utvrđeno je da vodonici imaju dva ravnotežna položaja duž veze, gdje rastojanje ovih ravnotežnih položaja iznosi $0,035\text{nm}$, a dužina vodonične veze je $0,2533 \pm 0,007\text{nm}$ /84/.

Kristal KDP ima dosta izomorfnih jedinjenja koja se dobiju zamjenom vodonika deuterijumom, ili pak K i P srodnim elementima. Ova jedinjenja mogu imati feroelektrične ili antiferoelektrične osobine /83,84/. Predstavnik antiferoelektrika ove grupe je $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, poznat pod nazivom ADP. Karakteristika cijele ove grupe je veliki izotopski efekt. Pri zamjeni vodonika deuterijumom, neke od osobina vezanih za fazni prelaz se drastično menjaju. Samare /85/ je ispitivao ponašanje kristala tipa $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ ($x = 0,1$) i kao zaključak navodi primarni značaj protonskog sistema za fazni prelaz. Nameće se zaključak da je pravi parametar uredjenosti vezan za uredjivanje protona u vezama, dok je spontana polarizacija sekundarni efekt.

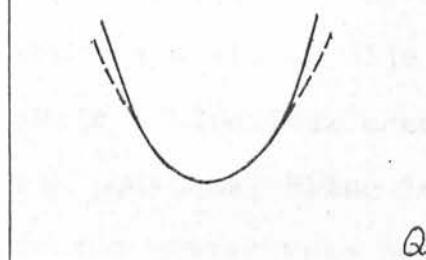
Kod KDP pravi parametar uredjenosti i spontana polarizacija imaju istu simetriju /83/ pa nema razlike u opisivanju faznih prelaza preko bilo koje od njih dvije.

Kod feroelektrika možemo u principu razlikovati dva tipa faznih prelaza, zavisno od mehanizma koji dovodi do faznog prelaza /83,87/. Prvu grupu čine tzv. fazni prelazi pomerajnog (displacive) tipa čiji je tipičan primjer fazni prelaz kod BaTiO_3 /88/. Drugu grupu čine fazni prelazi tipa "uredjeno-neuredjeno" (order-disorder), a primjer su fazni prelazi kod triglicin sulfata (TGS) i KDP. Kod pomerajnog tipa, pod uticajem anharmonijskih efekata, odredjeni optički mod oscilovanja rešetke (odredjena fononska grana) postaje nestabilan tako da mu frekvencija oscilovanja teži nuli kada $k \rightarrow 0$ (mod se kondenzuje). Taj mod oscilovanja naziva se "soft mode" - meki mod. Kada $\omega \rightarrow 0$, kristal mijenja strukturu i atomi ostaju "zamrznuti" u položajima koji odgovaraju pomjeranjima u mekom modu, tako da novonastala struktura posjeduje dipolni moment različit od nule.

Kod prelaza tipa uredjeno-neuredjeno, sistem obično posjeduje permanentne dipolne momente koji pod dejstvom dipol-dipol interakcije kao i kratkodometnih sila teže da se urede, dok se tome suprostavlja termička ekscitacija. Na višim temperaturama preovladjuje neuredjenost, a na niskim temperaturama je stabilnija faza koja se karakteriše spontanom polarizacijom /89/. U /83/ je prikazano da se ova dva granična slučaja mehanizma faznog prelaza mogu veoma dobro karakterisati oblikom potencijala u kojem se kreću joni odgovorni za fazni prelaz u datom kristalu. Kod pomerajnih prelaza, joni se kreću u anharmonijskom potencijalu sa jednim minimumom, dok se kod prelaza tipa uredjeno-neuredjeno joni kreću u potencijalu sa dva minima kao što

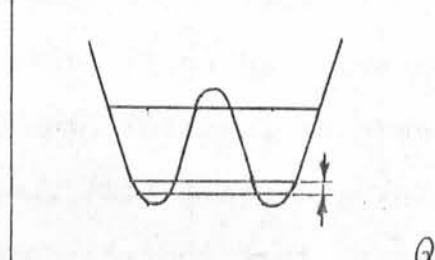
je prikazano na sl.3.

$V(Q)$



(a)

$V(Q)$



(b)

Sl.3.

a - pomjerajnog tipa

b) tipa uredjeno - neuredjeno.

Po kriterijumima (vrijednost Curie-Weissove konstante, veličina entropije, itd.) KDP sigurno spada u feroelektrične sa faznim prelazom tipa uredjeno-neuredjeno iako kod njega ne postoji permanentni dipoli već do pojave dipolnih momenata dolazi kao posledica uredjivanja protona. Proširenje ideje o mekom modu na KDP /83/ je moguće ali tada meki mod tj. ekscitacije čiji zakon disperzije teži nuli kada $k \rightarrow 0$, ne predstavljaju fononi već pseudo-spinska pobudjenja. U /90/ se navodi druga mogućnost gdje se posmatraju kolektivne protonске ekscitacije kuplovane sa optičkim modom koji postaje mek, ali treba uočiti da frekvencija tog moda ne teži nuli zbog anharmonijskih efekata, već zbog interakcije sa protonima.

Zbog toga se poneki put govori da je fazni prelaz kod KDP mješovitog tipa. Bez obzira koji se pristup prihvati, bitno je uočiti suštinsku ulogu protona u samom mehanizmu faznog prelaza.

Kada je nastala savremena teorija pomjerajnih faznih prelaza /88/, medju istraživačima kristala KDP se pod uticajem izotopskog efekta stvaralo uverenje da u tadašnjim teorijama protonski sistem nije dobro tretiran i da bi trebalo uzeti u obzir u kinetičku energiju protona. Polazeći od eksperimentalnih podataka, Blinc je 1960. god. /91/ izneo hipotezu da se proton unutar veze nalazi u potencijalnoj jami sa dva minimuma, a što je još bitnije da ima mogućnost da kao laka čestica tuneluje izmedju ta dva minimuma. Ako je potencijalna borijera dovoljno visoka, osnovno stanje je dvostruko degenerisano i odgovara lokalizaciji čestice u lijevoj ili desnoj strani jame. Kada proton tuneluje kroz barijeru, tunelovanje uklanja degeneraciju i od najnižeg stanja nastaje dublet koji čine dva stanja sa veoma bliskim energijama. Ostala stanja čestice imaju daleko više energije nego što je razlika energija stanja u dubletu /92/. Eksperimentalni rezultati /91, 93/ ukazuju da je razmak izmedju ova dva nivoa reda veličine 200 cm^{-1} , dok se sledeći energetski nivo nalazi na 2000 cm^{-1} . U takvoj situaciji se ovaj sistem može dobro aproksimirati sistemom koji ima samo dva energetska nivoa.

Isingovim modelom /94/ se opisuje klasičan dvonivoski sistem. Obično se ova dva stanja predstavljaju svojstvenim funkcijama operatora z-projekcije spina $1/2 \rightarrow \hat{S}^z$. Interakcija izmedju spinova teži da ih uredi tako da svi pokazuju u istom smjeru, a ovome doprinosi i spoljašnje magnetno polje \vec{H} duž z-ose. S druge strane termička ekscitacija ima za posledicu da mijenja smjer projekcije spina. U /66/ str.11-15 pregledno je izneseno formulisanje IMTF (Isingov model u poprečnom polju). Hamiltonian sistema je izražen na sledeći način

$$\hat{H}_{prot} = -2T \sum_{\vec{n}} \hat{S}_{\vec{n}}^x - \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}, \vec{m}} \left[I_{\vec{n}\vec{m}} \hat{S}_{\vec{n}}^z \hat{S}_{\vec{m}}^z + L_{\vec{n}\vec{m}} (\hat{S}_{\vec{n}}^x \hat{S}_{\vec{m}}^z + \hat{S}_{\vec{n}}^z \hat{S}_{\vec{m}}^x) + K_{\vec{n}\vec{m}} \hat{S}_{\vec{n}}^x \hat{S}_{\vec{m}}^x \right] \quad (1.1)$$

gdje operatori

$$\begin{aligned} \hat{S}^z &= \frac{1}{2} (\hat{a}_L^\dagger \hat{a}_L - \hat{a}_D^\dagger \hat{a}_D) \\ \hat{S}^x &= \frac{1}{2} (\hat{a}_L^\dagger \hat{a}_D + \hat{a}_D^\dagger \hat{a}_L) \\ \hat{S}^y &= \frac{1}{2i} (\hat{a}_L^\dagger \hat{a}_D - \hat{a}_D^\dagger \hat{a}_L) \end{aligned} \quad (1.2)$$

zadovoljavaju sve relacije za komponente operatora spinova $1/2$, a ovako definisana veličina naziva se pseudo-spin /97/. Operatori \hat{a}_L^\dagger i \hat{a}_D^\dagger kreiraju protone u lijevoj ili desnoj strani jame respektivno.

