U N I V E R Z I T E T U N O V O M S A D U

PRIRODNO - MATEMATIČKI FAKULTET

K I Š L. K L A R A

K I N E M A T I Č K I E K S I T O N S K I N I V O I Z A M U L T I N I V O V S K U S H E M U

- Diplomski rad -

Zahvaljujem se profesoru dr. Bratislavu S.Tošiću na svesrednoj pomoći koje mi je pružio pri izradi ovog diplomskog rada.

S A D R Ž A J

U V O D

Cilj ovog diplomskog rada sastoji se u tome da se metodom Greenovih funkcija nešto detaljnije nego što je to do danas u literaturi činjeno ispita sistem Frenkelovih eksitona. Ova detaljnija analiza odnosi se u prvom redu na ispitivanje mogućnosti da se u molekularnom kristalu osim eksitona pojave još neke ekscitacije koje takodje predstavljaju pobudjenja optičkog tipa. Mogućnost pojave dopunskih ekscitacija može se a priori predvideti na osnovu poznate činjenice da multi-čestične i multi-kvazičestične interakcije dovode do stvaranja novih ekscitacija u odnosu na one ekscitacije koje se dobijaju u harmonijskoj aproksimaciji. Ova činjenica koja je svojevremeno dovela u teoriju elektronskog gasa do otkrića plazmona (plazmoni su bozonske ekscitacije u fermionskom gasu koje se pojavljuju kao dopunski polovi višečestičnih elektronskih funkcija Greena) kao da je zaboravljena u analizama kvazičestičnih sistema, mada je potpuno jasno da multi-kvazičestične Greenove funkcije mogu da imaju dopunske polove u odnosu na pol jedno-kvazičestične funkcije Greena.

U radi će konkretno biti ispitano da li kinematička i dinamička interakcija eksitona dovode do dopunskih elementarnih ekscitacija optičkog tipa u molekularnim kristalima.

I GLAVA

POBUDJENJA ELEKTRONSKOG PODSISTEMA U POLUPROVODNICIMA I DIELEKTRICIMA

& 1. Hamiltonijan elektronskog podsistema

U kristalu koje predstavlja kolektiv čestica (atoma ili molekula) koji ima odredjenu geometrijsku strukturu i u kome čestice medjusobno interaguju može da nastupi više vrsta pobudjivanja. Obično se pobudjuje jedna ČESTICA (ili mali broj u odnosu na ukupan broj čestica) i tada se zbog sila kojima čestice izmedju sebe deluju pobudjenje prenosi i na sve ostale čestice u kristalu. Ovakav talas pobudjenja bitno se razlikuje po svojim karakteristikama od pobudjenja individualne čestice u kristalu. Drugim rečima pobudjenje kristala nosi u sebi žig celog kolektiva i to u prvom redu njegove unutrašnje dinamike i njegovih geometrijskih svojstva.

Najpoznatiji tip kolektivnih pobudjenja kristala su mehaničke ekscilacije ili fononi koji nastaju tako što se jedan atom kristala izvede iz ravnotežnog položaja pa se zatim njegovo oscilovanje prenese i na sve ostale atome. U teoriji fonona ne ulazi se u osobine individualne čestice i ona se u teoriji tretira kao materijalna tačka. Od karakteristika čestica jedino u račun ulazi njena masa.

Drugi tipovi pobudjenja zahtevaju da se vodi računa o individualnim osobinama čestica, ali ni tada se ne vodi računa o svim individualnim karakteristikama, već samo o onim koje za date energije pobudjivanja mogu da budu aktuelne. Tako na primer pobudjivanje spinskog podsistema ("prevrtanje" spinova 3d ljuski kod prelaznih metala) dovodi do kolektivnih spinskih ekscitacija sistema i ove ekscitacije se nazivaju magnonima. Za pobudjivanje spinskih ekscitacija potrebne su energije približno iste kao i za pobudjivanje mehaničkih ekscitacija, pa su glavni "ekscitator" za fonone i magnone toplotni kvanti.

Pobudjivanje unutrašnjih molekularnih vibracionih nivoa zahteva veće energije i to se obično postiže infracrvenim zracima ili vidljivom svetlošću. Kolektivne ekscitacije ovoga tipa nazivaju se vibronima, a ponekad i eksitonima.

Najveće energije zahtevaju pobudjenja elektrona u atomima ili molekulima. Pobudjivanje se vrši vidljivom svetlošću. Elektronsko pobudjenje jednog molekula ili atoma prenosi se na ostale čestice kristala i tako nastaju kolektivna pobudjenja elektronskog podsistema koja se nazivaju eksitonima ili češće optičkim pobudjenjima sistema.

Eksitone možemo podeliti u dve grupe. Jedna su eksitoni koji nastaju u poluprovodnicima i oni se nazivaju Wannier-Mott-ovim eksitonima. Eksiton Wannier-Mott-a predstavlja par elektron-šupljina pri čemu se elektron nalazi u provodnoj zoni, a šupljina u popunjenoj. Elektron i šupljina se ne kreću nezavisno, jer su kao pozitivno i negativno naelektrisanje povezani Coulomb-ovom silom. Dogod ova veza postoji kroz poluprovodnik ne teče električna struja već se po njemu kreće električno neutralni kompleks - eksiton Wannier-Mott-a. Treba istaći da pobudjeni elektron u poluprovodnicima ne ostaje u svom atomu u kome ostaje šupljina, pa je razmak izmedju elektrona i šupljine relativno velik - nekoliko mikrona. Zbog toga se ovi eksitoni još nazivaju eksitonima velikog radijusa.

U molekularnim kristalima (antracen, naftalin, naftacen, benzol, i plemeniti gasovi u čvrstom stanju) usled dejstva svetlosni elektron se pobudjuje u više energetsko stanje, a na njegovom mestu ostaje šupljina. Karakteristično medjutim da ovde par elektron-šupljina ostaje u samom molekulu, a na ostale molekule prenosi se samo akt ovakvog pobudjivanja, tj.i u njima dolazi do stvaranja parova elektron-šupljina. Ovakvi eksitoni koji imaju mali radijus--reda veličine nekoliko angstrema - su Frenkelovi eksitoni.

Dalja analiza u ovom radu biće posvećena Frenkelovim eksitonima i njihovim osobinama. Osnovna interakcija u molekularnim kristalima je interakcija električnih dipola i ona ima oblik

$$W_{\vec{n}\vec{m}} = \frac{e^2}{|\vec{n}-\vec{m}|}\left\{\vec{\xi}_{\vec{n}}\vec{\xi}_{\vec{m}} - 3\frac{[\vec{\xi}_{\vec{n}}(\vec{n}-\vec{m})][\vec{\xi}_{\vec{m}}(\vec{n}-\vec{m})]}{|\vec{n}-\vec{m}|^2}\right\} \qquad \text{I.1.1.}$$

U ovoj formuli $\vec{\xi}_{\vec{n}}$ i $\vec{\xi}_{\vec{m}}$ predstavljaju unutrašnje koordinate molekula u čvorovima rešetke $\vec{n}$ i $\vec{m}$, a e je elementarno naelektrisanje. Ukupni hamiltonijan sistema može se napisati kao

$$H = \sum_{\vec{n}} H_{\vec{n}} + \frac{1}{2}\sum_{\vec{n},\vec{m}} W_{\vec{n}\vec{m}} \qquad \text{I.1.2.}$$

gde je $H_{\vec{n}}$ hamiltonijan individualnog molekula.

Ako u hamiltonijanu I.1.2. predjemo na reprezentaciju druge kvantizacije uvodeći Fermi operatore $a_{\vec{n}f}$ i $a^{+}_{\vec{n}f}$ koji anihiliraju odnosno kreiraju elektron na čvoru $\vec{n}$ u kvantnom stanju f, onda se hamiltonijan može napisati u obliku

$$H = \sum_{\vec{n}f} E_f a^{+}_{\vec{n}f} a_{\vec{n}f} + \frac{1}{2}\sum_{\substack{\vec{n}\vec{m}\\ f_1f_2f_3f_4}} V_{\vec{n}\vec{m}}(f_1f_2f_3f_4)\, a^{+}_{\vec{n}f_1} a^{+}_{\vec{m}f_3} a_{\vec{m}f_4} a_{\vec{n}f_2}$$

$$f, f_1, f_2, f_3, f_4 \in (0,1,2,\ldots,w) \qquad \text{I.1.3.}$$

gde je

$$H_{\vec{n}}\varphi^{f}_{\vec{n}}(\vec{\xi}_{\vec{n}}) = E_f \varphi^{f}_{\vec{n}}(\vec{\xi}_{\vec{n}})$$

$$V_{\vec{n}\vec{m}}(f_1f_2f_3f_4) =$$

$$= \int d^3\vec{\xi}_{\vec{n}}\, d^3\vec{\xi}_{\vec{m}}\, \overset{*}{\varphi}{}^{f_1}_{\vec{n}}(\vec{\xi}_{\vec{n}})\overset{*}{\varphi}{}^{f_3}_{\vec{m}}(\vec{\xi}_{\vec{m}}) W_{\vec{n}\vec{m}}(\vec{\xi}_{\vec{n}}, \vec{\xi}_{\vec{m}}) \varphi^{f_4}_{\vec{m}}(\vec{\xi}_{\vec{m}})\varphi^{f_2}_{\vec{n}}(\vec{\xi}_{\vec{n}})$$

I.1.4.

Veličine E_f su energije elektrona u kvantnim stanjima f, a funkcije $\varphi^f_{\vec{n}}$ su svojstvene funkcije hamiltonijana izolovanog molekula.

Bitno je istaći [1] da prelaz od I.1.2. na I.1.3. važi za slučaj pobudjivanja samo jednog elektrona u molekulu. Otuda možemo pisati

$$\sum_{f=0}^{w} a^+_{\vec{n}f} a_{\vec{n}f} = 1 \qquad \text{I.1.5.}$$

Simbol 0 označava osnovno stanje molekula, a simbol w najviše energetsko stanje koje elektron može da postigne prilikom pobudjivanja svetlošću.

Uslov I.1.5. izdvaja iz celokupnog prostora elektronskih stanja aktuelni podprostor

$$S_{\vec{n}} = \{ |1_0 0_1 0_2 \ldots 0_w\rangle ; |0_0 1_1 0_2 \ldots 0_w\rangle ; \ldots ; |0_0 0_1 0_2 \ldots 1_w\rangle \} \qquad \text{I.1.6.}$$

Celokupni kristalni prostor je direktni produkt prostora $S_{\vec{n}}$ po svim čvorovima rešetke i hamiltonijanom I.1.3. deluje samo u ovom prostoru. Fermi operatori $a^+_{\vec{n}f}$ i $a_{\vec{n}f}$ zadovoljavaju uobičajene fermionske komutacione relacije

$$\{a_{\vec{n}f} , a^+_{\vec{n}'f'}\} = \delta_{\vec{n}\vec{n}'} \delta_{ff'} \qquad \{a^+_{\vec{n}f} , a^+_{\vec{n}'f'}\} = \{a_{\vec{n}f} , a_{\vec{n}'f'}\} = 0 \qquad \text{I.1.7.}$$

i pretpostavlja se da se talasne funkcije izolovanih molekula (de facto talasne funkcije elektrona u različitim molekulima) toliko slabo prekrivaju da se efekt prekrivanja u daljem računu zanemaruje.

& 2. Prelaz na kvazi-Pauli operatore

Činjenica da hamiltonijan I.1.3. deluje u prostoru konstruisanom od podprostora $S_{\vec{n}}$ može da se iskoristi da od hamiltonijana sistema jako interagujućih elektrona I.1.4. predjemo na hamiltonijan slabo neidealnog gasa kvazičestica. Ako uvedemo operatore

$$\mathcal{P}_{\vec{n}f} = a^+_{\vec{n}0} a_{\vec{n}f} \qquad \mathcal{P}^+_{\vec{n}f} = a^+_{\vec{n}f} a_{\vec{n}0} \quad \text{za} \quad f \neq 0 \tag{I.2.1.}$$

čije je fizički smisao očigledan (operator $\mathcal{P}_{\vec{n}f}$ kreira pobu - djenje tipa f sa energijom $E_f - E_0$ na molekulu u čvoru $\vec{n}$) hamiltonijan I.1.3. može se napisati u obliku hamiltonijana slabo neidealnog gasa po operatoru $\mathcal{P}$.

Pre nego što predjemo na proceduru prevodjenja če- stičnog na kvazičestični hamiltonijan razmotrićemo komutaci- one relacije (kinematiku) operatora $\mathcal{P}$ i $\mathcal{P}^+$ koje ćemo u da - ljem tekstu nazivati kvazi-Pauli operatorima.

Formiraćemo prvo proizvod

$$\mathcal{P}^+_{\vec{n}f} \mathcal{P}_{\vec{n}f'} = a^+_{\vec{n}f} a_{\vec{n}0} a^+_{\vec{n}0} a_{\vec{n}f'} = a^+_{\vec{n}f} (1 - a^+_{\vec{n}0} a_{\vec{n}0}) a_{\vec{n}f'} =$$

$$= a^+_{\vec{n}f} a_{\vec{n}f'} - a^+_{\vec{n}f} a^+_{\vec{n}0} a_{\vec{n}0} a_{\vec{n}f'} = a^+_{\vec{n}f} a_{\vec{n}f'} \tag{I.2.2.}$$

Poslednji stav u formi I.2.2. sledi na osnovu očigledne či - njenice da je produkt $a^+_{\vec{n}f} a^+_{\vec{n}0} a_{\vec{n}0} a_{\vec{n}f'}$ ravan nuli u pod - prostoru $S_{\vec{n}}$.

Sledeći proizvod koji je bitan za formiranje komu- tacionih relacija je

$$\mathcal{P}_{\vec{n}f} \mathcal{P}^+_{\vec{n}f'} = a^+_{\vec{n}0} a_{\vec{n}f} a^+_{\vec{n}f'} a_{\vec{n}0} = a^+_{\vec{n}0} (1 - a^+_{\vec{n}f} a_{\vec{n}f}) a_{\vec{n}0} =$$

$$= a^+_{\vec{n}0} a_{\vec{n}0} - a^+_{\vec{n}0} a^+_{\vec{n}f} a_{\vec{n}f'} a_{\vec{n}0} = a^+_{\vec{n}0} a_{\vec{n}0} = 1 - \sum_{f''=1}^{w} a^+_{\vec{n}f''} a_{\vec{n}f''} = \tag{I.2.3.}$$

$$= 1 - \sum_{f''=1}^{w} \mathcal{P}^+_{\vec{n}f''} \mathcal{P}_{\vec{n}f''}$$

Ako je $f' \neq f$ i oba različiti od nule onda imamo

$$\mathcal{P}_{\vec{n}f}\mathcal{P}^{+}_{\vec{n}f'} = a^{+}_{\vec{n}0}a_{\vec{n}f}a^{+}_{\vec{n}f'}a_{\vec{n}0} = -a^{+}_{\vec{n}0}a^{+}_{\vec{n}f'}a_{\vec{n}f}a_{\vec{n}0} = 0 \qquad \text{I.2.4.}$$

Relacije I.2.2. do I.2.4. mogu se sažeto upisati kao

$$[\mathcal{P}_{\vec{n}f}, \mathcal{P}^{+}_{\vec{n}f'}] = [(1 - \mathcal{P}^{+}_{\vec{n}f}\mathcal{P}_{\vec{n}f} - \sum_{f''=1}^{w} \mathcal{P}^{+}_{\vec{n}f''}\mathcal{P}_{\vec{n}f''})\delta_{ff'} - \mathcal{P}^{+}_{\vec{n}f'}\mathcal{P}_{\vec{n}f}]\delta_{\vec{n}\vec{n}'} . \qquad \text{I.2.5.}$$

Potražićemo vrednost proizvoda

$$\mathcal{P}_{\vec{n}f}\mathcal{P}_{\vec{n}f'} = a^{+}_{\vec{n}0}a_{\vec{n}f}a^{+}_{\vec{n}0}a_{\vec{n}f'} = -\underbrace{a^{+}_{\vec{n}0}a^{+}_{\vec{n}0}}_{0}a_{\vec{n}f}a_{\vec{n}f'} = 0 \qquad \text{I.2.6.}$$

Na osnovu poslednje formule automatski sledi da je i adjungovani proizvod $\mathcal{P}^{+}_{\vec{n}f}\mathcal{P}^{+}_{\vec{n}f'} = 0$.

Ovim smo iscrpili komitacione relacije za kvazi-Pauli operatore koje važe za jedan čvor rešetki. Razmotrimo šta biva za slučaj različitih čvorova. Izvešćemo relaciju samo za komutator $\mathcal{P}_{\vec{n}f}\mathcal{P}^{+}_{\vec{m}f'} - \mathcal{P}^{+}_{\vec{m}f'}\mathcal{P}_{\vec{n}f}$. Na osnovu komutacionih relacija za Fermi-operatore I.1.6. možemo pisati

$$\mathcal{P}_{\vec{n}f}\mathcal{P}^{+}_{\vec{m}f'} - \mathcal{P}^{+}_{\vec{m}f'}\mathcal{P}_{\vec{n}f} = a^{+}_{\vec{n}0}a_{\vec{n}f}a^{+}_{\vec{m}f'}a_{\vec{m}0} - a^{+}_{\vec{m}f'}a_{\vec{m}0}a^{+}_{\vec{n}0}a_{\vec{n}f} =$$

$$= a^{+}_{\vec{m}f'}a_{\vec{m}0}a^{+}_{\vec{n}0}a_{\vec{n}f} - a^{+}_{\vec{m}f'}a_{\vec{m}0}a^{+}_{\vec{n}0}a_{\vec{n}f} = 0 \qquad \text{I.2.7.}$$

Na isti način može se dokazati da su ravni nuli komutotori $\mathcal{P}_{\vec{n}f}\mathcal{P}_{\vec{n}'f'} - \mathcal{P}_{\vec{n}f'}\mathcal{P}_{\vec{n}f}$; $\mathcal{P}^{+}_{\vec{n}f}\mathcal{P}^{+}_{\vec{n}'f'} - \mathcal{P}^{+}_{\vec{n}f'}\mathcal{P}_{\vec{n}f}$, tako da konačno dolazimo do sledeće kinematike kvazi-Pauli operatora

$$[\mathcal{P}_{\vec{n}f}, \mathcal{P}^{+}_{\vec{n}'f'}] = [(1 - \mathcal{P}^{+}_{\vec{n}f}\mathcal{P}_{\vec{n}f} - \sum_{f''=1}^{w} \mathcal{P}^{+}_{\vec{n}f''}\mathcal{P}_{\vec{n}f''})\delta_{ff'} - \mathcal{P}^{+}_{\vec{n}f}\mathcal{P}_{\vec{n}f'}]\delta_{\vec{n}\vec{n}'}$$

$$\mathcal{P}_{\vec{n}f}\mathcal{P}_{\vec{n}f'} = \mathcal{P}^{+}_{\vec{n}f}\mathcal{P}_{\vec{n}f'} = 0 \quad ; \quad \mathcal{P}^{+}_{\vec{n}f}\mathcal{P}^{+}_{\vec{n}f'} = 0 \quad \text{za} \quad f \neq f'$$

$$[\mathcal{P}_{\vec{n}f'}, \mathcal{P}_{\vec{n}'f'}] = [\mathcal{P}^{+}_{\vec{n}f}, \mathcal{P}_{\vec{n}'f'}] = 0$$

$$\mathcal{P}_{\vec{n}f}\mathcal{P}^{+}_{\vec{n}f} = 1 - \sum_{f''=1}^{w} \mathcal{P}^{+}_{\vec{n}f''}\mathcal{P}_{\vec{n}f''} \qquad \text{I.2.8.}$$

$$\mathcal{P}^{+}_{\vec{n}f}\mathcal{P}_{\vec{n}f'} = a^{+}_{\vec{n}f}a_{\vec{n}f'} \quad ; \quad \mathcal{P}^{+}_{\vec{n}f}\mathcal{P}_{\vec{n}f} = a^{+}_{\vec{n}f}a_{\vec{n}f}$$

Pošto smo definisali kvazi-Pauli operatore i našli njihove komutacione relacije, koje kao što vidimo nisu ni Bose ni Fermi tipa, možemo preći na reprezentaciju hamiltonijana I.1.3. preko kvazi-Pauli operatora. Prvi član u formi I.1.3. može se transformisati na sledeći način:

$$\sum_{\vec{n}f=0}^{W} E_f \overset{+}{a}_{\vec{n}f} a_{\vec{n}f} = \sum_{\vec{n}} \left\{ E_o \overset{+}{a}_{\vec{n}o} a_{\vec{n}o} + \sum_{f=1}^{W} E_f \overset{+}{a}_{\vec{n}f} a_{\vec{n}f} \right\} =$$

$$= \sum_{\vec{n}} \left\{ E_o \left(1 - \sum_{f=1}^{W} \overset{+}{a}_{\vec{n}f} a_{\vec{n}f}\right) + \sum_{f=1}^{W} E_f \overset{+}{a}_{\vec{n}f} a_{\vec{n}f} \right\} =$$

$$= \sum_{\vec{n}} E_o + \sum_{\vec{n}} \sum_{f=0}^{W} (E_f - E_o) \overset{+}{a}_{\vec{n}f} a_{\vec{n}f} = NE_o + \sum_{\vec{n}f=1}^{W} (E_f - E_o) \overset{+}{\mathcal{P}}_{\vec{n}f} \mathcal{P}_{\vec{n}f} \qquad \text{I.2.9.}$$

U poslednjem stavu N predstavlja broj molekula u kristalu.

Drugi član u formuli I.1.3. može se rastaviti po sledećoj shemi

f_1	f_2	f_3	f_4	R.br.
0	0	0	0	I
$f_1 \neq 0$	0	0	0	II
0	$f_2 \neq 0$	0	0	III
0	0	$f_3 \neq 0$	0	IV
0	0	0	$f_4 \neq 0$	V
$f_1 \neq 0$	$f_2 \neq 0$	0	0	VI
$f_1 \neq 0$	0	$f_3 \neq 0$	0	VII
$f_1 \neq 0$	0	0	$f_4 \neq 0$	VIII
0	$f_2 \neq 0$	$f_3 \neq 0$	0	IX
0	$f_2 \neq 0$	0	$f_4 \neq 0$	X
0	0	$f_3 \neq 0$	$f_4 \neq 0$	XI
$f_1 \neq 0$	$f_2 \neq 0$	$f_3 \neq 0$	0	XII
$f_1 \neq 0$	$f_2 \neq 0$	0	$f_4 \neq 0$	XIII
$f_1 \neq 0$	0	$f_3 \neq 0$	$f_4 \neq 0$	XIV
0	$f_2 \neq 0$	$f_3 \neq 0$	$f_4 \neq 0$	XV
$f_1 \neq 0$	$f_2 \neq 0$	$f_3 \neq 0$	$f_4 \neq 0$	XVI

I.2.10.

U daljoj analizi nećemo koristiti sve članove sheme I.2.10., jer ćemo razmatrati kristale koji imaju centar inverzije, pri čemu se taj centar inverzije poklapa sa centrom inverzije svakog od molekula koji ulazi u sastav kristala. Činjenica da sistem ima centar inverzije znači da hamiltonijan sistema mora biti invarijantan u odnosu na zamenu

$$\vec{\xi}_{\vec{n}} \longrightarrow -\vec{\xi}_{\vec{n}} \qquad \text{I.2.11.}$$

Matrični elementi koji odgovaraju članovima II - V i XII - XV sheme I.2.10. tj. $V(f_1000)$, $V(0f_200)$, $V(00f_30)$, $V(000f_4)$, $V(f_1f_2f_30)$, $V(f_1f_20f_4)$, $V(f_10f_3f_4)$, $V(0f_2f_3f_4)$ proporcionalni su jednom dipolnom momentu prelaza $(e\vec{\xi}_{\vec{n}})_{of}$ ili proizvodu tri dipolna momenta prelaza $(e\vec{\xi}_{\vec{n}})_{of}(e\vec{\xi}_{\vec{n}})_{of'}(e\vec{\xi}_{\vec{n}})_{of''}$ a ovakvi članovi menjaju znak prilikom prelaza I.2.11. Iz zahteva da hamiltonijan bude invarijantan u odnosu na prelaz I.2.11. sledi da članovi sheme II - V i XII - XV identički moraju da budu jednaki nuli.

Prema tome za kristale sa centrom inverzije od cele sheme I.2.9. u hamiltonijanu ostaju članovi I, VI - XI i XVI. Ove delove izrazićemo u kvazipaulionskoj reprezentaciji na sledeći način:

$$I = \frac{1}{2}\sum_{\vec{n}\vec{m}} V_{\vec{n}\vec{m}}(0000)\, a^+_{\vec{n}o} a^+_{\vec{m}o} a_{\vec{m}o} a_{\vec{n}o} = \frac{1}{2}\sum_{\vec{n}\vec{m}} V_{\vec{n}\vec{m}}\, a^+_{\vec{n}o} a_{\vec{n}o} a^+_{\vec{m}o} a_{\vec{m}o} =$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{\vec{n}\vec{m}} V_{\vec{n}\vec{m}}(0000)\Big(1-\sum_{f=1}^{w} \mathcal{P}^+_{\vec{n}f}\mathcal{P}_{\vec{n}f}\Big)\Big(1-\sum_{f'=1}^{w} \mathcal{P}^+_{\vec{m}f'}\mathcal{P}_{\vec{m}f'}\Big) =$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{\vec{n}\vec{m}} V_{\vec{n}\vec{m}}(0000) - \frac{1}{2}\sum_{\vec{n}\vec{m}} V_{\vec{n}\vec{m}}(0000)\sum_{f=1}^{w}\mathcal{P}^+_{\vec{n}f}\mathcal{P}_{\vec{n}f} - \frac{1}{2}\sum_{\vec{n}\vec{m}} V_{\vec{n}\vec{m}}(0000)\cdot$$

$$\cdot\sum_{f=1}^{w}\mathcal{P}^+_{\vec{m}f}\mathcal{P}_{\vec{m}f} + \frac{1}{2}\sum_{\vec{n}\vec{m}} V_{\vec{n}\vec{m}}(0000)\sum_{f,f'=1}^{w}\mathcal{P}^+_{\vec{n}f}\mathcal{P}_{\vec{n}f}\mathcal{P}^+_{\vec{m}f'}\mathcal{P}_{\vec{m}f'}$$

Pošto matrični elementi $V_{\vec{n}\vec{m}}$ zavise od razlike $\vec{n}-\vec{m}$ i simetrične su u odnosu na zamenu $\vec{n} \rightleftarrows \vec{m}$ i očigledno važi sledeće:

$$\sum_{\vec{n}\vec{m}} V_{\vec{n}\vec{m}}(0000) = \sum_{\vec{n}\vec{m}} V_{\vec{n}-\vec{m}}(0000) \overset{\vec{n}-\vec{m}=\vec{e}}{=} \sum_{\vec{e}} V_{\vec{e}}(0000)\sum_{\vec{m}} 1 =$$

$$= N\sum_{\vec{e}} V_{\vec{e}}(0000)$$

$$\sum_{\vec n\vec m} V_{\vec n\vec m}(0000)\sum_{f=1}^{w} P^{+}_{\vec nf} P_{\vec nf} = \sum_{\vec n\vec m} V_{\vec n-\vec m}(0000)\sum_{f=1}^{w} P^{+}_{\vec nf} P_{\vec nf} =$$

$$= \sum_{\vec e} V_{\vec e}\,(0000)\sum_{\vec m}\sum_{f=1}^{w} P^{+}_{\vec mf} P_{\vec mf}$$

Ako uvedemo oznaku

$$F(f_1 f_2 f_3 f_4) = \sum_{\vec e} V_{\vec e}\,(f_1 f_2 f_3 f_4) \qquad \text{I.2.12}$$

možemo konačno pisati:

$$I = \tfrac{1}{2} NF(0000) - \sum_{\vec n f=1}^{w} F(0000) P^{+}_{\vec nf} P_{\vec nf} + \tfrac{1}{2}\sum_{\vec n\vec m f, f'=1} V_{\vec n\vec m}(0000) P^{+}_{\vec nf} P_{\vec nf} P^{+}_{\vec mf'} P_{\vec mf}$$

I.2.13.