$S_{\vec{n}}^z$ opisuje lokalizovanje protona na jednoj od strane jame. Tačnije, on je proporcionalan razlici naseljenosti lijeve i desne strane jame. Odatle se zaključuje da je dipolni moment sistema proporcionalan $\langle S_{\vec{n}}^z \rangle$. $S_{\vec{n}}^x$ opisuje tunelovanje protona iz jednog u drugi ravnotežni položaj, a $S_{\vec{n}}^y$ je operator gustine struje vjerovatnoće protona iz jedne strane jame u drugu. Fizički smisao pojedinih članova hamiltonijana (1.1) je sledeći: Prvi član daje razliku energija u dubletu, toka da odgovara energiji tunelovanja protona. Drugi član opisuje proton-proton interakciju u kojoj su sadržane kako kratko dometne interakcije tako i dipol-dipol interakcija /83/. Treći i četvrti član opisuju uticaj tunelovanja na uredjivanje i tunelovanje drugih protona. Kod feroelektrika tipa KDP zbog zahtjeva da sistem bude invariantan na transformaciju ($S_{\vec{n}}^x \leftrightarrow -S_{\vec{n}}^x$, $S_{\vec{n}}^y \leftrightarrow S_{\vec{n}}^y$) slijedi da mora biti $L_{\vec{n}\vec{m}} = 0$. $K_{\vec{n}\vec{m}}$ je mnogo manje od $I_{\vec{n}\vec{m}}$ i u aproksimaciji

u kojoj je ovaj izraz izведен i njega treba zanemariti /87/.

Pa se nadalje posmatra izraz

$$\hat{H} = -2T \sum_{\vec{n}} \hat{S}_{\vec{n}}^x - \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}\vec{m}} I_{\vec{n}\vec{m}} \hat{S}_{\vec{n}}^z \hat{S}_{\vec{m}}^z \quad (1.3)$$

gdje za feroelektrično uredjenje mora da važi $I_{\vec{n}\vec{m}} > 0$ i $T > 0$. Nadalje se smatra da je ovaj uslov ispunjen. Dato je i objašnjenje na koji način ovaj model može da opiše fazni prelaz. Već je naglašeno da je spontana polarizacija proporcionalna srednjoj vrednosti $\langle S^z \rangle$, tako da je $\langle S^z \rangle$ parametar uredjenosti. Interakcija $I_{\vec{n}\vec{m}}$ teži da sistemu da minimalnu energiju na taj način što će sve spinove usmjeriti u istom smjeru, dok termičko pobudjivanje i pojava tunelovanja teže da ovu uredjenost poremete. Zavisno od toga koji od ova dva efekta prevlada, sistem je u paraelektričnom ili feroelektričnom režimu. Kvantna priroda modela se manifestuje u činjenici da i na $T = 0$ sistem nije u potpunosti uredjen zbog efekta tunelovanja. Ovaj model može da objasni izotopski efekt, jer T zavisi od mase čestice koja tuneluje, kao i od dužine veze /83/.

Naziv modela je došao od činjenice da se S^x ponaša kao spoljašnje polje koje djeluje poprečno u odnosu na pravac duž kojeg se uredjuju spinovi. U /66/ se navodi i drugi pristup izvodjenja izraza (1.3) kao i makroskopske vrijednosti parametara hamiltonijana (1.3).

2. EFEKTIVNI HAMILTONIJAN FEROELEKTRIKA

Pošto ćemo u sledećim paragrafima analizirati dielektrične osobine feroelektrika tipa KDP, neophodno je da imamo efektivni hamiltonijan koji će nam biti potreban za pomenute analize. Daćemo kratak pregled formulisanja efektivnog hamiltonijana koji je izložen u /66/ str.38-57.

Kristal se smatra beskonačan i idealan, što znači da nema narušenja translacione simetrije, tada važi $I_{\vec{n}\vec{m}}=I_{\vec{n}-\vec{m}}=I_{|\vec{n}-\vec{m}|}$. Osim toga, uzima se da su pseudo-spinovi smješteni samo u čvorove rešetke i u svakom čvoru se nalazi samo po jedan pseudo-spin. Što se tipa tešetke tiče, poznato je /89/ da je dimenzija rešetke od daleko većeg uticaja nego tip rešetke.

U našim analizama koristimo reprezentaciju druge kvantizacije, tačnije formalizam Pauli-operatora i metod dvovremenjskih, temperaturskih zavisnih funkcija Greena. Da bi se što korektnije primjenile ove metode, neophodno je hamiltonijan (1.3) dovesti na pogodniji oblik. To se postiže izvodeći dvije unitarne transformacije hamiltonijana. U cilju dobijanja generalnih rezultata, ove transformacije su izvedene za slučaj opšteg spina S , a tek kasnije diskutovan slučaj $S=1/2$. Prvi korak je eliminacija člana linearног по $S_{\vec{n}}^x$. To se postiže rotacijom koordinatnog sistema za ugao \emptyset koji se određuje iz navedenog uslova. Ugao koji se dobija već je koristio de Gennes /93/ pri svojoj konstrukciji poluklasičnog osnovnog stanja, kao Blinc i Svetina /98/ koji su taj ugao odredili iz varijacionog pristupa za nalaženje osnovnog stanja hamiltonijana (1.3).

Rotacija oko Y-ose za ugao ϕ indukuje unitarnu transformaciju opisanu operatorom /99/

$$\hat{U}_1 = \exp \left[-i\phi \sum_{\vec{\ell}} \hat{S}_{\vec{\ell}}^y \right]. \quad (2.1)$$

Pri ovoj transformaciji se ne mijenja spektar hamiltonijana

$$\hat{H}' = \hat{U}_1 \hat{H} \hat{U}_1^*. \quad (2.2)$$

Nakon unitarne transformacije /99/ i ako se srednje vrijednosti operatora računaju po kanonskom ansamblu dobija se sledeći izraz za hamiltonijan H'

$$H' = N \left[2TS \sin \phi - \frac{1}{2} S^2 T I_{(o)} \cos^2 \phi \right] - \cos \phi \left[2T + SI_{(o)} \sin \phi \right] \sum_{\vec{n}} S_{\vec{n}}^x + \\ + \left[SI_{(o)} \cos^2 \phi - 2T \sin \phi \right] \sum_{\vec{n}} \hat{G}_{\vec{n}} - \frac{1}{2} \sin^2 \phi \sum_{\vec{n} \vec{m}} I_{\vec{n} \vec{m}} S_{\vec{n}}^x S_{\vec{m}}^x + \\ + \sin \phi \cos \phi \sum_{\vec{n} \vec{m}} I_{\vec{n} \vec{m}} \hat{G}_{\vec{n}} S_{\vec{m}}^x - \frac{1}{2} \cos^2 \phi \sum_{\vec{n} \vec{m}} I_{\vec{n} \vec{m}} \hat{G}_{\vec{n}} \hat{G}_{\vec{m}}$$

$$I_{(\vec{\alpha})} = \sum_{\vec{n}} I_{\vec{n} \vec{m}} e^{i\vec{\alpha}(\vec{n} - \vec{m})}$$

gje je $\hat{G}_{\vec{n}} = S - \hat{S}_{\vec{n}}^z$ operator koji opisuje mjeru odstupanja z-projekcije spina od njene maksimalne vrijednosti.

Iz (2.2) slijedi uslov za eliminaciju člana linearog po $S_{\vec{n}}^x$.

$$\sin \phi = - \frac{2T}{SI_{(o)}} \quad (2.3)$$

gdje je

$$I_{(o)} = \sum_{\vec{n}} I_{\vec{n} \vec{m}} = \sum_{\vec{m}} I_{\vec{n} \vec{m}} = \sum_{\vec{n} - \vec{m}} I_{\vec{n} - \vec{m}}.$$

Da bi se jednostavnije prešlo na bozonsku reprezentaciju, na ovom mjestu hamiltonijan je izražen preko operatora /13, 99/

$$S_{\vec{n}}^z = S_{\vec{n}}^x \pm i S_{\vec{n}}^y. \quad (2.4)$$

Smisao ovih operatora je sledeći: kada djeluju na vektore stanja $|S, m\rangle$ koji su zajednički svojstveni vektori operatora \hat{S}^z i \hat{S}^x , oni ih prevode u vektore $|S, m \pm 1\rangle$. Sada se definiše parametar x

$$x = \frac{T}{I_{(o)}} \quad (2.5)$$

koji će predstavljati mali parametar po kojem će se vršiti razvoj. Ideja o razvoju po malom parametru x u feroelektričnoj fazi već je uspješno korišćena u perturbacionom razvoju /100, 101/. Nadalje se posmatra samo oblast uredjenog stanja, i smatra se da je $x \ll 1$, tako da se može zadržati samo ograničen broj članova u razvoju po x . Da bi se izbjegao perturbacioni račun izvodi se još jedna unitarna transformacija sa ciljem eliminacije člana $\propto S^z \delta$. U /102/ je pokazano da se ova transformacija ne može izvesti egzaktno do kraja. Iz zahtjeva da se pomenuti član hamiltonijana anulira u dатој aproksimaciji, odredjena je aproksimacija po malom parametru x u kojoj su izračunate energije sistema i srednje vrijednosti komponenti spina. Korištena je aproksimacija u kojoj se zanemaruju članovi reda x^3 i viših stepena po x . Operator unitarne transformacije ima oblik

$$\hat{U}_2 = \exp(-\hat{W}) ; \quad \hat{W} = \sum_{\vec{i}, \vec{r}} X_{\vec{i}, \vec{r}} (\hat{\sigma}_{\vec{i}} S_{\vec{i}}^z - S_{\vec{i}}^- \hat{\sigma}_{\vec{i}}) . \quad (2.6)$$

Ako se u svim koeficijentima zadrže samo izrazi reda do $x^2 I_{(o)}$ dobija se

$$H'' = U_2 H' U_2^+ = H_0 + \sum_{i=1}^{12} H_i . \quad (2.7)$$

Svih dvanaest članova hamiltonijana kao i komponente totalnog spina su dati u /66/ str. 46-49., /126/.