Dalje transformacije članova sheme I.2.10. su sledeće:

$$\overline{VI} = \tfrac{1}{2}\sum_{\vec n\vec m}\sum_{f_1 f_2=1}^{w} V_{\vec n\vec m}(f_1 f_2 00)\, a^{+}_{\vec nf_1} a_{\vec nf_2} a^{+}_{\vec m0} a_{\vec m0} =$$

$$= \tfrac{1}{2}\sum_{\vec n\vec m}\sum_{f_1 f_2=1}^{w} V_{\vec n\vec m}(f_1 f_2 00) P^{+}_{\vec nf_1} P_{\vec nf_2}\Big(1 - \sum_{f_3=1}^{w} P^{+}_{\vec mf_3} P_{\vec mf_3}\Big) =$$

$$= \tfrac{1}{2}\sum_{\vec n f f'=1}^{w} F(ff'00) P^{+}_{\vec nf} P_{\vec nf'} - \tfrac{1}{2}\sum_{\vec n\vec m f f' f''=1} V_{\vec n\vec m}(ff'00) P^{+}_{\vec nf} P_{\vec nf'} P^{+}_{\vec mf''} P_{\vec mf''}$$

I.2.14.

$$\overline{XI} = \tfrac{1}{2}\sum_{\vec n\vec m}\sum_{f_3 f_4=1}^{w} V_{\vec n\vec m}(00 f_3 f_4)\, a^{+}_{\vec n0} a_{\vec n0} a^{+}_{\vec mf_3} a_{\vec mf_4} =$$

$$= \tfrac{1}{2}\sum_{\vec n\vec m}\sum_{f_3 f_4=1}^{w} V_{\vec n\vec m}(00 f_3 f_4) P^{+}_{\vec nf_3} P_{\vec nf_4}\Big(1 - \sum_{f_1=1}^{w} P^{+}_{\vec mf_1} P_{\vec mf_1}\Big) =$$

$$= \tfrac{1}{2}\sum_{\vec n f f'=1}^{w} F(00ff') P^{+}_{\vec nf} P_{\vec nf'} - \tfrac{1}{2}\sum_{\vec n\vec m f f' f''=1} V_{\vec n\vec m}(00ff') P^{+}_{\vec nf} P_{\vec nf'} P^{+}_{\vec mf''} P_{\vec mf''}$$

I.2.15

$$\overline{\underline{VIII}} = \frac{1}{2}\sum_{\vec{n}\vec{m}f_1f_4=1}^{W} V_{\vec{n}\vec{m}}(f_1 0 0 f_4)\, a^+_{\vec{n}f_1} a_{\vec{n}0} a^+_{\vec{m}0} a_{\vec{m}f_4} =$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{\vec{n}\vec{m}ff'=1}^{W} V_{\vec{n}\vec{m}}(f 0 0 f')\, \mathcal{P}^+_{\vec{n}f} \mathcal{P}_{\vec{m}f'}$$

I.2.16.

$$\overline{\underline{IX}} = \frac{1}{2}\sum_{\vec{n}\vec{m}f_2f_3=1}^{W} V_{\vec{n}\vec{m}}(0 f_2 f_3 0)\, a^+_{\vec{n}0} a_{\vec{n}f_2} a^+_{\vec{m}f_3} a_{\vec{m}0} \overset{\vec{n}\rightleftarrows\vec{m}}{=}$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{\vec{n}\vec{m}ff'=1}^{W} V_{\vec{n}\vec{m}}(0 f' f 0)\, \mathcal{P}^+_{\vec{n}f} \mathcal{P}_{\vec{m}f'}$$

I.2.17.

$$\overline{\underline{VII}} = \frac{1}{2}\sum_{\vec{n}\vec{m}f_1f_3=1}^{W} V_{\vec{n}\vec{m}}(f_1 0 f_3 0)\, a^+_{\vec{n}f_1} a_{\vec{n}0} a^+_{\vec{m}f_3} a_{\vec{m}0} =$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{\vec{n}\vec{m}ff'=1}^{W} V_{\vec{n}\vec{m}}(f 0 f' 0)\, \mathcal{P}^+_{\vec{n}f} \mathcal{P}^+_{\vec{m}f'}$$

I.2.18.

$$\overline{\underline{X}} = \frac{1}{2}\sum_{\vec{n}\vec{m}f_2f_4=1}^{W} V_{\vec{n}\vec{m}}(0 f_2 0 f_4)\, a^+_{\vec{n}0} a_{\vec{n}f_2} a^+_{\vec{m}0} a_{\vec{m}f_4} =$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{\vec{n}\vec{m}ff'=1}^{W} V_{\vec{n}\vec{m}}(0 f' 0 f)\, \mathcal{P}_{\vec{m}f'} \mathcal{P}_{\vec{n}f}$$

I.2.19

$$\overline{\underline{XVI}} = \frac{1}{2}\sum_{\vec{n}\vec{m}f_1f_2f_3f_4=1}^{W} V_{\vec{n}\vec{m}}(f_1 f_2 f_3 f_4)\, a^+_{\vec{n}f_1} a_{\vec{n}f_2} a^+_{\vec{m}f_3} a_{\vec{m}f_4} =$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{\vec{n}\vec{m}ff'f''f'''=1}^{W} V_{\vec{n}\vec{m}}(f f' f'' f''')\, \mathcal{P}^+_{\vec{n}f} \mathcal{P}_{\vec{n}f'} \mathcal{P}^+_{\vec{m}f''} \mathcal{P}_{\vec{m}f'''}$$

I.2.20

Sumirajući sve dobijene rezultate hamiltnijan I.1.3. možemo napisati u kvazipaulionskoj reprezentaciji na sledeći način:

$$H = H_0 + H_2 + H_4 \qquad \text{I.2.21.}$$

gde je

$$H_0 = N\left[E_0 + \frac{1}{2}F(0000)\right] \qquad \text{I.2.22.}$$

$$H_2 = \sum_{\vec{n}} \sum_{\mu\nu=1}^{w} \Delta_{\mu\nu} P^+_{\mu\vec{n}} P_{\nu\vec{n}} + \sum_{\vec{n}\vec{m}} \sum_{\mu\nu=1}^{w} \tilde{S}_{\mu\nu}(\vec{n}\vec{m}) P^+_{\mu\vec{n}} P_{\nu\vec{m}} +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}\vec{m}} \sum_{\mu\nu=1}^{w} \left[\tilde{R}_{\mu\nu}(\vec{n}\vec{m}) P^+_{\mu\vec{n}} P^+_{\nu\vec{m}} + \tilde{R}_{\nu\mu}(\vec{n}\vec{m}) P_{\nu\vec{m}} P_{\mu\vec{n}}\right] \qquad \text{I.2.23.}$$

$$H_4 = \sum_{\vec{n}\vec{m}} \sum_{\mu\nu\mu'\nu'=1}^{w} T_{\mu\nu\mu'\nu'}(\vec{n}\vec{m}) P^+_{\mu\vec{n}} P_{\nu\vec{n}} P^+_{\mu'\vec{m}} P_{\nu'\vec{m}} \qquad \text{I.2.24.}$$

$$\Delta_{\mu\nu} = \left[E_\mu - E_0 - F(0000)\right]\delta_{\mu\nu} + \frac{1}{2}\left[F(\mu\nu 00) + F(00\mu\nu)\right]$$

$$\tilde{S}_{\mu\nu}(\vec{n}\vec{m}) = \frac{1}{2}\left[V_{\vec{n}\vec{m}}(\mu 00\nu) + V_{\vec{n}\vec{m}}(0\nu\mu 0)\right]$$

$$\tilde{R}_{\mu\nu}(\vec{n}\vec{m}) = V_{\vec{n}\vec{m}}(\mu 0\nu 0)$$

$$\tilde{R}_{\nu\mu}(\vec{n}\vec{m}) = V_{\vec{n}\vec{m}}(0\nu 0\mu)$$

$$\tilde{R}_{\nu\mu} = \tilde{R}^{*}_{\mu\nu}$$

$$T_{\mu\nu\mu'\nu'}(\vec{n}\vec{m}) = \frac{1}{2}\left[V_{\vec{n}\vec{m}}(\mu\nu\mu'\nu') - V_{\vec{n}\vec{m}}(\mu\nu 00)\,\delta_{\mu'\nu'} -\right.$$

$$\left. - V_{\vec{n}\vec{m}}(00\mu\nu)\,\delta_{\mu'\nu'} + V_{\vec{n}\vec{m}}(0000)\,\delta_{\mu\nu}\delta_{\mu'\nu'}\right] \qquad \text{I.2.25.}$$

Prelaz od elektronskih operatora a^+ i a na kvazi-Pauli operatore $\mathcal{P}^+$ i $\mathcal{P}$ doveo nas je do hamiltonijana I.2.21. koji predstavlja tipičan hamiltonijan slabo neidealnog gasa. Deo H_2 može da se dijagonalizuje, pa prema tome predstavlja hamiltonijan slobodnih kvazičestica (idealan kvazičestični gas), dok deo H_4 opisuje interakciju u kvazičestičnom gasu i čini da gas bude slabo neidealan. Činjenica koju je neophodno istaći je to da je u hamiltonijanu H_2 tj. hamiltonijan neinteragujućih kvazičestica preko funkcija $\Delta_{\mu\nu}$, $S_{\mu\nu}(\vec{n}\vec{m})$ i $\tilde{R}_{\mu\nu}(\vec{n}\vec{m})$ uključen dobar deo čestičnih interakcija iz hamiltonijana I.1.3. Ovakva procedura smanjuje dobar broj koraka kada teorijom perturbacije analiziramo sistem, ali nas dovodi do operatora $\mathcal{P}^+$ i $\mathcal{P}$ čije su komutacione relacije nestandardne i otežavaju matematičku analizu, pa možemo reći da smo ovakvim postupkom pogodnije grupisanu dinamiku sistema platili cenom nepodesne kinematike.

§ 3. Eksitoni u harmonijskoj aproksimaciji

Operatori $\mathcal{P}^+$ i $\mathcal{P}$ kreiraju i anihiliraju pobudjenja na molekulima, a pomoću njihovih Furie-likova dolazimo do pojma eksitona i do zakona disperzije za ove kvazičestice.

Već smo ranije napomenuli da kvazi-Pauli operatori koji zadovoljavaju komutacione relacije I.2.8. nisu ni Bose ni Fermi operatori, već da predstavljaju u izvesnom smislu "smešu" ovih operatora. Kvazi-Pauli operatori se mogu izraziti preko Bose operatora B^+ i B u vidu beskonačnih bozonskih redova. Ovo je izvršeno u radu [2]. Ne ulazeći u detalje navešćemo samo krajnje rezultate iz rada [2].

$$\mathcal{P}_{\mu\vec{n}} = \Big(1 - \sum_{\mu' \neq 0,\mu}^{w} \hat{Z}_{\mu'\vec{n}}\Big) \hat{Y}_{\mu\vec{n}}^{1/2} B_{\mu\vec{n}}$$

$$\mathcal{P}^+_{\mu\vec{n}} = \Big(1 - \sum_{\mu' \neq 0,\mu}^{w} \hat{Z}_{\mu'\vec{n}}\Big) B^+_{\mu\vec{n}} \hat{Y}_{\mu\vec{n}}^{1/2}$$

$$\mathcal{P}^+_{\mu\vec{n}}\mathcal{P}_{\mu\vec{n}} = \left(1 - \sum_{\mu'\neq 0,\mu}^{w} \hat{Z}_{\mu'\vec{n}}\right)\hat{Z}_{\mu\vec{n}}$$

$$\hat{Z}_{\mu\vec{n}} = \sum_{\varsigma=0}^{\infty} \frac{(-2)^{\varsigma}}{(1+\varsigma)!} B^{+\varsigma+1}_{\mu\vec{n}} B^{\varsigma+1}_{\mu\vec{n}}$$

$$\hat{Y}_{\mu\vec{n}} = \sum_{\varsigma=0}^{\infty} \frac{(-2)^{\varsigma}}{(1+\varsigma)!} B^{+\varsigma}_{\mu\vec{n}} B^{\varsigma}_{\mu\vec{n}} \qquad \text{I3.1.}$$