Formule (2.7) predstavljaju osnovne formule za svaki račun izveden u aproksimaciji do članova reda x^2 . Sada se gleda slučaj spina 1/2 kada se direktno mogu uvesti Pauli operatori /13, 29/

$$S_{\vec{n}}^- = P_{\vec{n}}^+ ; \quad S_{\vec{n}}^+ = P_{\vec{n}}^- ; \quad G_{\vec{n}} = P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{n}}^- \quad (2.8)$$

koji zadovoljavaju komutacione relacije (I 1.9)

Sada se hamiltonijan (2.7) izrazi preko Pauli operatora (2.8) i uvedu se sledeće aproksimacije: Kao prvo zanemaruju se svi izrazi koji sadrže proizvode više od četiri Pauli operatora. Razlog je taj što je energija računata u aproksimaciji linearnej po srednjem broju Pauli operatora $\bar{N} = \langle P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{n}}^- \rangle$ a srednje vrijednosti komponenti spina u aproksimaciji kvadratnoj po \bar{N} . Ovo je regulisano linearnim (po \bar{N}) dekuplovanjem GF. U takvom dekuplovanju članovi sa više od četiri Pauli operatora ne daju doprinos. Da bi se procjenio doprinos pojedinih članova hamiltonijana, ponovo je korištena teorija perturbacija. Za neperturbovani hamiltonijan je uzeto

$$H_1 = \frac{1}{2} I_{(0)} \sum_{\vec{n}} P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{n}}^- \approx I_{(0)} . \quad (2.9)$$

Nakon dovodjenja proizvoda na forme normalnih produkata, i zanemarivanja članova koji daju doprinos reda veličine $x^3 I_{(0)}$ i manji, izraz za hamiltonijan može se pojednostaviti

$$H_{ef}'' = H_0 + H_{2d} + H_{2m} + H_{4d} + H_{4m} \quad (2.10)$$

gdje je

$$H_0 = -NI_{(0)}(2x^2 + 1/8) \quad (2.11)$$

$$H_{2d} = \Delta \sum_{\vec{n}} P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{n}}^- \quad (2.12)$$

$$H_{2m} = T \sum_{\vec{n} \vec{m}} X_{\vec{n} \vec{m}} P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{m}} \quad (2.13)$$

$$H_{4d} = - \sum_{\vec{n} \vec{m}} Z_{\vec{n} \vec{m}} P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{m}}^+ P_{\vec{n}} P_{\vec{m}} \quad (2.14)$$

$$H_{4m} = - \sum_{\vec{n} \vec{m} \vec{\ell}} \check{Z}_{\vec{n} \vec{m} \vec{\ell}} P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{m}}^+ P_{\vec{m}} P_{\vec{\ell}} \quad (2.15)$$

$$\Delta = I_{(o)} \left[\frac{1}{2} + 4x^2 + x X_{(o)} \right] \quad (2.16)$$

$$Z_{\vec{n} \vec{m}} = \frac{1}{2} [1 + 4x X_{(o)}] I_{\vec{n} \vec{m}} + [X_{(o)} + 2x] \sum_{\vec{\ell}} I_{\vec{n} \vec{\ell}} X_{\vec{m} \vec{\ell}} \quad (2.17)$$

$$\check{Z}_{\vec{n} \vec{m}} = X_{\vec{n} \vec{\ell}} \left[\frac{1}{2} I_{(o)} (X_{\vec{n} \vec{m}} + X_{\vec{m} \vec{\ell}}) + 2 I_{\vec{n} \vec{m}} X_{\vec{m} \vec{\ell}} \right]. \quad (2.18)$$

Ista procedura je provedena i za komponente totalnog spina. Dalje je uočeno da hamiltonijan H_{ef} (2.10) komutira sa operatom $\hat{N}_{tot} = \sum_{\vec{n}} P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{n}}$ koji ima smisao operatora ukupnog broja popunjenošti paulionskih kvazičestica. Na kraju je dato poredjenje dobijenih rezultata sa rezultatima koji daju druge teorije. Izraz za H_0 (2.11) je rezultat za energiju osnovnog stanja u aproksimaciji molekularnog polja /103/, a istovremeno to je izraz za energiju osnovnog stanja do članova reda x^2 i u strožoj teoriji /100/. S druge strane Δ (2.16) predstavlja dio energije elementarnih ekscitacija koji ne zavisi od impulsa /100/. Uočeno je da se već iz opštih izraza vidi slaganje sa jednostavnijim pristupima.

3. DIELEKTRIČNA KONSTANTA FEROELEKTRIKA MALE KONCENTRACIJE

Kao što smo već napomenuli u prethodnim paragrafima (vidi Blinc i Žekš /83/) tenzor dielektrične konstante feroelektričnih materijala predstavlja jednu od fundamentalnih veličina za ispitivanje dinamike i termodinamike feroelektrika. Zbog toga ćemo ovdje analizirati tenzor dielektrične konstante feroelektrika pri čemu ćemo koristiti generalnu opštu relaciju iz (I 3.19) /44/

$$\Delta_{\alpha\beta}^{-1}(\vec{k}, \omega) = -\frac{c^2}{\omega^2} \left\{ d_{\alpha\beta} - i \frac{\tilde{\Gamma}_0 S_\alpha S_\beta}{4\hbar} \left(\Gamma(\vec{k}, \omega) + \tilde{\Gamma}(\vec{k}, \omega) + \Lambda(\vec{k}, \omega) + \tilde{\Lambda}(\vec{k}, \omega) \right) \right\} \quad (3.1)$$

gdje je

$$\tilde{\Gamma}_0 = \frac{V}{N} ; \Delta_{\alpha\beta}(\vec{k}, \omega) = k^2 d_{\alpha\beta} - k_\alpha k_\beta - \frac{\omega^2}{c^2} \mathcal{E}_{\alpha\beta}(\vec{k}, \omega) ; \alpha, \beta \in (x, y, z)$$

$$\Gamma(\vec{n}-\vec{m}; t-t') = \langle\langle P_{(\vec{n}, t)} | P_{(\vec{m}, t')}^\dagger \rangle\rangle ; \tilde{\Gamma}(\vec{n}-\vec{m}; t-t') = \langle\langle P_{(\vec{n}, t)}^\dagger | P_{(\vec{m}, t')} \rangle\rangle$$

$$\Lambda(\vec{n}-\vec{m}; t-t') = \langle\langle P_{(\vec{n}, t)}^\dagger | P_{(\vec{m}, t')}^\dagger \rangle\rangle ; \tilde{\Lambda}(\vec{n}-\vec{m}; t-t') = \langle\langle P_{(\vec{n}, t)} | P_{(\vec{m}, t')} \rangle\rangle .$$

$\Lambda, \Gamma, \tilde{\Gamma}$ i $\tilde{\Lambda}$ predstavljaju GF konstruisane od operatora kreacije i anihilacije feroelektričnih pobudjenja. Osim toga S_α i S_β predstavljaju komponente vektora električnog polja, V je zapremina kristala, a N broj molekula u kristalu.

U feroelektriku postoji neodržanje ali je ono slabo pa ćemo ga ovdje zanemariti. Greenove funkcije računaćemo za feroelektrik sa hamiltonijanom /111, 123, 126/

$$H = \sum_{\vec{n}} \Delta P_{\vec{n}}^\dagger P_{\vec{n}} + \sum_{\vec{n}\vec{m}} X_{\vec{n}\vec{m}} P_{\vec{n}}^\dagger P_{\vec{m}} + \sum_{\vec{n}\vec{m}} Z_{\vec{n}\vec{m}} P_{\vec{n}}^\dagger P_{\vec{n}} P_{\vec{m}}^\dagger P_{\vec{m}} \quad (3.2)$$

gdje je

$$\Delta \sim I_{(0)} ; Z_{(0)} \sim -I_{(0)} ; X_{(0)} \sim -3Q_0 ; I_{(0)} = \sum_{\vec{n}} I_{\vec{n}}(0).$$

Ovdje $\Gamma_{\vec{R}, \omega}$ karakteriše interakciju izmedju O-H-O veze, a \mathcal{Q}_0 je energija tunelovanja ($\hbar=1$).

Operatori P^+ i P kreiraju i anihiliraju elementarne eksitacije u feroelektricima. Oni zadovoljavaju Pauli komutacione relacije (I 1.9).

Hamiltonijan (3.2) koji je izražen preko Pauli operaotora sadrži vodeće članove u odnosu na ukupan hamiltonijan koji smo razmatrali u prethodnom paragrafu.

Pošto smo zanemarili neodržanje, onda u relaciji (3.1) funkcije Λ postaju ravne nula i dolazi se do sledećeg izraza za tenzor, dielektrične konstante

$$\frac{1}{E_{(\vec{R}, \omega)}} = 1 - i \frac{\tau_0 E_0^2}{4\hbar} [\Gamma_{(\vec{R}, \omega)} + \Gamma_{(\vec{R}, -\omega)}]. \quad (3.3)$$

Rezultat (3.3) dobijen je u izotropnoj aproksimaciji

$$E_{\alpha\beta} = E \delta_{\alpha\beta}, \quad S_\alpha S_\beta = E_0^2 \delta_{\alpha\beta}.$$

Funkcija $\Gamma_{(\vec{R}, \omega)}$ predstavlja Fourier lik paulionske GF $\langle\langle P_{\vec{R}(t)} | P_{\vec{R}(0)}^+ \rangle\rangle$ i nju možemo naći uračunavanjem kinematičkih efekata. Na ukazanoj proceduri ne ćemo se zadržavati jer je ona već više puta demonstrirana u ovoj disertaciji (I 3,4 i II,3) pa ćemo navesti samo krajnji rezultat

$$\Gamma_{(\vec{R}, \omega)} = \frac{i}{2\pi} \frac{1-2\mathcal{N}}{\omega - \mathcal{Q}_W(\vec{R})} - \frac{U_1(\vec{R}) G(\vec{R}, \omega)}{\omega - \mathcal{Q}_W(\vec{R})} + \frac{U_3(\vec{R}, \omega)}{\omega - \mathcal{Q}_W(\vec{R})} \quad (3.4)$$

gdje je

$$\mathcal{Q}_{W(\vec{R})} = \frac{\Delta + X\vec{R}}{\hbar} : \quad \mathcal{N} = \left(\exp\left(\frac{\hbar \mathcal{Q}_{W(\vec{R})}}{\theta}\right) - 1 \right)^{-1}$$

$$U_1(\vec{R}) = \frac{2}{N} \sum_{\vec{q}} [X_{(\vec{R})} + X_{(\vec{q})} - Z_{(0)} - Z_{(\vec{R}-\vec{q})}] \mathcal{N}_{(\vec{q})}$$

$$U_3(\vec{k}) = \frac{4}{N^2} \sum_{\vec{q}_1, \vec{q}_2} \int d\omega_1 d\omega_2 [X_{(\vec{q}_1)} - Z_{(\vec{k}-\vec{q}_1)}] G_{(\vec{q}_1, \omega_1)} G_{(\vec{q}_2, \omega_2)} G_{(\vec{q}_3, \omega_3)}$$

$$\vec{q}_3 = \vec{k} - \vec{q}_1 + \vec{q}_2 ; \quad \omega_3 = \omega_1 + \omega_2 .$$

Ako zanemarimo prostornu disperziju ($k \rightarrow 0$) i izvršimo niz aproksimacija kao u (I.4) i (II.3), možemo konačno pisati

$$\begin{aligned} f(\omega) &= \frac{i}{2\pi} \left\{ \frac{1 - 2\mathcal{N}_{(0)}}{\omega - \Omega_{w(0)}} + \frac{[\Omega_{x(0)} - \Omega_{z(0)}][1 - 4\mathcal{N}_{(0)}]}{[\omega - \Omega_{w(0)}]^2} - \right. \\ &\quad \left. - i3\pi \left(\frac{1}{32} - \frac{\pi^2}{384} \right) \left[1 - \frac{\Omega_{z(0)}}{\Omega_{x(0)}} \right] \frac{1}{\omega - \Omega_{w(0)}} \right\} . \end{aligned} \quad (3.5)$$

Kombinujući izraze (3.3) i (3.5) dobijamo konačan izraz za recipročnu vrijednost dielektrične konstante

$$\frac{1}{\epsilon(\omega)} = 1 + \gamma A(\omega) + i\gamma B(\omega) \quad (3.6)$$

gdje je

$$\gamma = \frac{\gamma_0 E_0^2}{8\pi\hbar} ; \quad \mathcal{N}_{(0)} = \left(\exp\left(\frac{\hbar\Omega_A}{\theta}\right) - 1 \right)^{-1} \quad (3.7)$$

$$A(\omega) = \frac{2\Omega_{w(0)}[1 - 2\mathcal{N}_{(0)}]}{\omega^2 - \Omega_{w(0)}^2} + \frac{2[\Omega_{x(0)} - \Omega_{z(0)}][1 - 4\mathcal{N}_{(0)}][\omega^2 - \Omega_{w(0)}^2]}{[\omega^2 - \Omega_{w(0)}^2]^2} \quad (3.8)$$

$$B(\omega) = -3\pi \left(\frac{1}{16} - \frac{\pi^2}{192} \right) \left(1 - \frac{\Omega_{z(0)}}{\Omega_{x(0)}} \right) \frac{\Omega_{w(0)}}{\omega^2 - \Omega_{w(0)}^2} . \quad (3.9)$$

Koristeći se dobro poznatom relacijom $n(\omega)$ i $\epsilon(\omega) = \epsilon(\omega)^{1/2}$ kao i izrazom (3.6), za indeks prelamanja (n) i koeficijent apsorpcije (γ) pri niskim koncentracijama feroelektričnih pobudjenja dobijamo

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{\sqrt{P(\omega)^2 + Q(\omega)^2} + P(\omega)}{P(\omega)^2 + Q(\omega)^2} \right]^{1/2} \quad (3.10)$$

$$\mathcal{K}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{\sqrt{P(\omega)^2 + Q(\omega)^2} - P(\omega)}{P(\omega)^2 + Q(\omega)^2} \right]^{1/2} \quad (3.11)$$

gdje su $p(\omega)$ i $q(\omega)$ dati sa

$$P(\omega) = 1 + \gamma A(\omega) ; \quad q(\omega) = -\gamma B(\omega) . \quad (3.12)$$

Vodeći računa da su koncentracije male ($N(0)=0$) približni izrazi za p i q mogu se napisati u obliku

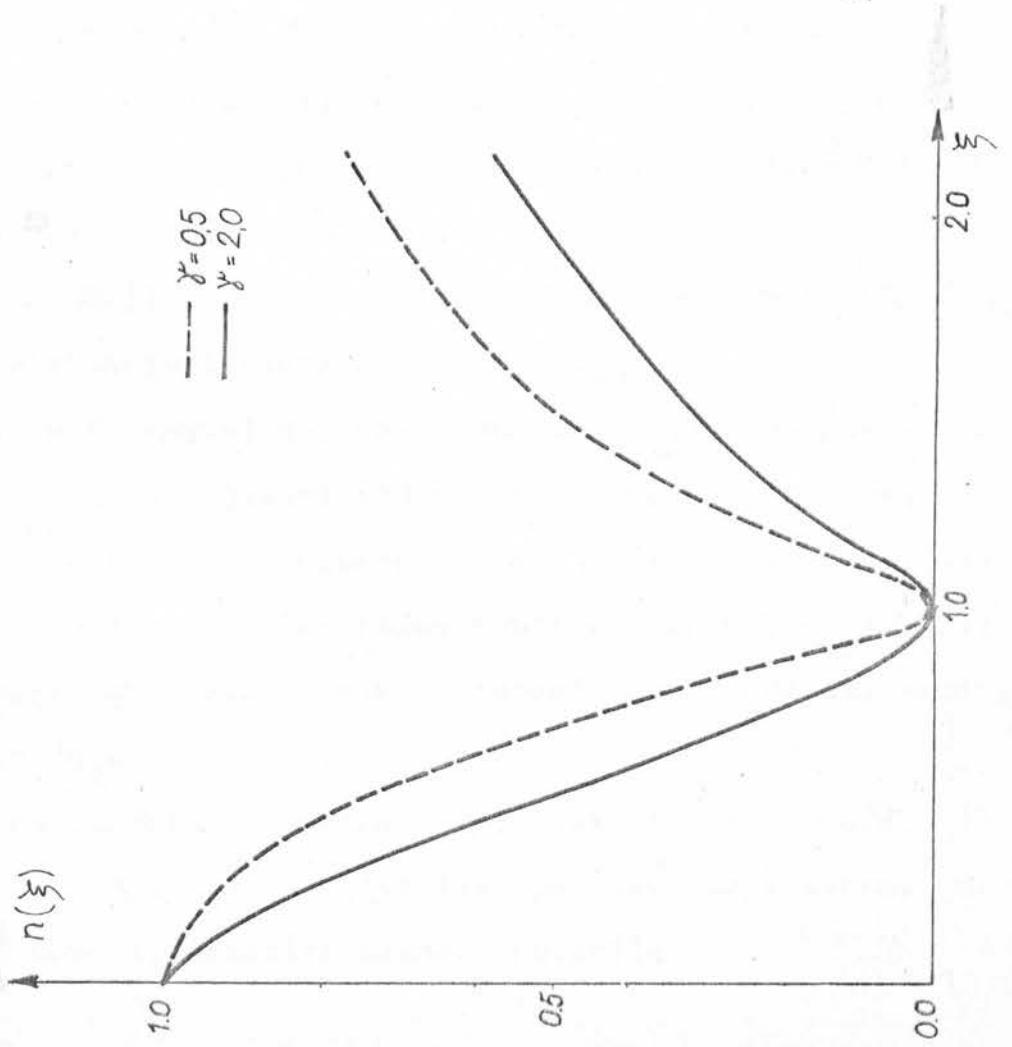
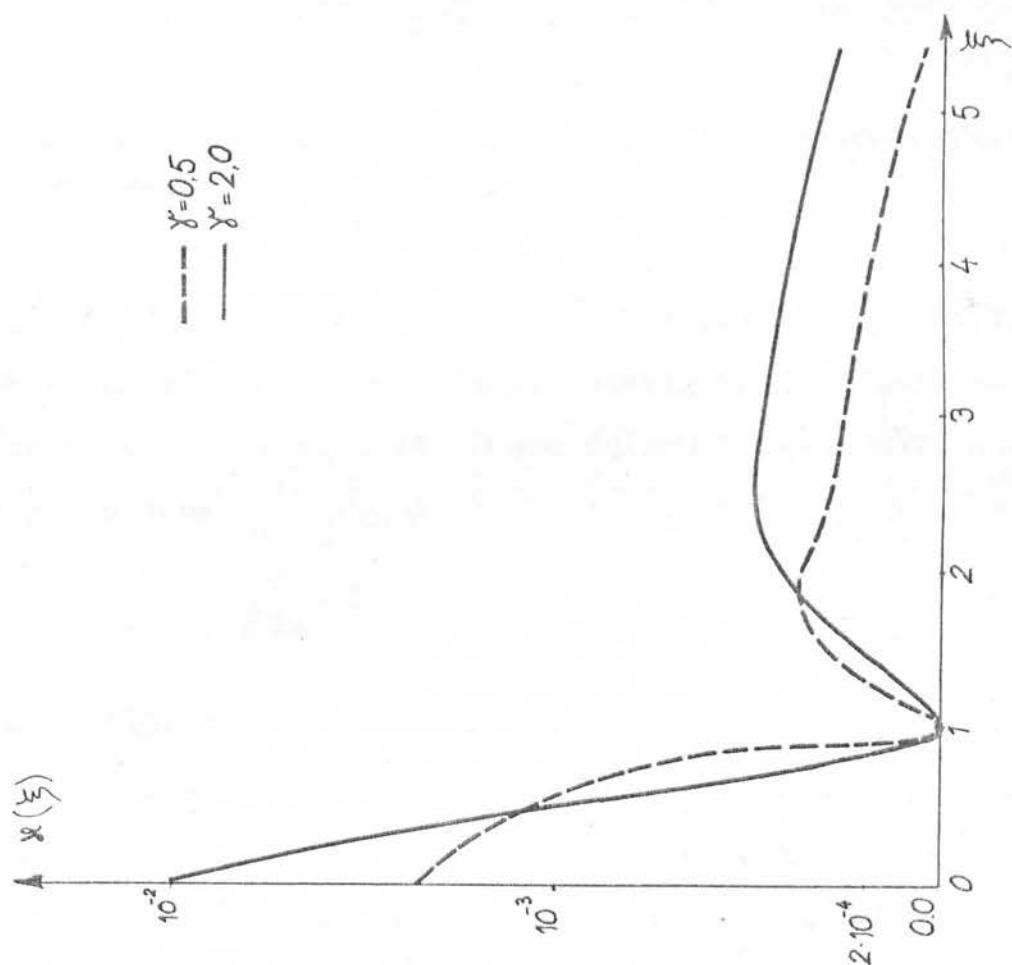
$$P(\xi) = 1 + \frac{4\gamma_0 \xi^2}{(\xi^2 - 1)^2} ; \quad Q(\xi) = \left(\frac{1}{16} - \frac{\pi^2}{192} \right) \frac{\gamma_0}{\xi^2 - 1} \quad (3.13)$$