U ovom paragrafu razmatraćemo sistem eksitona u aproksimaciji približne druge kvantizacije [3]. Ova aproksimacija sastoji se u tome što se u hamiltonijanu I.2.21. odbaci član četvrtog reda (H_4) koji opisuje interakciju kvazičestica, a u delu H_2 kvazi-Pauli operatori zamene Bose operatorima. Ova aproksimacija odgovara uzimanju samo prvih članova beskonačnih bozonskih redova I.3.1. Prema tome eksitonski hamiltonijan u aproksimaciji približne druge kvantizacije ima oblik

$$H_{PDK} = \sum_{\vec{n}}\sum_{\mu,\nu=1}^{w} \Delta_{\mu\nu} B^+_{\mu\vec{n}} B_{\nu\vec{n}} + \sum_{\vec{n}\vec{m}}\sum_{\mu,\nu=1}^{w} S_{\mu\nu}(\vec{n}\vec{m}) B^+_{\mu\vec{n}} B_{\nu\vec{m}} +$$
$$+ \frac{1}{2}\sum_{\vec{n}\vec{m}}\sum_{\mu,\nu=1}^{w} \left[\tilde{R}_{\mu\nu}(\vec{n}\vec{m}) B^+_{\mu\vec{n}} B_{\nu\vec{m}} + \tilde{R}_{\nu\mu}(\vec{n}\vec{m}) B_{\nu\vec{m}} B_{\mu\vec{n}}\right] \qquad \text{I.3.2.}$$

Ovakav hamiltonijan može se dijagonalizovati metodom u - v transformacija. Ovaj metod je izložen referenci [3]. U referenci [4]. je pokazano da su doprinosi od dela hamiltonijana I.3.2. koje je proporcionalan $\tilde{R}$ veoma mali, pa ćemo zbog toga u daljoj analizi odbaciti iz formule I.3.2. deo proporcionalan $\tilde{R}$ i raditi sa hamiltonijanom:

$$H_{HARM} = \sum_{\vec{n}}\sum_{\mu,\nu=1}^{w} \Delta_{\mu\nu} B^+_{\mu\vec{n}} B_{\nu\vec{n}} + \sum_{\vec{n}\vec{m}}\sum_{\mu,\nu=1}^{w} S_{\mu\nu}(\vec{n}\vec{m}) B^+_{\mu\vec{n}} B_{\nu\vec{m}} \qquad \text{I.3.3.}$$

Sada možemo izvršiti Furie-transformacije:

$$B_{\mu\vec{n}} = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\vec{k}} B_{\mu\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{n}} \;; \qquad B^+_{\mu\vec{n}} = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\vec{k}} B^+_{\mu\vec{k}} e^{-i\vec{k}\vec{n}}$$

$$S_{\mu\nu}(\vec{n}\vec{m}) = \frac{1}{N}\sum_{\vec{k}} S_{\mu\nu}(\vec{k}) e^{i\vec{k}(\vec{n}-\vec{m})} \;; \qquad S_{\mu\nu}(\vec{k}) = \sum_{\vec{l}} S_{\mu\nu}(\vec{l}) e^{-i\vec{k}\vec{l}}$$

$$\vec{l} = \vec{n} - \vec{m} \qquad \text{I.3.4.}$$

posle čega I.3.3. postaje

$$H_{HARM} = \sum_{\vec{k}\,\mu,\nu=1}^{w} [\Delta_{\mu\nu} + S_{\mu\nu}(\vec{k})]\, B^{+}_{\mu\vec{k}} B_{\nu\vec{k}} \qquad \text{I.3.5.}$$

Operatori $B^{+}_{\mu\vec{k}}$ i $B_{\mu\vec{k}}$ kreiraju odnosno anihiliraju kvazičestice sa impulsom $\vec{k}$ u kvantnom stanju .

Hamiltonijan I.3.5. još uvek nije potpuno dijago - nalizovan, jer Bose operatorim nose različite indekse μ odnosno ν . Zbog toga ćemo izvršiti još jednu dijagonalizaciju koristeći metod Jablikova iz [3].

Na osnovu Heisenberg-ovih jednačina kretanja sledi:

$$i\dot{B}_{\mu} = [B_{\mu}, H_{\mu\nu}] \qquad \text{I.3.6.}$$

gde je

$$H_{\mu\nu} = \sum_{\mu,\nu=1}^{w} A_{\mu\nu} B^{+}_{\mu} B_{\nu} \;; \qquad A_{\mu\nu} \equiv \Delta_{\mu\nu} + S_{\mu\nu}(\vec{k}) \qquad \text{I.3.7.}$$

Pošto je: $[B_{\mu}, H_{\mu\nu}] = \sum_{\nu=1}^{w} A_{\mu\nu} B_{\nu}$, možemo pisati (na osnovu I.3.6.):

$$i\dot{B}_{\mu} = \sum_{\nu=1}^{w} A_{\mu\nu} B_{\nu} \qquad \text{I.3.8.}$$

Od Bose operatora B_{μ} preći ćemo na nove Bose operatore C_s pomoću kanoničke transformacije

$$B_{\mu} = \sum_{s=1}^{w} \Theta_{\mu s} C_s \qquad \text{I.3.9.}$$

Da bi transformacija I.3.9. bila kanonička, tj. da bi i C_s bili Bose operatori funkcije $\Theta_{\mu s}$, moraju zadovoljavati izvesne uslove, koji se dobijaju na osnovu zahteva da operatori C_s i C^{+}_{s} zadovoljavaju bozonske komutacione relacije.

Pošto je $B_{\mu} = \sum_{s=1}^{w} \Theta_{\mu s} C_s$ i $B^{+}_{\mu'} = \sum_{s'=1}^{w} \overset{*}{\Theta}_{\mu' s'} C^{+}_{s'}$,

ako formiramo komutator, imamo:

$$[B_{\mu}, B^{+}_{\mu'}] = \delta_{\mu,\mu'} = \sum_{s,s'=1}^{w} \Theta_{\mu s} \overset{*}{\Theta}_{\mu' s'} [C_s, C^{+}_{s'}] \qquad \text{I.3.10.}$$

Da bi operatori C bili operatori Bose tipa, mora važiti us - lov: $[C_s, C^{+}_{s'}] = \delta_{ss'}$

posle čega iz I.3.10. neposredno sledi uslov kanoničnosti transformacije I.3.9. koji glasi :

$$\sum_{s=1}^{w} \Theta_{\mu s} \overset{*}{\Theta}_{\mu' s} = \delta_{\mu\mu'} \qquad \text{I.3.11.}$$

Da bi se hamiltonijan I.3.5. dijagonalizovao transformacijom I.3.9. neophodno je da I.3.9. ima inverznu transformaciju, tj. neophodno je da se operatori C mogu eksp - licitno izraziti preko operatora B . Ovaj zahtev postavlja još neka ograničenja na funkcije $\Theta_{\mu s}$.

Relaciju I.3.9. prepisaćemo u obliku

$$B_\mu = \sum_{s'=1}^{w} \Theta_{\mu s'} C_{s'}$$

i ona posle množenja sa $\overset{*}{\Theta}_{\mu s}$ i sumiranja po μ postaje:

$$\sum_{\mu=1}^{w} \overset{*}{\Theta}_{\mu s} B_\mu = \sum_{s'=1}^{w} C_{s'} \sum_{\mu=1}^{w} \overset{*}{\Theta}_{\mu s} \Theta_{\mu s'} \qquad \text{I.3.12.}$$

Ako uzmemo da funkcije Θ zadovoljavaju uslov

$$\sum_{\mu=1}^{w} \overset{*}{\Theta}_{\mu s} \Theta_{\mu s'} = \delta_{ss'} \qquad \text{I.3.13.}$$

iz I.3.12. sledi

$$C_s = \sum_{\mu=1}^{w} \overset{*}{\Theta}_{\mu s} B_\mu \qquad \text{I.3.14.}$$

Kao što vidimo zahvaljujući uvodjenju uslova I.3.13. pošlo nam je za rukom da operatore C izrazimo eksplicitno preko operatora B . Uslov I.3.13. naziva se uslovom egzistencije inverzne transformacije i preko njega se dokazuje da (FORMA) I.3.5. postaje dijagonalna po operatorima C.

Pošto je

$$B_\mu(t) = B_\mu e^{-iEt} \quad ; \qquad \frac{\partial B_\mu}{\partial t} = 0 \qquad \text{I.3.15.}$$

relacija I.3.8. postaje :

$$E B_\mu = \sum_{\nu=1}^{w} A_{\mu\nu} B_\nu \qquad \text{I.3.16.}$$

ili, posle zamene I.3.9. u I.3.16.

$$\sum_{s=1}^{w} C_s [E \Theta_{\mu s} - \sum_{\nu=1}^{w} \Theta_{\nu s} A_{\mu\nu}] = 0 \qquad \text{I.3.17.}$$

Pošto operatori C_s moraju biti različiti od nule za svako s, uslov I.3.17. može biti zadovoljen samo ako je

$$E\Theta_{\mu s} - \sum_{\nu=1}^{w} A_{\mu\nu}\Theta_{\nu s} = 0$$

$s = 1, 2, \ldots, w$ I.3.18.

Ovaj uslov predstavlja sistem od w homogenih linearnih algebarskih jednačina po funkcijama $\Theta_{\mu s}$. Pošto ovakav sistem ima netrivijalna rešenja samo ako mu je determinanta (eliminanta) ravna nuli, izjednačavanje determinante sa nulom daje nam vrednosti parametra E. Ove vrednosti predstavljaju eksitonske energije. Eksplicitno napisan uslov I.3.18. glasi:

$$\begin{aligned}
(E-A_{11})\Theta_{1s} - A_{12}\Theta_{2s} - A_{13}\Theta_{3s} - \cdots - A_{1w}\Theta_{ws} &= 0\\
-A_{21}\Theta_{1s} + (E-A_{22})\Theta_{2s} - A_{23}\Theta_{3s} - \cdots - A_{2w}\Theta_{ws} &= 0\\
&\vdots\\
-A_{w1}\Theta_{1s} - A_{w2}\Theta_{2s} - A_{w3}\Theta_{3s} - \cdots + (E-A_{ww})\Theta_{ws} &= 0
\end{aligned}$$ I.3.19.

pa je očigledno da se energije odredjuju iz uslova:

$$\begin{vmatrix}
(E-A_{11}) & -A_{12} & -A_{13} & \cdots & -A_{1w}\\
-A_{21} & (E-A_{22}) & -A_{23} & \cdots & -A_{2w}\\
\vdots & & & & \\
-A_{w1} & -A_{w2} & -A_{w3} & \cdots & (E-A_{ww})
\end{vmatrix} = 0$$ I.3.20.

Jednačina I.3.20. predstavlja algebarsku jednačinu stepena w po nepoznatoj E i kao takva ima w rešenje E_s (s=1,2,..., w). Ova rešenja mogu da budu sva različita i tada imamo w eksitonskih zona. Ako su neka rešenja medjusobno jednaka, onda kažemo da u sistemu nastupa degeneracija eksitonskih nivoa. Rešenja $E_s(\vec{k})$ jednačine I.3.20. zamenjuju formu $A_{\mu\nu}(\vec{k})$ u hamiltonijanu I.3.5. i on se svodi na dijagonalni oblik

$$H_{HARM} = \sum_{\vec{k},\, s=1}^{w} E_s(\vec{k})\, C_s^{+}(\vec{k})\, C_s(\vec{k})$$ I.3.21.

Na kraju ovog paragrafa ograničićemo se na slučaj tzv. tronivovske sheme kada elektron u molekulu osim osnovnog stanja može da se pobudi do stanja $\mu = 1$, i $\mu = 2$, gde 1 i 2 simbolizuju odgovarajuće skupove kvantnih brojeva. Tada uslov I.3.20. postaje

$$\begin{vmatrix} E-A_{11} & -A_{12} \\ -A_{21} & E-A_{22} \end{vmatrix} = 0$$

I.3.22.

odakle sledi:

$$E_{1,2} = \frac{A_{11}+A_{22}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{A_{11}-A_{22}}{2}\right)^2 + A_{12}A_{21}}$$

I.3.23.

ili, ako na osnovu I.3.7. i I.2.25. izvršimo odgovarajuće zamene

$$E_{1,2}(\vec{k}) = \frac{E_1 + E_2 + \frac{1}{2}[F(1100)+F(2200)+F(0011)+F(0022)]}{2} +$$
$$+ \frac{1}{2}(S_{11}(\vec{k}) + S_{22}(\vec{k})) - E_0 - F(0000) \pm$$
$$\pm \frac{1}{2}\sqrt{\{E_1 - E_2 - \frac{1}{2}[F(1100)+F(0011)-F(2200)-F(0022)]+S_{11}(\vec{k})- -S_{22}(\vec{k})\}^2 + [F(1200)+F(0012)+S_{12}(\vec{k})][F(2100)+F(0021)+S_{21}(\vec{k})]}$$

I.3.24.

Dobijeni rezultat predstavlja energije dve eksitonske zone u slučaju tronivovske molekularne sheme. U procenama ovih energija i njihovim približnom pisanju treba voditi računa da su energije pobudjenja molekula $E_1 - E_0$ i $E_2 - E_0$ reda veličine 5eV, dok su matrični elementi dipol-dipolne interakcije, tj. F i S reda veličine 0,1-0,01 eV, tj. oko sto puta manje od energije pobudjenja izolovanog molekula.

II GLAVA

KINEMATIČKI EKSITONSKI NIVOI

& 1. O kinematičkoj i dinamičkoj interakciji eksitona

U drugom paragrafu prethodne glave videli smo da se sistem eksitona opisuje hamiltonijanom I.2.21. koji u sebi sadrži kvadratnu formu po kvazi-Pauli operatorima i formu četvrtog reda po ovim istim operatorima. U trećem paragrafu koristili smo aproksimaciju približne druge kvantizacije u kojoj je iz I.2.21. izbačena forma četvrtoga reda, a u formi drugog reda kvazi-Pauli operatori su direktno zamenjeni Bose operatorima

$$\mathcal{P}_{f\vec{n}} = B_{f\vec{n}} \; ; \quad \mathcal{P}^{+}_{\vec{n}f} = B^{+}_{\vec{n}f} \; ; \quad \mathcal{P}^{+}_{f\vec{n}} \mathcal{P}_{f\vec{n}} = B^{+}_{f\vec{n}} B_{f\vec{n}} \qquad \text{II.1.1.}$$

i tako smo dobili harmonijski spektar eksitona, koji je za slučaj tronivovske sheme dat formulom I.3.24.

Očigledno je da detaljnija analiza eksitonskog sistema zahteva i uračunavanje forme četvrtog reda i uračunavanje činjenice da kvazi-Pauli operatori nisu Bose operatori (kako to izgleda u aproksimaciji II.1.1.), već da su predstavljeni beskonačnim bozonskim redovima, kod kojih II.1.1. označava uzimanje samo prvih članova. Tačni izrazi dati su formulama I.3.1. U vezi sa ovim pojavljuju se termini dinamička odnosno kinematička interakcija eksitona.

Dinamičku interaciju eksitona predstavlja deo H_4 hamiltonijana I.2.21. u kome su kvazi-Pauli operatori zamenjeni Bose operatorima, tj.

$$H_{DIN} = \sum_{\vec{n}\vec{m}} \sum_{\mu,\nu,\mu',\nu'=1}^{W} T_{\mu\nu\mu'\nu'}(\vec{n}\vec{m})\, B^{+}_{\mu\vec{n}} B_{\nu\vec{n}} B^{+}_{\mu'\vec{m}} B_{\nu'\vec{m}} \qquad \text{II.1.2.}$$

Kinematička interacija nastaje zbog razlike u komutacionim relacijama za Bose i kvazi-Pauli operator. Ako kvazi-Pauli operatore zamenimo beskonačnim bozonskim redovima I.3.1, onda forma H_2 izražena u Bose operatorima sadrži kvadratnu formu H_{PDK} (I.3.2.) i osim toga forme četvrtog, šestog itd. reda po Bose operatorima. Sve ove forme višeg reda od drugog po Bose operatorima čine kinematičku interakciju eksitona.

Na osnovu ovoga jasno je da se može uvesti i pojam kinematičko-dinamičke interacije i to bi bili svi oni delovi šestog, osmog itd. reda po Bose operatorima kada se u H_4 umesto kvazi-Pauli operatora zamene beskonačni bozonski redovi I.3.1.

Na kraju ovog paragrafa daćemo eksplicitni oblik hamiltonijana kinematičke interakcije četvrtog reda. Da bi smo do ovog izraza došli, treba uzeti i drugi član beskonačnih bozonskih redova I.3.1. Tada imamo:

$$P_{f\vec{n}} = B_{f\vec{n}} - \sum_{f'=1}^{w} B^{+}_{f'\vec{n}} B_{f'\vec{n}} B_{f\vec{n}} \quad ; \quad P^{+}_{f\vec{n}} = B^{+}_{f\vec{n}} - \sum_{f'=1}^{w} B^{+}_{f\vec{n}} B^{+}_{f'\vec{n}} B_{f'\vec{n}}$$

$$P^{+}_{f\vec{n}} P_{f\vec{n}} = B^{+}_{f\vec{n}} B_{f\vec{n}} - \sum_{f'=1}^{w} B^{+}_{f\vec{n}} B^{+}_{f'\vec{n}} B_{f'\vec{n}} B_{f\vec{n}} \qquad \text{II.1.3.}$$

Ako ovo zamenimo u hamiltonijanu H_2 iz formule I.2.21. i zadržimo formu četvrtog reda, ona će nam predstavljati kinematičku interakciju eksitona. Eksplicitni oblik ove interakcije je sledeći:

$$\begin{aligned} -H_{kin} = & \sum_{\vec{n}} \sum_{\mu\nu=1}^{w} \Delta_{\mu\nu} \sum_{f=1}^{w} B^{+}_{\mu\vec{n}} B^{+}_{f\vec{n}} B_{f\vec{n}} B_{\mu\vec{n}} + \\ & + \sum_{\vec{n}\vec{m}} \sum_{\mu,\nu=1}^{w} S_{\mu\nu}(\vec{n}\vec{m}) \sum_{f=1}^{w} (B^{+}_{\mu\vec{n}} B^{+}_{f\vec{m}} B_{f\vec{m}} B_{\nu\vec{m}} + B^{+}_{\mu\vec{n}} B^{+}_{f\vec{n}} B_{f\vec{n}} B_{\nu\vec{m}}) + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}\vec{m}} \sum_{\mu,\nu=1}^{w} \tilde{R}_{\mu\nu}(\vec{n}\vec{m}) \sum_{f=1}^{w} (B^{+}_{\mu\vec{n}} B^{+}_{\nu\vec{m}} B^{+}_{f\vec{m}} B_{f\vec{m}} + B^{+}_{\nu\vec{m}} B^{+}_{\mu\vec{n}} B^{+}_{f\vec{n}} B_{f\vec{n}}) + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}\vec{m}} \sum_{\mu,\nu=1}^{w} \tilde{R}_{\nu\mu}(\vec{n}\vec{m}) \sum_{f=1}^{w} (B^{+}_{f\vec{m}} B_{f\vec{m}} B_{\nu\vec{m}} B_{\mu\vec{n}} + B^{+}_{f\vec{n}} B_{f\vec{n}} B_{\mu\vec{n}} B_{\nu\vec{m}}) \end{aligned} \qquad \text{II.1.4.}$$

Kinematičke i dinamičke interakcije eksitona unose popravke u harmonijski spektar eksitona I.3.24, ali mogu da dovedu i do drugih efekata od kojih je svakako najinteresantnija pojava dopunskih ekscitacija koje imaju prirodu optičkih pobudjenja, ali nisu eksitoni. Ovi dopunski nivoi nastaju kao rezultat kinematičke interakcije eksitona, pa ćemo ih u daljem tekstu zvati kinematičkim ekscitacijama ili kinematičkim nivoima.

2. Greenova funkcija sistema

Analizu eksitonskih i kinematičkih nivoa vršićemo sa hamiltonijanom I.2.21. u kome ćemo zanemariti deo proporcionalan $\tilde{R}$, jer kao što smo ranije videli ovaj deo daje male popravke. Znači hamiltonijan sistema ima oblik:

$$H = \sum_{\vec{n}\mu\nu} \Delta_{\mu\nu} P^{+}_{\mu\vec{n}} P_{\nu\vec{n}} + \sum_{\vec{n}\vec{m}\mu\nu} S_{\mu\nu}(\vec{n}\vec{m}) P^{+}_{\mu\vec{n}} P_{\nu\vec{m}} +$$

$$+ \sum_{\vec{n}\vec{m}\mu\nu\mu'\nu'} T_{\mu\nu\mu'\nu'}(\vec{n}\vec{m}) P^{+}_{\mu\vec{n}} P_{\nu\vec{n}} P^{+}_{\mu'\vec{m}} P_{\nu'\vec{m}} \qquad \text{II.2.1.}$$

Eksitonske i kinematičke nivoe tražićemo kao polove kvazipaulionske Greenove funkcije

$$\Gamma_{\alpha\beta}(\vec{a}\vec{b}t) \equiv \langle\langle P_{\alpha\vec{a}}(t) \mid P^{+}_{\beta\vec{b}}(0) \rangle\rangle \qquad \text{II.2.2.}$$

Koristeći standardnu tehniku za dvovremenske temperaturske funkcije Greena, možemo pisati

$$i\frac{d}{dt}\Gamma_{\alpha\beta}(\vec{a}\vec{b}t) = i\delta(t)\langle [P_{\alpha\vec{a}}, P^{+}_{\beta\vec{b}}] \rangle + \langle\langle [P_{\alpha\vec{a}}(t), \hat{H}] \mid P^{+}_{\beta\vec{b}}(0) \rangle\rangle \qquad \text{II.2.3.}$$

što posle korišćenja komutacionih relacija I.2.8. prelazi u

$$i\frac{d}{dt}\Gamma_{\alpha\beta}(\vec{a}\vec{b}t) = i\delta(t)\Big[\Big(1 - \sum_{\mu} \langle P^{+}_{\mu\vec{a}} P_{\mu\vec{a}} \rangle\Big)\delta_{\alpha\beta} -$$

$$- \langle P^{+}_{\beta\vec{a}} P_{\alpha\vec{a}} \rangle\Big]\delta_{\vec{a}\vec{b}} + \sum_{\vec{m}\nu} R_{\alpha\nu}(\vec{a}\vec{m})\Gamma_{\nu\beta}(\vec{m}\vec{b}t) -$$

$$- \sum_{\vec{m}} \Big\{ \sum_{\mu\nu} S_{\mu\nu}(\vec{a}\vec{m}) \langle\langle P^{+}_{\mu\vec{a}}(t) P_{\alpha\vec{a}}(t) P_{\nu\vec{m}}(t) \mid P^{+}_{\beta\vec{b}}(0) \rangle\rangle +$$

$$+ \sum_{\mu\nu} S_{\alpha\nu}(\vec{a}\vec{m}) \langle\langle P^{+}_{\mu\vec{a}}(t) P_{\mu\vec{a}}(t) P^{+}_{\beta\vec{b}}(0) \rangle\rangle -$$

$$-\sum_{\mu'\nu\nu'}[T_{\alpha\nu\mu'\nu'}(\vec{a}\vec{m})+T_{\mu'\nu'\alpha\nu}(\vec{m}\vec{a})]\langle\langle \mathcal{P}^+_{\mu'\vec{m}}(t)\mathcal{P}_{\nu'\vec{m}}(t)\mathcal{P}_{\nu\vec{a}}(t)\,|\,\mathcal{P}^+_{\beta\vec{b}}(0)\rangle\rangle$$

II.2.4.

gde je $\quad R_{\alpha\beta}(\vec{a}\vec{b}) = \Delta_{\alpha\beta}\delta_{\vec{a}\vec{b}} + S_{\alpha\beta}(\vec{a}\vec{b})$

Da bismo mogli primeniti Wick-ovu teoremu prilikom dekuplovanja viših funkcija Greena u formuli II.2.4. ćemo preći sa kvazi-Pauli operatora na Bose operatore prema for - mulama II.1.3. tj.

$$\mathcal{P}_{\alpha\vec{a}} = B_{\alpha\vec{a}} - \sum_{\mu} B^+_{\mu\vec{a}}B_{\mu\vec{a}}B_{\alpha\vec{a}} \quad ; \quad \mathcal{P}^+_{\beta\vec{b}} = B^+_{\beta\vec{b}} - \sum_{\mu} B^+_{\beta\vec{b}}B^+_{\mu\vec{b}}B_{\mu\vec{b}}$$

Dekuplovanje viših bozonskih funkcija Greena vršićemo tako što ćemo sparivanje po Wick-ovoj teoremi vršiti i za ista i za različita vremena, a pri tome ćemo zanemarivati kvadrate eksitonskih koncentracija $\langle B^+_{\vec{n}} B_{\vec{n}}\rangle$. Ovakva procedura daje mogućnost da se u račun uvedu pored eksitonskih i kinematički nivoi i ovi se pojavljuju kao rezultat sparivanja po različitim vremenima.

Ako uvedemo sledeće oznake

$$\langle\langle B_{\alpha\vec{a}}(t)|B^+_{\beta\vec{b}}(0)\rangle\rangle \equiv G_{\alpha\beta}(\vec{a}\vec{b}t) \quad ; \quad \langle\langle B^+_{\beta\vec{b}}(t)\,|\,B_{\alpha\vec{a}}(0)\rangle\rangle \equiv D_{\alpha\beta}(\vec{a}\vec{b}t)$$

$$\langle B^+_{\alpha\vec{a}}(t)B_{\beta\vec{b}}(t)\rangle \equiv N_{\beta\alpha}(\vec{b}\vec{a}) \quad ; \quad \langle B^+_{\alpha\vec{a}}(t)B_{\beta\vec{a}}(t)\rangle \equiv N_{\beta\alpha} \qquad \text{II.2.5.}$$

onda posle primene Wick-ove teoreme za kvazipaulionsku Green-ovu funkciju Γ dobijamo

$$\Gamma_{\alpha\beta}(\vec{a}\vec{b}t) = G_{\alpha\beta}(\vec{a}\vec{b}t) - \sum_{\mu}[\langle\langle B_{\alpha\vec{a}}(t)|B^+_{\beta\vec{b}}(0)B^+_{\mu\vec{b}}(0)B_{\mu\vec{b}}(0)\rangle\rangle +$$
$$+\langle\langle B^+_{\mu\vec{a}}(t)B_{\mu\vec{a}}(t)B_{\alpha\vec{a}}(t)|B^+_{\beta\vec{b}}(0)\rangle\rangle] + \sum_{\mu\nu}\langle\langle B^+_{\mu\vec{a}}(t)B_{\mu\vec{a}}(t)B_{\alpha\vec{a}}(t)|$$
$$|B^+_{\beta\vec{b}}(0)B^+_{\nu\vec{b}}(0)B_{\nu\vec{b}}(0)\rangle\rangle = G_{\alpha\beta}(\vec{a}\vec{b}t) - \sum_{\mu}[N_{\mu\mu}G_{\alpha\beta}(\vec{a}\vec{b}t) + N_{\mu\beta}G_{\alpha\mu}(\vec{a}\vec{b}t) +$$
$$+ N_{\mu\mu}G_{\alpha\beta}(\vec{a}\vec{b}t) + N_{\alpha\mu}G_{\mu\beta}(\vec{a}\vec{b}t)] + \sum_{\mu\nu}D_{\nu\mu}(\vec{b}\vec{a}t)[G_{\mu\beta}(\vec{a}\vec{b}t)G_{\alpha\nu}(\vec{a}\vec{b}t) +$$
$$+ G_{\mu\nu}(\vec{a}\vec{b}t)G_{\alpha\beta}(\vec{a}\vec{b}t)] + O(N^2)$$