gdje je $\xi = \frac{\omega}{Q_A}$.

Veličina γ_0 predstavlja odnos izmedju energije elektromagnetskog polja u jednoj celiji kristala $\frac{T_0 E_0^2}{8\pi}$ i energije feroelektričnih pobudjenja $\hbar Q_A$.

S obzirom na formule (3.10) i (3.11) analizirat ćemo indeks prelamanja i koeficijent apsorpcije za dva ekstremna slučaja, kada je γ_0 manje od jedan i γ_0 veće od jedan. $n(\xi)$ i $\mathcal{K}(\xi)$ su predstavljeni na sl.4. za $\gamma_0 = 0,5$ i 2. Funkcije n i \mathcal{K} imaju vrijednost nula za $\omega = Q_A$. To se može objasniti činjenicom da su uzete u obzir samo longitudinalne eksitacije feroelektrika. Funkcija \mathcal{K} je konačna kada frekvencija $\omega \rightarrow 0$ i $\omega \rightarrow \infty$. Za razliku od eksitonskog slučaja (sl.1) \mathcal{K} nema ekstremum u oblasti niskih frekvencija $\omega < Q_A$.

Ovaj rezultat je posledica činjenice da ovdje neodržanje nije uzeto u obzir i da matrični elementi koji karakterišu feroelektričke imaju energetski mnogo nižu vrijednost i drugačiji odnos nego kod molekularnih kristala.



SL 4.

4. ANALIZA FEROELEKTRIČNIH MODOVA PRI VISOKIM KONCENTRACIJAMA POBUDJENJA

U ovom paragrafu pokušat ćemo ispitati da li u feroelektričima tipa KDP postoji mogućnost pojavljivanja ("soft mode") mekog moda /83/ str.20-26. Prema Bljincu i Žekšu meki mod se dobija iz uslova

$$\frac{1}{\mathcal{E}(\tilde{\omega})} = 0 \quad (4.1)$$

gdje je $\mathcal{E}(\tilde{\omega})$ dielektrična konstanta sistema. Onaj pol ove jednačine (4.1) $\omega = \tilde{\omega}$ koji ima kritičnu zavisnost od temperature tj. $\omega \sim (T-T_c)^{\alpha}$; $\alpha > 0$ po definiciji je meki mod.

Frekvencija $\tilde{\omega}$ je u opštem slučaju kompleksna veličina ($\tilde{\omega} = Re \tilde{\omega} + i Im \tilde{\omega} \equiv \omega_1 + i \omega_2$; $Re |\tilde{\omega}| \equiv \omega_1$; $Im |\tilde{\omega}| \equiv \omega_2$)

pa se na osnovu uzajamnog odnosa realnog i imaginarnog dijela frekvencije mekog moda može govoriti o tome da mod ima rezonantni ili relaksacioni karakter.

Meki mod ima rezonantni karakter ako je $|\omega_1| \gg |\omega_2|$, a relaksacioni karakter ako je $|\omega_1| \ll |\omega_2|$.

Neki meki modovi ne moraju obavezno biti fononskog karaktera tj. mogu se pojaviti kod feroelektričnih pobudjenja tipa uredjeno - neuredjeno (order-disorder). Imajući u vidu (4.1) potrebno je da nadjemo dielektričnu konstantu feroelektrika ali u oblasti temperatura bliskih temperaturama faznih prelaza kada su koncentracije pobudjenja visoke.

Ovakav problem razmatrali smo u eksitonskom slučaju (I.3), a isto tako u /63/ str.109-117, pa izvodjenja nećemo ponavljati već ćemo iskoristiti sledeće relacije

$$L_{(\vec{k}, \omega)} = Q_1(\bar{n}) G_{(\vec{k}, \omega)} + Q_2(\bar{n}) \frac{1}{N^2} \sum_{\vec{q}_1, \vec{q}_2} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega_1 d\omega_2 G_{(\vec{q}_1, \omega_1)} G_{(\vec{q}_2, \omega_2)} G_{(\vec{q}_3, \omega_3)} \quad (4.2)$$

gdje je

$$P_{(\vec{k}, \omega)} = \frac{1}{1+2\bar{n}} L_{(\vec{k}, \omega)} \quad (4.3)$$

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\frac{E_0}{2\theta}} - 1} \approx \frac{2\theta}{E_0} ; \quad \frac{E_0}{2\theta} \ll 1 \quad (4.4)$$

$$Q_1(\bar{n}) = \frac{1+4\bar{n}+8\bar{n}^2+8\bar{n}^3+4\bar{n}^4}{(1+2\bar{n})^4} \quad (4.5)$$

$$Q_2(\bar{n}) = \frac{2}{(1+2\bar{n})^6} ; \quad \vec{q}_3 = \vec{k} - \vec{q}_1 + \vec{q}_2 ; \quad \omega_3 = \omega - \omega_1 + \omega_2 \quad (4.6)$$

U relacijama (4.2) i (4.3) $L_{(\vec{k}, \omega)}$ je Fourier lik pomoćne GF

$$L_{\vec{n}\vec{m}(t)} = \langle\langle \sqrt{1+B_{\vec{n}}^*(t)B_{\vec{n}}(t)} P_{\vec{n}}(t) | P_{\vec{m}}^*(t) \sqrt{1+B_{\vec{m}}^*(t)B_{\vec{m}}(t)} \rangle\rangle, \quad (4.7)$$

koju smo koristili prilikom ispitivanja dielektričnih osobina eksitonskog sistema pri visokim koncentracijama, a $P_{(\vec{k}, \omega)}$ je GF Pauli operatora

$$P_{(\vec{k}, \omega)} = \frac{1}{2\pi} \sum_{\vec{l}} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle\langle P_{(\vec{n}, t)} | P_{(\vec{m}, 0)}^* \rangle\rangle \exp(-i\vec{k}\vec{l} + i\omega t); \quad (4.8)$$

$\vec{l} = \vec{n} - \vec{m}$

Osim ovih GF u izrazima se pojavljuju i bozonske GF

$$G_{(\vec{k}, \omega)} = \frac{1}{2\pi} \sum_{\vec{l}} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle\langle B_{(\vec{n}, t)} | B_{(\vec{m}, 0)}^* \rangle\rangle \exp(-i\vec{k}\vec{l} + i\omega t) \quad (4.9)$$

$\vec{l} = \vec{n} - \vec{m}$

Sada ćemo dati vezu izmedju srednjeg broja popunjenoštvi bozona (\bar{n}) i srednjeg broja popunjenoštvi pauliona (\bar{N})

$$(1-2\bar{N})(1+2\bar{n}) = 1 \quad . \quad (4.10)$$

Ova veza je dobijena u /66/ str. 110-111. polazeći od relacija (I.1.12) i aproksimacije u kojoj je to radjeno.

Koristeći harmonijsku aproksimaciju za bozonske Greenove funkcije $G(\vec{k}, \omega)$ u (4.2), tj.:

$$G_{(\vec{k}, \omega)} \approx G_{(\vec{k}, \omega)}^{(0)} = \frac{i}{2\pi} \frac{1}{\omega - \Omega_h(\vec{k})} \approx \frac{i}{2\pi} \frac{1}{\omega - \Omega_\Delta} ; \quad \Omega_\Delta = \frac{I_{(0)}}{2\hbar} \quad (4.11)$$

gdje je $\Omega_h(\vec{k})$ frekvencija neinteragirajućih ekscitacija i zanemarujući prostornu disperziju u konačnim rezultatima, dobijamo sledeći izraz za paulionsku Greenovu funkciju $\Gamma(\omega)$:

$$\begin{aligned} \Gamma(\omega) &= \frac{i}{2\pi} \frac{1}{\omega - \Omega_\Delta} \left\{ \frac{\Omega_1(\bar{n})}{1+2\bar{n}} + \frac{2\pi}{i} \frac{\Omega_2(\bar{n})}{1+2\bar{n}} (\omega - \Omega_\Delta) \frac{1}{N^2} \cdot \right. \\ &\quad \left. \sum_{\vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3} \int d\omega_1 d\omega_2 G_{(\vec{q}_1, \omega_1)} G_{(\vec{q}_2, \omega_2)} G_{(\vec{q}_3, \omega_3)} \right\} \quad . \end{aligned} \quad (4.12)$$

Dielektričnu konstantu, u izotropnoj aproksimaciji, možemo izraziti preko $\Gamma(\omega)$ po istom pravilu kao i malo prije (3.3) tj.

$$\frac{1}{\epsilon(\omega)} = 1 + \frac{\tilde{\epsilon}_0 E_0^2}{8\pi\hbar} [\Gamma(\omega) + \Gamma(-\omega)]. \quad (4.13)$$

Nakon zamjene $\omega = \omega_1 + i\omega_2$ u (4.13), dobijamo konačno

$$\begin{aligned} \frac{1}{\epsilon(\omega)} &= 1 + \frac{\tilde{\epsilon}_0 E_0^2 \Omega_\Delta A(\theta)}{4\pi\hbar(1+2\bar{n})^5 (\omega_1^2 - \omega_2^2 - \Omega_\Delta^2)^2 + 4\omega_1^2 \omega_2^2} - \frac{\tilde{\epsilon}_0 E_0^2}{4\pi\hbar(1+2\bar{n})^5} \cdot \\ &\quad \cdot \left\{ B(\theta) + \frac{2\Omega_\Delta A(\theta) \omega_1 \omega_2}{(\omega_1^2 - \omega_2^2 - \Omega_\Delta^2)^2 + 4\omega_1^2 \omega_2^2} \right\}. \end{aligned} \quad (4.14)$$

gdje je

$$A(\theta) = 1 + 4\bar{n} + 8\bar{n}^2 + 8\bar{n}^3 + 4\bar{n}^4 + \frac{1}{2(1+2\bar{n})^2}, \quad (4.15)$$

$$B(\theta) = \frac{3\pi}{64(1+2\bar{n})^2 Q_x(0)}, \quad (4.16)$$

i $Q_x(0) = \frac{\chi(0)}{\hbar}$ je frekvencija prenosa ekscitacija u fero-elektriku.

Kao što se vidi jednačinu $\frac{1}{E(\omega)} = 0$ zadovoljavaju u principu veličine ω_1 i ω_2 koje su funkcije temperature. Ako desnu stranu (4.14) izjednačimo sa nulom dobit ćemo vrlo komplikovan sistem algebarskih jednačina, koji se ne može riješiti bez upotrebe računara. Zato ćemo se ograničiti aproksimacijom koju ćemo zvati rezonantnom tj. pretpostaviti ćemo da je

$$|\omega_1^2 - (\omega_2^2 + Q_A^2)| \ll 2\omega_1 |\omega_2| \quad (4.17)$$

tada dobijamo da je

$$\omega_1 \omega_2 = -\frac{Q_A A(\theta)}{2B(\theta)}. \quad (4.18)$$

Na osnovu (4.18) i jednačine $E(\omega)^{-1} = 0$ slijedi bikvadratna jednačina za ω_1

$$\omega_1^4 - \left[Q_A^2 - \frac{4\pi\hbar(1+2\bar{n})^5 Q_A A(\theta)}{8\epsilon_0 E_0^2 B(\theta)} \right] \omega_1^2 - \frac{Q_A^2 A(\theta)^2}{4B(\theta)^2} = 0. \quad (4.19)$$

Prije nego što predjemo na rješavanje ove jednačine (4.19) izvršit ćemo procjenu veličina pojedinih članova

$$\begin{aligned} B_{(\theta)} &\sim 10^{-12} \text{ Hz}^{-1} ; \quad A_{(\theta)} \sim 1 ; \quad Q_A \sim 5 \cdot 10^{13} \text{ Hz} \\ \tilde{\gamma}_o &\sim 10^{-24} \text{ cm}^3 ; \quad E_o^2 \sim 10^{12} \text{ erg/cm}^3 \end{aligned} \quad (4.20)$$

odnosno

$$\begin{aligned} Q_A^2 &\sim 10^{27} \text{ Hz}^2 ; \quad \frac{Q_A^2 A^2(\theta)}{4 B^2(\theta)} \sim 10^{51} \text{ Hz}^4 \\ \frac{4\pi\hbar(1+2\bar{n})^5 Q_A \cdot A(\theta)}{\tilde{\gamma}_o E_o^2 B^2(\omega)} &\sim 10^{26} \text{ Hz}^2 . \end{aligned} \quad (4.21)$$

S obzirom na ukažane redove veličina, jednačinu (4.19) možemo rešavati u različitim aproksimacijama.

Najgrublja bi bila da se odbaci treći član iz jednačine (4.19) i tada imamo po jedno rješenje

$$\omega_1 = Q_A - \frac{2\pi\hbar(1+2\bar{n})^5 A(\theta)}{\tilde{\gamma}_o E_o^2 B^2(\theta)} \quad (4.22)$$

$$\omega_2 = -\frac{A(\theta)}{2B(\theta)} . \quad (4.23)$$

Kao što se vidi $\omega_1 \sim 5 \cdot 10^{13}$ Hz, a ω_2 je za dva reda veličine manje, pa uslov za meki mod

$$\omega_1 + i\omega_2 = 0 \quad (4.24)$$

možemo svesti na

$$\omega_1 + i\omega_2 \approx \omega_1 = 0 . \quad (4.25)$$

Ovo poslednje s obzirom na (4.4), (4.15), (4.16), (4.20) i (4.22) daje temperaturu prelaza

$$\theta_0 = 0.192 I_{(0)} ; I_{(0)} \sim 2\hbar Q_\Delta \quad (4.26)$$

$$T_C = 139 \text{ K} .$$

Prema tome u feroelektriku postoji meki mod rezonantnog tipa $|\omega_1| \gg |\omega_2|$ i on daje navedenu kritičnu temperaturu (4.26)

Možemo razmatrati i drugi granični slučaj kada je

$$|\omega_1^2 - (\omega_1^2 + Q_\Delta^2)| \gg 2\omega_1 |\omega_2| . \quad (4.27)$$

U tom slučaju (4.27) dobijamo sledeću bikvadratnu jednačinu za ω_1

$$\omega_1^4 - \left[Q_\Delta^2 - \frac{\tilde{\tau}_0 E_0^2 Q_\Delta A(\theta)}{4\pi\hbar(1+2\bar{n})^5} \right] \omega_1^2 - \frac{\tilde{\tau}_0^4 E_0^8 A(\theta)^2 B(\theta)^2 Q_\Delta^2}{32^2 \pi^4 \hbar^4 (1+2\bar{n})^{20}} = 0 \quad (4.28)$$

Ova aproksimacija je dobra kada smo u oblasti frekvencija dalekih od frekvencija feroelektričnih pobudjenja Q_Δ .

Sada ćemo procjeniti veličinu pojedinih članova iz (4.28)

$$Q_\Delta^2 \sim 10^{27} \text{ Hz}^2 ; \quad \frac{\tilde{\tau}_0 E_0^2 Q_\Delta A(\theta)}{4\pi\hbar(1+2\bar{n})^5} \sim 10^{26} \text{ Hz}^2$$

$$\frac{\tilde{\tau}_0^4 E_0^8 A(\theta)^2 B(\theta)^2 Q_\Delta^2}{32^2 \pi^4 \hbar^4 (1+2\bar{n})^{20}} \sim 10^{52} \text{ Hz}^4 . \quad (4.29)$$

Analogno kao kod rješavanja (4.19) izvršit ćemo istu aproksimaciju tj. odbaciti treći član iz jednačine (4.28) i dobijamo po jedno rješenje

$$\omega_1 = \Omega_\Delta - \frac{\tilde{\gamma}_0 E_0^2 A(\theta)}{8\pi\hbar(1+2\bar{n})^5}, \quad (4.30)$$

$$\omega_2 = - \frac{\tilde{\gamma}_0^2 E_0^4 A(\theta) B(\theta)}{32\pi^2 \hbar^2 (1+2\bar{n})^{10}}. \quad (4.31)$$

Vidimo da je opet $\omega_1 \gg |\omega_2|$, pa vrijedi uslov za meki mod (4.23) tj. $\omega_1 + i\omega_2 \approx \omega_1 = 0$.