Za dalji račun je zgodnije da uvedemo matrice

$$\hat{\Gamma}(\vec{a}\vec{b}t) = \|\Gamma_{\alpha\beta}(\vec{a}\vec{b}t)\| \quad ; \quad \hat{G}(\vec{a}\vec{b}t) = \|G_{\alpha\beta}(\vec{a}\vec{b}t)\| \quad ; \quad \hat{D}(\vec{a}\vec{b}t) = \|D_{\alpha\beta}(\vec{a}\vec{b}t)\|$$

$$\hat{N}(\vec{a}\vec{b}) = \|N_{\alpha\beta}(\vec{a}\vec{b})\| \quad ; \quad \hat{1} = \|\delta_{\alpha\beta}\| \quad i \quad \sum_{\mu} N_{\mu\mu} = Sp\hat{N}$$

II.2.6.

i tada na osnovu pravila matričnog množenja za matricu dobijamo sledeći izraz

$$\hat{\Gamma}(\vec{a}\vec{b}t) = \hat{G}(\vec{a}\vec{b}t)[\hat{1} - \hat{L}(\vec{a}\vec{b}t) + \hat{M}(\vec{a}\vec{b}t)]$$

$$\hat{L}(\vec{a}\vec{b}t) = \hat{1}\,2Sp\hat{N} + \hat{N} + \hat{G}^{-1}(\vec{a}\vec{b}t)\hat{N}\hat{G}(\vec{a}\vec{b}t)$$

$$\hat{M}(\vec{a}\vec{b}t) = \hat{1}Sp[\hat{D}(\vec{b}\vec{a}t)\hat{G}(\vec{a}\vec{b}t)] + \hat{D}(\vec{b}\vec{a}t)\hat{G}(\vec{a}\vec{b}t) \qquad \text{II.2.7.}$$

Korelator funkcije $\hat{\Gamma}$ približno ćemo izraziti kao

$$(1 - \sum_{\mu} \langle \mathcal{P}^{+}_{\mu\vec{a}} \mathcal{P}_{\mu\vec{a}} \rangle)\delta_{\alpha\beta} - \langle \mathcal{P}^{+}_{\beta\vec{a}} \mathcal{P}_{\alpha\vec{a}} \rangle \approx$$

$$\approx (1 - \sum_{\mu} \langle B^{+}_{\mu\vec{a}} B_{\mu\vec{a}} \rangle)\delta_{\alpha\beta} - \langle B^{+}_{\beta\vec{a}} B_{\alpha\vec{a}} \rangle = \hat{1} - \hat{\varphi} \qquad \text{II.2.8.}$$

$$\hat{\varphi} = \hat{1}Sp\hat{N} + \hat{N}$$

Dalja dekuplovanja i matrične korespondencije za jednačinu II.2.4. su sledeća:

$$\langle\langle \mathcal{P}^{+}_{\mu\vec{a}}(t)\mathcal{P}_{\alpha\vec{a}}(t)\mathcal{P}_{\nu\vec{m}}(t) \,|\, \mathcal{P}^{+}_{\beta\vec{b}}(0)\rangle\rangle \approx \langle\langle B^{+}_{\mu\vec{a}}(t)B_{\alpha\vec{a}}(t)B_{\nu\vec{m}}(t) \,|\, B^{+}_{\beta\vec{b}}(0)\rangle\rangle -$$

$$-\sum_{\gamma} \langle\langle B^{+}_{\mu\vec{a}}(t)B_{\alpha\vec{a}}(t)B_{\nu\vec{m}}(t) \,|\, B^{+}_{\beta\vec{b}}(0)B^{+}_{\gamma\vec{b}}(0)B_{\gamma\vec{b}}(0)\rangle\rangle =$$

$$= N_{\alpha\mu}\,G_{\nu\beta}(\vec{m}\vec{b}t) + N_{\nu\mu}(\vec{m}\vec{a})G_{\alpha\beta}(\vec{a}\vec{b}t) -$$

$$-\sum_{\gamma} D_{\gamma\mu}(\vec{b}\vec{a}t)[G_{\alpha\beta}(\vec{a}\vec{b}t)G_{\nu\gamma}(\vec{m}\vec{b}t) + G_{\alpha\gamma}(\vec{a}\vec{b}t)G_{\nu\beta}(\vec{m}\vec{b}t)]$$

$$\langle\langle \mathcal{P}^{+}_{\mu\vec{a}}(t)\mathcal{P}_{\mu\vec{a}}(t)\mathcal{P}_{\nu\vec{m}}(t) \,|\, \mathcal{P}^{+}_{\beta\vec{b}}(0)\rangle\rangle \approx \langle\langle B^{+}_{\mu\vec{a}}(t)B_{\mu\vec{a}}(t)B_{\nu\vec{m}}(t) \,|\, B^{+}_{\beta\vec{b}}(0)\rangle\rangle -$$

$$-\sum_{\gamma} \langle\langle B^{+}_{\mu\vec{a}}(t)B_{\mu\vec{a}}(t)B_{\nu\vec{m}}(t) \,|\, B^{+}_{\beta\vec{b}}(0)B^{+}_{\gamma\vec{b}}(0)B_{\gamma\vec{b}}(0)\rangle\rangle =$$

$$= N_{\mu\mu}\,G_{\nu\beta}(\vec{m}\vec{b}t) + N_{\nu\mu}(\vec{m}\vec{a})G_{\mu\beta}(\vec{a}\vec{b}t) -$$

$$-\sum_{\gamma} D_{\gamma\mu}(\vec{b}\vec{a}t)[G_{\mu\beta}(\vec{a}\vec{b}t)G_{\nu\gamma}(\vec{m}\vec{b}t) + G_{\mu\gamma}(\vec{a}\vec{b}t)G_{\nu\beta}(\vec{m}\vec{b}t)]$$

$$\langle\langle \mathcal{P}^{+}_{\mu'\vec{m}}(t)\mathcal{P}_{\nu'\vec{m}}(t)\mathcal{P}_{\nu\vec{a}}(t) \,|\, \mathcal{P}^{+}_{\beta\vec{b}}(0)\rangle\rangle \approx \langle\langle B^{+}_{\mu'\vec{m}}(t)B_{\nu'\vec{m}}(t)B_{\nu\vec{a}}(t) \,|\, B^{+}_{\beta\vec{b}}(0)\rangle\rangle -$$

$$-\sum_{\gamma} \langle\langle B^{+}_{\mu'\vec m}(t)\, B_{\nu'\vec m}(t)\, B_{\nu\vec a}(t) \mid B^{+}_{\beta\vec b}(0)\, B^{+}_{\gamma\vec b}(0)\, B_{\gamma\vec b}(0) \rangle\rangle =$$
$$= N_{\nu'\mu'}\, G_{\nu\beta}(\vec a\vec b t) + N_{\nu\mu'}(\vec a\vec m)\, G_{\nu'\beta}(\vec m\vec b t) -$$
$$-\sum_{\gamma} D_{\nu\mu'}(\vec b\vec m t)\,[G_{\nu'\beta}(\vec m\vec b t)\, G_{\nu\gamma}(\vec a\vec b t) + G_{\nu'\gamma}(\vec m\vec b t)\, G_{\nu\beta}(\vec a\vec b t)]$$

$$\sum_{\nu} R_{\alpha\nu}\, \Gamma_{\nu\beta} \longrightarrow \hat R(\vec a\vec m)\, \hat\Gamma(\vec m\vec b t)$$

$$\sum_{\mu\nu} S_{\mu\nu} N_{\alpha\mu} G_{\nu\beta} = \sum_{\mu\nu} N_{\alpha\mu} S_{\mu\nu} G_{\nu\beta} \longrightarrow \hat N\hat S(\vec a\vec m)\hat G(\vec m\vec b t)$$

$$\sum_{\mu\nu} S_{\mu\nu} N_{\nu\mu} G_{\alpha\beta} \longrightarrow \hat G(\vec a\vec b t)\, Sp[\hat S(\vec a\vec m)\hat N(\vec m\vec a)]$$

$$\sum_{\mu\nu} S_{\alpha\nu} N_{\mu\mu} G_{\nu\beta} \longrightarrow \hat S(\vec a\vec m)\, \hat G(\vec m\vec b t)\, Sp\, \hat N$$

$$\sum_{\mu\nu} S_{\alpha\nu} N_{\mu\nu} G_{\mu\beta} \longrightarrow \hat S(\vec a\vec m)\, \hat N(\vec m\vec a)\, \hat G(\vec a\vec b t)$$

$$\sum_{\mu\nu\nu'\mu'} T_{\alpha\nu\mu\nu'} N_{\mu'\nu'} G_{\nu\beta} = \sum_{\nu}\Big(\sum_{\mu\nu'\mu'} T_{\alpha\nu\mu\nu'} N_{\mu'\nu'}\Big) G_{\nu\beta} \to (\hat T(\vec a\vec m)\hat N)^{12}\hat G(\vec a\vec b t)$$

$$\sum_{\mu\nu\nu'\mu'} T_{\alpha\nu\mu\nu'} N_{\nu\mu'} G_{\nu'\beta} = \sum_{\nu}\Big(\sum_{\mu\nu'\mu'} T_{\alpha\nu'\mu\nu} N_{\mu'\nu'}\Big) G_{\nu\beta} \to (\hat T(\vec a\vec m)\hat N(\vec a\vec m))^{14}\hat G(\vec m\vec b t)$$

$$\sum_{\mu\nu\nu'\mu'} T_{\mu\nu'\alpha\nu} N_{\mu'\nu'} G_{\nu\beta} = \sum_{\nu}\Big(\sum_{\mu\nu'\mu'} T_{\mu\nu'\alpha\nu} N_{\mu'\nu'}\Big) G_{\nu\beta} \to (\hat T(\vec m\vec a)\hat N)^{34}\hat G(\vec a\vec b t)$$

$$\sum_{\mu\nu\nu'\mu'} T_{\mu\nu'\alpha\nu} N_{\nu\mu'} G_{\nu'\beta} = \sum_{\nu}\Big(\sum_{\mu\nu'\mu'} T_{\mu\nu\alpha\nu'} N_{\mu'\nu'}\Big) G_{\nu\beta} \to (\hat T(\vec m\vec a)\hat N(\vec a\vec m))^{32}\hat G(\vec m\vec b t$$

$$\sum_{\mu\nu\gamma} S_{\mu\nu} D_{\gamma\mu} G_{\alpha\beta} G_{\nu\gamma} = G_{\alpha\beta}\sum_{\mu\nu\gamma} S_{\mu\nu} G_{\nu\gamma} D_{\gamma\mu} \longrightarrow \hat G\, Sp[\hat S\hat G\hat D] =$$
$$= \hat G(\vec a\vec b t)\, Sp[\hat D(\vec b\vec a t)\hat S(\vec a\vec m)\,\hat G(\vec m\vec b t)]$$

$$\sum_{\mu\nu\gamma} S_{\mu\nu} D_{\gamma\mu} G_{\alpha\gamma} G_{\nu\beta} = \sum_{\mu\nu\gamma} G_{\alpha\gamma} D_{\gamma\mu} S_{\mu\nu} G_{\nu\beta} \longrightarrow \hat G(\vec a\vec b t)\,\hat D(\vec b\vec a t)\hat S(\vec a\vec m)\hat G(\vec m\vec b$$

$$\sum_{\mu\nu\gamma} S_{\alpha\nu} D_{\gamma\mu} G_{\mu\beta} G_{\nu\gamma} = \sum_{\mu\nu\gamma} S_{\alpha\nu} G_{\nu\gamma} D_{\gamma\mu} G_{\mu\beta} \longrightarrow \hat S(\vec a\vec m)\hat G(\vec m\vec b t)\hat D(\vec b\vec a t)\hat G(\vec a\vec b t$$

$$\sum_{\mu\nu\gamma} S_{\alpha\nu} D_{\gamma\mu} G_{\mu\gamma} G_{\nu\beta} = \sum_{\nu} S_{\alpha\nu} G_{\nu\beta} \sum_{\mu\gamma} D_{\gamma\mu} G_{\mu\gamma} \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \hat{S}(\vec{a}\vec{m})\hat{G}(\vec{m}\vec{b}t) Sp[\hat{D}(\vec{b}\vec{a}t)\hat{G}(\vec{a}\vec{b}t)]$$

$$\sum_{\substack{\mu'\nu'\nu\mu\\ \gamma}} T_{\alpha\nu\mu\nu'\mu'} D_{\gamma\mu'} G_{\nu'\beta} G_{\mu\nu\gamma} = \sum_{\mu'\nu'\nu} T_{\alpha\nu\mu\nu'\mu'} G_{\nu'\beta} \sum_{\gamma} G_{\mu\nu\gamma} D_{\gamma\mu'} =$$
$$= \sum_{\mu'\nu'\nu} T_{\alpha\nu\mu\nu'\mu'} (\hat{G}\hat{D})_{\mu\nu\mu'} G_{\nu'\beta} = \sum_{\nu} \Big(\sum_{\mu'\nu'\mu} T_{\alpha\nu\mu\nu'\mu'} (\hat{G}\hat{D})_{\mu\nu\mu'} \Big) G_{\nu'\beta} \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \big(\hat{T}(\vec{a}\vec{m})(\hat{G}(\vec{a}\vec{b}t)\hat{D}(\vec{b}\vec{m}t))\big)^{14} \hat{G}(\vec{m}\vec{b}t)$$