Na osnovu (4.4), (4.15), (4.16), (4.20) i (4.30) dobijamo da je u ovom slučaju temperatura prelaza

$$\Theta_c = 0.121 T_{(0)} ; \quad T_c = 87 K. \quad (4.32)$$

Kao zaključak analize provedene u ovom paragrafu možemo navesti da:

- a) postoji meki mod u feroelektriku tipa KDP,
- b) meki mod je rezonantnog tipa $|R_e \omega| \gg |T_m \omega|$ i
- c) kritična temperatura mekog moda je reda 100 K.

Z A K L J U Č A K

Rezultati analiza provedenih u ovoj disertaciji mogu se rezimirati na slijedeći način:

a) Nadjen je izraz za tenzor dielektrične permeabilnosti molekularnih kristala koji se može koristiti pri bilo kakvim koncentracijama eksitona. Pri dobijanju ovog izraza u račun su uključeni i normalni i kinematički eksitonski nivoi. Analizom dobijenog izraza zaključeno je da pri danas dostignutim koncentracijama eksitona koje su 10^{-5} - 10^{-3} ne treba očekivati nikakve spektralne razlike u odnosu na slučaj iščezavajuće malih koncentracija. Ukoliko bi se dostigla koncentracija reda jedinice onda bi širenje linija i koeficijent apsorpcije postali za red veličine veći od do danas izmjerene vrijednosti. Prema tome ovaj dio analiza tek treba da bude podvrgnut eksperimentalnoj provjeri ukoliko se konstruišu takvi laseri koji su u stanju da praktično pobude sve molekule kristala.

b) Ispitivanje uticaja kombinovanih efekata eksiton-eksiton i eksiton-fonon interakcije na koeficijent apsorpcije kristala pokazalo je da se u ovome pojavljuju dva pika, kako to slijedi i iz eksperimentalnih podataka. Jedan pik je posljedica eksiton-fonon interakcije dok drugi nastaje uslijed eksiton-eksiton interakcije i pojave kinematičkih nivoa. Ovaj drugi pik je rezultat korektnijeg matematičkog tretmana eksiton-eksiton interakcije u odnosu na ono što se do danas činilo jer do sada se smatralo da se apsorpcioni pikovi pojavljuju isključivo uslijed eksiton-fonon interakcije.

c) Analizirani su kinematički eksitonski nivoi u prisustvu fonona i postavljena je hipoteza da anomalno visoka širenja apsorpcionih linija koja se dobijaju u eksperimentu treba pripisati kinematičkim nivoima, a ne normalnim eksitonskim nivoima. Numerička analiza koja je izvršena za naftacen i benzol kao i poređenje teorijskih rezultata sa eksperimentalnim izgleda da potvrđuju pravilnost postavljene hipoteze.

d) Nadjen je tenzor dielektrične permeabilnosti za feroelektrik pri niskim i pri visokim koncentracijama feroelektričnih pobudjenja uz dužno uračunavanje kinematičkih efekata. Pokazano je da kinematička interakcija feroelektričnih pobudjenja pri niskim koncentracijama ne stvara pik u koeficijentu apsorpcije (kao što to biva kod eksitona) i to se može objasniti specifičnim odnosom matričnih elemenata koji figurišu u hamiltonijanu feroelektričnog sistema. Tenzor dielektrične permeabilnosti pri visokim koncentracijama bio je iskorišten za analizu egzistencije mekih modova u feroelektriku tipa KDP. Pokazano je da meki mod postoji, da je rezonantnog tipa i da daje temperaturu prelaza 100 K što se uklapa u eksperimentalne podatke za feroelektrične tipa KDP.

e) Analiziran je uticaj eksiton-fonon interakcije na formiranje eksitonskog kondenzata. Pokazano je da ova interakcija mehanizmom virtuelne razmjene fonona može da dovede do Bose kondenzacije optičkih pobudjenja. Stvaraju se eksitonske kaplje koje imaju superfluidni spektar. U slučaju multinivoske šeme pored superfluidnih pobudjenja pojavljuju se pobudjenja koja imaju kvazilinijski spektar. U složenoj rešetci prisustvo

kondenzata dovodi do specifične apsorpcije, a takođe i do stimulisane emisije. Uslovi za stimulisanu emisiju detaljno su analizirani.

Izvršene analize skopčane su uglavnom sa veoma glomaznim matematičkim izrazima pa su prilikom procjena korišćene manje ili više grube aproksimacije. U izvjesnim slučajevima teorijske procjene su u dobroj saglasnosti sa eksperimentalnim podacima pa se u ovim slučajevima i polazne pretpostavke i učinjene aproksimacije mogu smatrati opravdane. Ovo se u prvom redu odnosi na širenje eksitonskih linija, zatim na ponašanje koeficijenta apsorpcije svjetlosti i konačno na procjenu karaktera mekih modova i temperature prelaza u feroelektricima. Što se tiče problema Bose kondenzacije eksitona i rezultata koji su ovdje dobiveni, za sada ne postoje pouzdani eksperimenti koji bi dobjene terijske zaključke potvrdili ili opovrgli. U disertaciji su predloženi izvjesni eksperimenti koji bi bili u stanju da testiraju ovaj dio teorije.

Reference

1. Frenkel I., Phys.Rev., 37, 17, 1931.
2. Frenkel I., Phys.Rev., 37, 1276, 1931.
3. Peierls R., Ann.Phys., 13 (5), 905, 1932.
4. Davidov A.S., ŽETE, 18, 210, 1948.
5. Agranović V.M., Teorija eksitonov, "Nauka", Moskva 1968.
6. Davidov A.S., Teorija molekularnih eksitonov, Moskva 1968.
7. Davidov A.S., Kvantovaja mehanika, "Nauka", Moskva 1973.
8. Agranović V.M., ŽETF, 37, 430, 1959.
9. Lalović D., Tošić B.S., Žakula R., Phys.Rev., 178, 1472, 1969.
10. Tošić B.S., FTT, 9, 1713, 1967.
11. Bogoliubov, N.N., Lectures on Quantum Statistics, N.Y. 1967.
12. Agranović V.M. i B.S. Tošić, ŽETF, 53, 149, 1967.
13. Tyablikov S.V., Metodi kvantovoj teoriji magnetizma, "Nauka", Moskva 1975.
14. Tošić B.S., Marinković M.M., Phys.Letters, 51A, 127, 1975.
15. Urbach F., Phys.Rev., 92, (1324, 1953).
16. Marinković M.M., Tošić B.S., Phys.Stat.Sol.(b), 67, 435, 1975.
17. Davidov A.S., Teorija tverdogo tela, "Nauka", Moskva, 1976.
18. Isihara A., Statističeskaja fizika, Mir, Moskva 1973.
19. Marinković M.M., Doktorska disertacija, PMF Novi Sad 1975.
20. Knox R., Theory of Excitons, Mir, Moscow 1966.
21. Tošić B.S., Marinković M.M. i Žakula R.B., Zbornik radova PMF Novi Sad br.6, 1976.
22. Davidov A.S., ŽETF, 20, 760, 1950.
23. Hadžiahmetović D., Marinković M., Djordjević R., Tošić B., Nuovo Cimento, 50B, 161, 1979.
24. Škrinjar M.J., Doktorska disertacija, PMF Novi Sad 1975.
25. Hadžiahmetović D., Doktorska disertacija, PMF Sarajevo 1978.
26. Dayson F.J., Phys.Rev. 102, 1217, 1230, 1966.
27. Hadžiahmetović D., Pirić M., Tošić B.S., Phys.Stat.Sol.(b) 83, 479. 1977.