$$\sum_{\substack{\mu'\nu'\nu\mu\\ \gamma}} T_{\alpha\nu\mu\nu'\mu'} D_{\gamma\mu'} G_{\nu'\gamma} G_{\nu\beta} = \sum_{\nu} \Big(\sum_{\mu'\nu'\mu} T_{\alpha\nu\mu\nu'\mu'} (\hat{G}\hat{D})_{\nu'\mu'} \Big) G_{\nu\beta} \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \big(\hat{T}(\vec{a}\vec{m})(\hat{G}(\vec{m}\vec{b}t)\hat{D}(\vec{b}\vec{m}t))\big)^{12} \hat{G}(\vec{a}\vec{b}t)$$

$$\sum_{\substack{\mu'\nu'\nu\mu\\ \gamma}} T_{\mu'\nu'\alpha\nu} D_{\gamma\mu'} G_{\nu'\beta} G_{\mu\nu\gamma} = \sum_{\nu'} \Big(\sum_{\nu\mu} T_{\mu\nu\mu'\nu'\alpha\nu} (\hat{G}\hat{D})_{\mu\nu\mu'} \Big) G_{\nu'\beta} =$$
$$= \sum_{\nu} \Big(\sum_{\mu'\nu'} T_{\mu\nu\mu'\nu'\alpha\nu} (\hat{G}\hat{D})_{\nu\mu'} \Big) G_{\nu\beta} \longrightarrow \big(\hat{T}(\vec{m}\vec{a})(\hat{G}(\vec{a}\vec{b}t)\hat{D}(\vec{b}\vec{m}t))\big)^{32} \hat{G}(\vec{m}\vec{b}t)$$

$$\sum_{\substack{\mu'\nu'\nu\mu\\ \gamma}} T_{\mu'\nu'\alpha\nu} D_{\gamma\mu'} G_{\nu'\gamma} G_{\nu\beta} = \sum_{\nu} \Big(\sum_{\mu'\nu'} T_{\mu'\nu'\alpha\nu} (\hat{G}\hat{D})_{\nu'\mu'} \Big) G_{\nu\beta} \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \big(\hat{T}(\vec{m}\vec{a})(\hat{G}(\vec{m}\vec{b}t)\hat{D}(\vec{b}\vec{m}t))\big)^{34} \hat{G}(\vec{a}\vec{b}t)$$

tako da jednačinu II.2.4. možemo konačno pisati u obliku

$$i\frac{d}{dt}\hat{\Gamma}(\vec{a}\vec{b}t) = i\delta(t)\delta_{\vec{a}\vec{b}}(\hat{1} - \hat{P}) + \sum_{\vec{m}} \hat{R}(\vec{a}\vec{m})\hat{\Gamma}(\vec{m}\vec{b}t) -$$
$$- \sum_{\vec{m}} \{ \hat{N}\hat{S}(\vec{a}\vec{m})\hat{G}(\vec{m}\vec{b}t) + \hat{G}(\vec{a}\vec{b}t) Sp[\hat{S}(\vec{a}\vec{m})\hat{N}(\vec{m}\vec{a})] +$$
$$+ \hat{S}(\vec{a}\vec{m})\hat{G}(\vec{m}\vec{b}t) Sp\hat{N} + \hat{S}(\vec{a}\vec{m})\hat{N}(\vec{m}\vec{a})\hat{G}(\vec{a}\vec{b}t) -$$
$$- (\hat{T}(\vec{a}\vec{m})\hat{N})^{12}\hat{G}(\vec{a}\vec{b}t) - (\hat{T}(\vec{a}\vec{m})\hat{N}(\vec{a}\vec{m}))^{14}\hat{G}(\vec{m}\vec{b}t) - (\hat{T}(\vec{m}\vec{a})\hat{N}(\vec{a}\vec{m}))^{32}\hat{G}(\vec{m}\vec{b}t) -$$

$$-(\hat{T}(\vec{m}\vec{a})\hat{N})^{34}\hat{G}(\hat{a}\vec{b}t)\} + \sum_{\vec{m}}\{\hat{G}(\vec{a}\vec{b}t)Sp[\hat{D}(\vec{b}\vec{a}t)\hat{S}(\vec{a}\vec{m})\hat{G}(\vec{m}\vec{b}t)]+$$

$$+\hat{G}(\vec{a}\vec{b}t)\hat{D}(\vec{b}\vec{a}t)\hat{S}(\vec{a}\vec{m})\hat{G}(\vec{m}\vec{b}t)+\hat{S}(\vec{a}\vec{m})\hat{G}(\vec{m}\vec{b}t)\hat{D}(\vec{b}\vec{a}t)\hat{G}(\vec{a}\vec{b}t)+$$

$$+\hat{S}(\vec{a}\vec{m})\hat{G}(\vec{m}\vec{b}t)Sp[\hat{D}(\vec{b}\vec{a}t)\hat{G}(\vec{a}\vec{b}t)]-(\hat{T}(\vec{a}\vec{m})(\hat{G}(\vec{a}\vec{b}t)\hat{D}(\vec{b}\vec{m}t)))^{14}\hat{G}(\vec{m}\vec{b}t)-$$

$$-(\hat{T}(\vec{a}\vec{m})(\hat{G}(\vec{m}\vec{b}t)\hat{D}(\vec{b}\vec{m}t)))^{12}\hat{G}(\vec{a}\vec{b}t)-(\hat{T}(\vec{m}\vec{a})(\hat{G}(\vec{a}\vec{b}t)\hat{D}(\vec{b}\vec{m}t)))^{32}\hat{G}(\vec{m}\vec{b}t)-$$

$$-(\hat{T}(\vec{m}\vec{a})(\hat{G}(\vec{m}\vec{b}t)\hat{D}(\vec{b}\vec{m}t)))^{34}\hat{G}(\vec{a}\vec{b}t)\} \qquad \text{II.2.9.}$$

Ako u poslednjoj jednačini izvršimo Furie-transformacije (Furie-transformacija matrice znači Furie-transformaciju svakog njenog elementa):

$$\hat{\Gamma}(\vec{a}\vec{b}t) = \mathcal{N}^{-1}\sum_{\vec{k}}\int_{-\infty}^{+\infty} dE\,\hat{\Gamma}(\vec{k},E)\,e^{i\vec{k}(\vec{a}-\vec{b})-iEt}$$

$$\hat{G}(\vec{a}\vec{b}t) = \mathcal{N}^{-1}\sum_{\vec{k}}\int_{-\infty}^{+\infty} dE\,\hat{G}(\vec{k},E)\,e^{i\vec{k}(\vec{a}-\vec{b})-iEt}$$

$$\hat{D}(\vec{a}\vec{b}t) = \mathcal{N}^{-1}\sum_{\vec{k}}\int_{-\infty}^{+\infty} dE\,\hat{D}(\vec{k},E)\,e^{i\vec{k}(\vec{a}-\vec{b})-iEt}$$

$$\hat{N}(\vec{a}\vec{b}) = \mathcal{N}^{-1}\sum_{\vec{k}}\hat{N}(\vec{k})\,e^{i\vec{k}(\vec{a}-\vec{b})}$$

$$\hat{N} = \mathcal{N}^{-1}\sum_{\vec{k}}\hat{N}(\vec{k})$$

$$\hat{S}(\vec{a}\vec{b}) = \mathcal{N}^{-1}\sum_{\vec{k}}\hat{S}(\vec{k})\,e^{i\vec{k}(\vec{a}-\vec{b})}$$

$$\hat{T}(\vec{a}\vec{b}) = \mathcal{N}^{-1}\sum_{\vec{k}}\hat{T}(\vec{k})\,e^{i\vec{k}(\vec{a}-\vec{b})}$$

$$\hat{R}(\vec{a}\vec{b}) = \mathcal{N}^{-1}\sum\hat{R}(\vec{k})\,e^{i\vec{k}(\vec{a}-\vec{b})}$$

$$\delta(t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} dE\,e^{-iEt}$$

$$\delta_{\vec{a}\vec{b}} = \mathcal{N}^{-1}\sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}(\vec{a}-\vec{b})} \qquad \text{II.2.10.}$$

gde je $\mathcal{N}$ broj molekula u kristalu, jednačina II.2.9. svodi se na

$$[\hat{E}-\hat{R}(\vec{k})]\hat{G}(\vec{k},E)[\hat{1}-\hat{1}2Sp\hat{N}-\hat{N}-\hat{G}^{-1}(\vec{k},E)\hat{N}\hat{G}(\vec{k},E)]=$$

$$=i\frac{1}{2\bar{u}}(\hat{1}-\hat{\varphi})-\hat{Y}(\vec{k})\hat{G}(\vec{k},E)+\hat{Z}(\vec{k},E)-[\hat{E}-\hat{R}(\vec{k})]\hat{X}(\vec{k},E)$$

II.2.11.

gde su uvedene oznake

$$\hat{X}(\vec{k},E)=\mathcal{N}^{-2}\sum_{\vec{q}_1\vec{q}_2}\int_{-\infty}^{+\infty}dE_1dE_2\{\hat{G}(\vec{q}_1E_1)\hat{D}(\vec{q}_2E_2)\hat{G}(\vec{q}_3\tilde{E}_3)+$$
$$+\hat{G}(\vec{q}_1E_1)Sp[\hat{D}(\vec{q}_2E_2)\hat{G}(\vec{q}_3\tilde{E}_3)]\}$$

$$\hat{Y}(\vec{k})=\mathcal{N}^{-1}\sum_{\vec{q}}\{\hat{N}(\vec{q})\hat{S}(\vec{k})+\hat{S}(\vec{k})Sp\hat{N}(\vec{q})+\hat{S}(\vec{q})\hat{N}(\vec{q})+$$
$$+Sp[\hat{N}(\vec{q})\hat{S}(\vec{q})]-(\hat{T}(0)\hat{N}(\vec{q}))^{12}-(\hat{T}(0)\hat{N}(\vec{q}))^{34}-$$
$$-(\hat{T}(\vec{k}-\vec{q})\hat{N}(\vec{q}))^{14}-(\hat{T}(\vec{k}-\vec{q})\hat{N}(\vec{q}))^{32}\}$$

$$\hat{Z}(\vec{k},E)=\mathcal{N}^{-2}\sum_{\vec{q}_1\vec{q}_2}\int_{-\infty}^{+\infty}dE_1dE_2\{\hat{G}(\vec{q}_1E_1)\hat{D}(\vec{q}_2E_2)\hat{S}(\vec{q}_3)\hat{G}(\vec{q}_3\tilde{E}_3)+$$
$$+\hat{G}(\vec{q}_1E_1)Sp[\hat{D}(\vec{q}_2E_2)\hat{S}(\vec{q}_3)\hat{G}(\tilde{E}_3\vec{q}_3)]+$$
$$+\hat{S}(\vec{q}_1)\hat{G}(\vec{q}_1E_1)\hat{D}(\vec{q}_2E_2)\hat{G}(\vec{q}_3\tilde{E}_3)+$$
$$+\hat{S}(\vec{q}_1)\hat{G}(\vec{q}_1E_1)Sp[\hat{D}(\vec{q}_2E_2)\hat{G}(\vec{q}_3\tilde{E}_3)]-$$
$$-(\hat{T}(\vec{q}_1-\vec{q}_2)(\hat{G}(\vec{q}_1E_1)\hat{D}(\vec{q}_2E_2)))^{12}\hat{G}(\vec{q}_3\tilde{E}_3)-$$
$$-(\hat{T}(\vec{q}_1-\vec{q}_2)(\hat{G}(\vec{q}_1E_1)\hat{D}(\vec{q}_2E_2)))^{34}\hat{G}(\vec{q}_3\tilde{E}_3)-$$
$$-(\hat{T}(\vec{k}-\vec{q}_1)(\hat{G}(\vec{q}_1E_1)\hat{D}(\vec{q}_2E_2)))^{14}\hat{G}(\vec{q}_3\tilde{E}_3)-$$
$$-(\hat{T}(\vec{k}-\vec{q}_1)(\hat{G}(\vec{q}_1E_1)\hat{D}(\vec{q}_2E_2)))^{32}\hat{G}(\vec{q}_3\tilde{E}_3)\}$$

$$\tilde{E}_3=E-E_1-E_2$$

$$\vec{q}_3=\vec{q}-\vec{q}_1+\vec{q}_2$$

II.2.12.