- 28.Pirić M., Marinković M.M., Tošić B.S., Physica 90A, 597, 1978.
- 29.Tošić B.S., Statistička fizika, Novi Sad, 1978.
- 30.Mirjanić D., Magistarski rad: Uticaj mehaničkih oscilacija na kristalooptičke fenomene, Zagreb, 1981.
- 31.Maksimović R.S., Škrinjar M.J., Tošić B.S., Physica 97A, 163, 1978.
- 32.Tošić B.S., Marinković M.M., Phys.Stat.Sol. (b) 76, K85, 1976.
- 33.Tošić B.S., Marinković M.M., Berar S., Phys.Stat.Sol. (b) 81, 245, 1977.
- 34.Mirjanić D., Hadžiahmetović D., Phys.Lett. 90A, 264, 1982.
- 35.Kapor D., Ivić A., Phys.Stat.Sol.(b) 90B, 157, 1978.
- 36.Kapor D., Žakula R., Phys.Stat.Sol.(b) 97K 81, 1980.
- 37.Goldhirsch I., Levich G., Yakhot V., Phys.Rev. B 19. 4780, 1979.
- 38.Stojanović S.D., Škrinjar M.J., Phys.Stat.Sol.(b), 84, K 101, 1977.
- 39.Dzyaloshinski I.E., Pitaevski L.P., ŽETF, 36, 1797, 1959.
- 40.Kapor D.V., Stojanović S.D., Škrinjar M.J., Tošić B.S., Phys. Stat. Sol. (b), 74, 103, 1976.
- 41.Stojanović S.D., Škrinjar, M.J., Tošić, B.S., Phys.Lett. 59A(5), 396, 1976.
- 42.Marinković M.M., Maksimov J., Škrbić Ž., Physica 80c, 585, 1975.
- 43.Stojanović S.D., Šeterajčić J.P., Škrinjar M.J., Tošić B.S., Phys.Stat.Sol., 79, 433, 1977.
- 44.Kozmidis-Lubarić U.R., Tošić B.S., Physica 112B, 331, 1982.
- 45.Škrbić Ž.M., Škrinjar M.J., Kapor D.V., Phys.Stat.Sol. (b) 83, k 125, 1977.
- 46.Agranović V.M., Ginzburg V.L., Kristalooptika s učetom prostranstvenoi dispersii i teorija eksitonov, "Nauka", Moskva, 1965.
- 47.Kapica P.L., DAN SSSR 18, No. 1, 29, 1938. ŽETF, 11, 1, 1941., ŽETF, 11, 581, 1941.

48. Abrikosov A.A., Gorkov L.P. Dialožinskii I.E., Metodi kvantovoi teoriji v statističeskoi fiziki, Moskva 1962.
49. Bogoliubov N.N., Izabranie trudi, Tom 2, "Naukova Dumka", Kiev, 1970.
50. Landua L.D., ŽETF, 11, 592, 1941, ŽETF, 14, 112, 1944.
51. Bogoliubov N.N., J.Phis., 9, 23, 1947.
52. Bogoliubov N.N., Nuovo Cimento, 7, 794, 1958.
53. Nandakumaran V.M., Sihna K.P., Z.Phys. B22, 173, 1975.
54. Fröhlich J., Proc.Roy.Soc., A215, 291, 1952.
55. Blatt J.M., Boer K.W., Brand W., Phys.Rev., 126, 1261, 1962.
56. Chesnut D.B., J.Chem.Phys., 41, 472, 1964.
57. Witkovski A., Acta phys.Polon., 30, 431, 1966., 31, 1, 1967.
58. Hanamura E., Haug H., Phys.Rep., 33, 209, 1977.
59. Kotelnikov Yu.E., Kochelaec B.I., Phys.Stat.Sol(b), 81, 747, 1977.
60. Evans W.A.B., Imry Y., Nuovo Cimento, 63B, 155, 1969.
61. Efremov N.A., Kaminskaja E.P., FTT 15, 3338, 1973.
62. Hadžiahmetović D., Mirjanić D., Acta Phys.Aus. 54, 211, 1982.
63. Škrinjar M.J., Kapor D.V., Mirjanić D., Physica 101B, 247, 1980.
64. Volkenstein M.V., General Biophysics, Nauka, Moscow 1978.
65. Simpson O., Proc.Roy.Soc. A238, 402, 1956.
66. Kapor D.V., Doktorska disertacija, Novi Sad, 1979.
67. Zubarev D.N., Neravnovesnaja statističeskaja termodinamika "Nauka", Moskva 1971.
68. Djordjević R., Stojanović S.D., Žakula R.B., J.Low.Temp. Phys. 6, 287
69. Žakula R.B., Lalović D.J., Phys.Stat.Sol., 40, 235, 1970.
70. Bonch-Bruevich V.B., Tyablikov S.V., Metod funkcií Grina v stat.Mehanike, Moskva 1961.
71. Trifaj M., Czes.J.Phys. 13, 631, 1963.

72. Mosalenko S.A., FTT, 4, 276, 1962.
73. Casella R.C., Jour.Appl.Phys., 34, 1703, 1963.
74. Keldiš L.V., Kozlov A.N., ŽETF, 54, 978, 1968.
75. Bocchieri, P., Seneci F., Nuovo Cimento, 18 B, 392, 1965.
76. Kohn W., Sherrington D., Rev.Mod.Phys., 40, 1, 1970.
77. Keldiš I.V., Problemi teoretičeskoj fiziki, "Nauka", Moskva, 1972.
78. Mirjanić D., Škrinjar M., Kapor D., Fizika V12, 302, 1980.
79. Stamenković S., Stojanović S.D. and Žakula R.B., Phys.Stat.Sol.(b) 80, 460, 1970.
80. Lalović D.I., Žakula R.B., Phys.Stat.Sol., 40, 235, 1970.
81. Sonin A.S., Strukov B.A., Vedenie v segnetvelektričestvo, Visšaja škola, Moskva 1970.
82. Lines M.E., Glass A.M., Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials, Clarendon Press, Oxford 1977.
83. Blinc R., Žekš B., Soft Modes in Ferroelectrics and Antiferroelectrics, NHPC, Amsterdam 1974.
84. Jona F., and Shirane G., Ferroelectric Crystals, Pergamon Press, Oxford 1962.
85. Samara G.A., Ferroel., 7, 221, 1974.
86. Hamilton W.C., Ibers J.A., Hydrogen Bonding in Solids, W.A. Benjamin Inc., New York 1968.
87. Vaks V., Vedeniv v mikroskopické teorii segnetoelektrikov Nauka, Moskva 1973.
88. Cochran W., Adv.Phys. 9, 387, 1960.
89. Stanley H.E., Introduction to the Phase Transitions and Critical Phenomena, Clarendon Press, Oxford 1971.
90. Kobayashi K., J.Phys.Soc.Japan 24, 497, 1968.

91. Blinc R., J.Phys.Chem.Solids 13, 204, 1960.
92. Landau L.D., Lifšic E.M., Kvantovaja mehanika (III izd.)
Nauka, Moskva 1974.
93. de Gennes P.G., Sol.St.Commun. 1, 132, 1963.
94. Huang K., Statistical Mechanics, J.Wiley, New York 1963.
95. Tokunaga M. and Matsubara T., Progr.Theor.Phys. 35, 581, 1966.
96. Tokunaga M., Progr.Theor.Phys., 36, 857, 1966.
97. Novaković L., The Pseudo-Spin Method in Magnetism and
Ferroelectricity, Pergamon Press, Oxford 1975.
98. Blinc R. and Svetina S., Phys. Rev., 147, 423, 1966.
99. Messiah A., Quantum Mechanics II, NHPC, Amsterdam 1970.
100. Pfeuty P., J.Phys. C 9, 3993, 1976.
101. Pfeuty P. and Elliott R.J., J.Phys.C 4, 2370, 1971.
102. Kapor D., Phys.Stat. Sol.(b) 74, 497, 1976.
103. Brout R., Müller and Thomas H., Sol.St.Commun. 4, 507, 1966.
104. Benepe J.W. and Reese W., Phys.Rev. B 3, 3032, 1971.
105. Kittel C., Uvod u fiziku čvrstog stanja, Savremena admini-
stracija, Beograd 1970.
106. Landau L.D., Lifšic E.M., Statističeskaia fizika (III izd.),
Nauka, Moskva 1976.
107. Ma S.K., Modern Theory of Critical Phenomena, Benjamin New
York 1976.
108. Schmidt V.H., Western A.B. and Baker A.G., Phys. Rev.Lett.
37, 839, 1976.
109. Western A.B., Baker A.G., Bacon C.A. and Schmidt v.H.,
Phys.Rev. B 17, 4461, 1978.
110. Bastie P., Vallade M., Vettier C., Zeyen C.M., Phys.Rev.Lett.
40, 337, 1978.
111. Kapor D.V., Zbornik radova PMF, Novi Sad, 10, 249, 1980.
112. Pytte E. and Thomas H., Phys.Rev. 175, 610, 1968.
113. Vaks V.G., Zein N.E., Strukov A.B., Phys.Stat.Sol.(1) 30, 801
1975

114. Prelovšek P. and Pirc R., J.Phys. C 10, 861, 1977.
115. Prelovšek P. and Sega I., J.Phys. C 11, 2103, 1978.
116. Chabin M. and Gilleta F., Ferroel. 15, 149, 1977.
117. Vietra S., de las Heras D. and Gonzalo J., Phys. Rev. Lett. 41, 1822, 1978.
118. Mackowiak M., Stankowski J., Žekš B. and Blinc R., Phys. Rev. B19, 1651, 1979.
119. Drell S.D., Weinstein M. and Yankielowicz, Phys. Rev. D 16, 1769, 1977.
120. Young A.P. and Elliot R.J., J.Phys. C7, 2721, 1974.
121. Yanase A., Takeshige Y. and Suzuki M., J.Phys.Soc.Japan 41, 1108, 1976.
122. Oitmaa J. and Plischke M., J.Phys. C9, 2093, 1976.
123. Kapor D.V., Zbornik radova PMF Novi Sad, 9, 333, 1979.
124. Vietra S., de las Heras C. and Gonzalo J., Solid State Commun. 31, 175, 1979.
125. Ramakrishnan V. and Tanaka T., Phys. Rev. B16, 422, 1977.
126. Kapor D.V. and Tošić B.S., Physica 103A, 609, 1980.