Jednačinu II.2.12. uprostićemo zamenjujući Greenove funkcije i srednje brojeve u čalnovima višeg reda njihovim vrednostima u nultoj aproksimaciji. Za sada nećemo ulaziti u detalje kako ove veličine izgledaju unutar funkcije (to će biti učinjeno u sledećem paragrafu), ali možemo, za sada bez dokaza, uzeti da su nulte aproksimacije dijagonalne matrice i koristiti činjenicu da dijagonalne matrice komutiraju. Na osnovu ovoga dobijamo približnu relaciju II.2.12. sa kojom ćemo dalje računati.

$$[\hat{E}-\hat{\Lambda}(\vec{k})]\hat{G}(\vec{k},E)=\frac{i}{2\bar{u}}\hat{C}[\hat{1}+2\bar{u}i\hat{W}(\vec{k},E)]^{-1}$$

$$\hat{C}=\hat{1}+\hat{1}Sp\hat{N}^{(o)}+\hat{N}^{(o)}$$

$$\hat{\Lambda}(\vec{k})=\hat{R}(\vec{k})-\hat{Y}^{(o)}(\vec{k})$$

$$\hat{Y}^{(o)}(\vec{k})=\mathcal{N}^{-1}\sum_{\vec{q}}\{\hat{N}^{(o)}(\vec{q})\hat{S}(\vec{k})+\hat{S}(\vec{k})Sp\hat{N}^{(o)}(\vec{q})+\hat{S}(\vec{q})\hat{N}^{(o)}(\vec{q})+$$
$$+Sp[\hat{N}^{(o)}(\vec{q})\hat{S}(\vec{q})]-(\hat{T}(0)\hat{N}^{(o)}(\vec{q}))^{12}-(\hat{T}(0)\hat{N}^{(o)}(\vec{q}))^{34}-$$
$$-(\hat{T}(\vec{k}-\vec{q})\hat{N}^{(o)}(\vec{q}))^{14}-(\hat{T}(\vec{k}-\vec{q})\hat{N}^{(o)}(\vec{q}))^{32}\}$$

$$\hat{W}(\vec{k},E)=\mathcal{N}^{-2}\sum_{\vec{q}_1\vec{q}_2}\int_{-\infty}^{+\infty}dE_1\,dE_2\{\hat{G}^{(o)}(\vec{q}_1,E_1)\hat{G}^{(o)}(\vec{q}_2,E_2)\hat{S}(\vec{q}_3)\hat{G}^{(o)}(\vec{q}_3,E_3)$$
$$+\hat{G}^{(o)}(\vec{q}_1,E_1)Sp[\hat{G}^{(o)}(\vec{q}_2,E_2)\hat{S}(\vec{q}_3)\hat{G}^{(o)}(\vec{q}_3,E_3)]+$$
$$+\hat{S}(\vec{q}_1)\hat{G}^{(o)}(\vec{q}_1,E_1)\hat{G}^{(o)}(\vec{q}_2,E_2)\hat{G}^{(o)}(\vec{q}_3,E_3)+$$
$$+\hat{S}(\vec{q}_1)\hat{G}^{(o)}(\vec{q}_1,E_1)Sp[\hat{G}^{(o)}(\vec{q}_2,E_2)\hat{G}^{(o)}(\vec{q}_3,E_3)]-$$
$$-(\hat{T}(\vec{q}_1-\vec{q}_2)(\hat{G}^{(o)}(\vec{q}_1,E_1)\hat{G}^{(o)}(\vec{q}_2,E_2)))^{12}\hat{G}^{(o)}(\vec{q}_3,E_3)-$$
$$-(\hat{T}(\vec{q}_1-\vec{q}_2)(\hat{G}^{(o)}(\vec{q}_1,E_1)\hat{G}^{(o)}(\vec{q}_2,E_2)))^{34}\hat{G}^{(o)}(\vec{q}_3,E_3)-$$

$$-(\hat{T}(\vec{k}-\vec{q}_1)(\hat{G}^{(o)}(\vec{q}_1E_1)\hat{G}^{(o)}(\vec{q}_2E_2)))^{14}\hat{G}^{(o)}(\vec{q}_3E_3)-$$

$$-(\hat{T}(\vec{k}-\vec{q}_1)(\hat{G}^{(o)}(\vec{q}_1E_1)\hat{G}^{(o)}(\vec{q}_2E_2)))^{32}\hat{G}^{(o)}(\vec{q}_3E_3)-$$

$$-\frac{i}{2\bar{u}}\hat{G}^{(o)-1}(\vec{k},E)\hat{G}^{(o)}(\vec{q}_1E_1)\hat{G}^{(o)}(\vec{q}_2E_2)\hat{G}^{(o)}(\vec{q}_3E_3)-$$

$$-\frac{i}{2\bar{u}}\hat{G}^{(o)-1}(\vec{k},E)\hat{G}^{(o)}(\vec{q}_1E_1)Sp[\hat{G}^{(o)}(\vec{q}_2E_2)\hat{G}^{(o)}(\vec{q}_3E_3)]\}$$

Aproksimacija: $\hat{E}-\hat{R}(\vec{k})\rightarrow\frac{i}{2\bar{u}}\hat{G}^{(o)-1}(\vec{k},E)$; $E_3=E-E_1+E_2$

II.2.13.

& 3. Jednačina za odredjivanje kinematičkih nivoa

Da bismo došli do uslova koji nam daje kinematičke nivoe analiziraćemo jednačinu II.2.13. u različitim aproksimacijama.

U nultoj aproksimaciji $\hat{\Lambda}(\vec{k})\rightarrow\hat{R}(\vec{k})$, $\hat{C}\rightarrow\hat{1}$ i $\hat{W}(\vec{k},E)\rightarrow 0$, Tada II.2.13. postaje

$$[\hat{E}-\hat{R}(\vec{k})]\hat{G}(\vec{k},E)=\frac{i}{2\bar{u}}\hat{1} \qquad \text{II.3.1.}$$

Na jednačinu II.3.1. primenićemo unitarnu matricu $\hat{U}_k$ ($\hat{U}^+_k=\hat{U}^{-1}_k$), tako da ona postaje

$$\hat{U}_k^{-1}[\hat{E}-\hat{R}(\vec{k})]\hat{U}_k\hat{U}_k^{-1}\hat{G}(\vec{k},E)\hat{U}_k=\frac{i}{2\bar{u}}\hat{1} \qquad \text{II.3.2.}$$

Matrica $\hat{U}_k$ odredjuje se tako da dijagonalizuje matricu $\hat{R}(\vec{k})$, tj.

$$\hat{R}(\vec{k})\hat{U}_k=\hat{U}_k\hat{\Omega}^{(o)}(\vec{k})$$

$$\hat{\Omega}^{(o)}(\vec{k})=\|\Omega^{(o)}_{\alpha\alpha}(\vec{k})\delta_{\alpha\beta}\| \qquad \text{II.3.3.}$$

$$\hat{U}_k^{-1}\hat{G}(\vec{k},E)\hat{U}_k\equiv\hat{G}^{(o)}(\vec{k},E)$$

Na osnovu ovoga sledi

$$\hat{G}^{(0)}(\vec{k},E) = \frac{i}{2\bar{u}}\left[\hat{E} - \hat{\Omega}^{(0)}(\vec{k},E)\right]^{-1} \qquad \text{II.3.4.}$$

i ovim smo dokazali da je Greenova funkcija u nultoj aprok - simaciji dijagonalna matrica.

Ako uvedemo matricu spektralne intenzivnosti funkcije $\hat{G}^{(0)}$

$$\hat{J}^{(0)}(\vec{k},E) = \left(e^{\frac{E}{\theta}}-1\right)^{-1}\hat{I}\,2\,\mathrm{Re}\,\hat{G}^{(0)}(\vec{k},E) =$$

$$= \left(e^{\frac{E}{\theta}}-1\right)^{-1}\hat{\delta}\left(\hat{E}-\hat{\Omega}^{(0)}(\vec{k})\right) = \left\| \left(e^{\frac{E}{\theta}}-1\right)^{-1}\delta\left(E-\Omega^{(0)}_{\alpha\alpha}(\vec{k})\right)\delta_{\alpha\beta}\right\|$$

onda preko nje, po formuli $\hat{N}^{(0)}(\vec{k}) = \int_{-\infty}^{+\infty} dE\,\hat{J}^{(0)}(\vec{k},E)$ nalazimo matricu srednjeg broja eksitona u nultoj aproksimaciji:

$$\hat{N}^{(0)}(\vec{k}) = \left\| \left(e^{\frac{\Omega^{(0)}_{\alpha\alpha}(\vec{k})}{\theta}}-1\right)^{-1}\delta_{\alpha\beta}\right\|$$

$$\hat{N}^{(0)} = \mathcal{N}^{-1}\sum_{\vec{k}}\hat{N}^{(0)}(\vec{k}) = \left\| \mathcal{N}^{-1}\sum_{\vec{k}}\left(e^{\frac{\Omega^{(0)}_{\alpha\alpha}(\vec{k})}{\theta}}-1\right)^{-1}\delta_{\alpha\beta}\right\| \qquad \text{II.3.5.}$$

Kao što vidimo i matrica srednjeg eksitonskog broja u nultoj aproksimaciji je dijagonalna matrica.

Sada ćemo preći na prvu aproksimaciju koja se sastoji u tome, što u jednačini II.2.13. uzimamo da je $\hat{W}(\vec{k},E)\approx 0$. Račun u ovoj aproksimaciji ne daje kinematičke nivoe, ali daje popravke harmonijskih karakteristika eksitona koje do - laze usled kinematičke i dinamičke interakcije. U navedenoj aproksimaciji jednačina II.2.13. postaje

$$\left[\hat{E} - \hat{\Lambda}(\vec{k})\right]\hat{G}(\vec{k},E) = \frac{i}{2\bar{u}}\hat{C} \qquad \text{II.3.6.}$$

Na jednačinu II.3.6. primenićemo unitarnu matricu $\hat{U}_{\Lambda}$, posle čega ona postaje

$$\hat{U}_{\Lambda}^{-1}\left[\hat{E}-\hat{\Lambda}(\vec{k})\right]\hat{U}_{\Lambda}\,\hat{U}_{\Lambda}^{-1}\hat{G}(\vec{k},E)\hat{U}_{\Lambda} = \frac{i}{2\bar{u}}\hat{U}_{\Lambda}^{-1}\hat{C}\hat{U}_{\Lambda} \qquad \text{II.3.7.}$$

Matricu $\hat{U}_\Lambda$ odredićemo tako da dijaonalizuje matricu $\hat{\Lambda}(\vec{k})$ tj.

$$\hat{\Lambda}(\vec{k})\,\hat{U}_\Lambda = \hat{U}_\Lambda\,\hat{\Omega}^{(1)}(\vec{k})$$

$$\hat{\Omega}^{(1)}(\vec{k}) = \| \Omega^{(1)}_{\alpha\alpha}(\vec{k})\,\delta_{\alpha\beta} \|$$

$$\hat{U}_\Lambda^{-1}\,\hat{G}(\vec{k},E)\,\hat{U}_\Lambda \equiv \hat{G}^{(1)}(\vec{k},E) \qquad \text{II.3.8.}$$

Veličine $\Omega^{(1)}_{\alpha\alpha}(\vec{k})$ predstavljaju eksitonske energije u koje su uračunate i popravke od kinematičke i dinamičke interakcije eksitona.

Korelator Greenove funkcije $\hat{G}^{(1)}(\vec{k},E)$ ima oblik

$$\hat{\mathcal{K}} = \hat{U}_\Lambda^{-1}\,\hat{C}\,\hat{U}_\Lambda = \| \mathcal{K}_{\alpha\beta} \|$$

$$\mathcal{K}_{\alpha\beta} = (1 + Sp\hat{N}^{(0)})\,\delta_{\alpha\beta} + \sum_{\mu\nu} \overset{*}{U}{}^{(\Lambda)}_{\mu\alpha}\, N^{(0)}_{\mu\nu}\, U^{(\Lambda)}_{\nu\beta} \qquad \text{II.3.9.}$$

i nije dijagonalna matrica, tako da ni matrica srednjeg eksitonskog broja, koja se izražava preko matrice $\hat{\mathcal{K}}$ nije dijagonalna matrica, već ima oblik

$$\hat{N}^{(1)}(\vec{k}) = \| (e^{\frac{\Omega^{(1)}_{\alpha\alpha}(\vec{k})}{\Theta}} - 1)^{-1}\,\mathcal{K}_{\alpha\beta} \| \qquad \text{II.3.10.}$$

Da bismo našli srednje eksitonske brojeve u prvoj aproksimaciji uvešćemo unitarnu matricu $\hat{U}_N$ koja dijagonalizuje matricu $\hat{N}^{(1)}(\vec{k})$, tj.

$$\hat{N}^{(1)}(\vec{k})\,\hat{U}_N = \hat{U}_N\,\hat{\eta}(\vec{k}) \quad ; \quad \hat{\eta}(\vec{k}) = \| \eta_{\alpha\alpha}(\vec{k})\,\delta_{\alpha\beta} \| \qquad \text{II.3.11.}$$

Veličine $\eta_{\alpha\alpha}(\vec{k})$ predstavljaju srednje eksitonske brojeve na datoj temperaturi Θ.

Sada konačno možemo preći na analizu uslova koje nam daje energije kinematičkih nivoa. Iz jednačine II.2.13. vidi se da Greenova funkcija $\hat{G}$ može da ima dopunske polove u odnosu na već ispitane eksitonske, ako matrična jednačina

$$1 + 2\bar{U}i\,\hat{W}(\vec{k},E) = 0 \qquad \text{II.3.12.}$$

ima realno i pozitivno rešenje za E.

Da bismo ispitali kinematičke nivoe u uslovu II.3.12. izvršićemo integracije po energijama E_1 i E_2. U tom cilju pisaćemo

$$\hat{G}^{(0)}(\vec{q}_1,E_1)\,\hat{G}^{(0)}(\vec{q}_2,E_2)\,\hat{G}^{(0)}(\vec{q}_3,E_3) \underset{\delta\to+0}{=}$$

$$= \left(\frac{i}{2\pi}\right)^3 \left\| \frac{\delta_{\alpha\beta}}{E_1-\Omega^{(0)}_{\alpha\alpha}(\vec{q}_1)+i\delta} \right\| \left\| \frac{\delta_{\alpha\beta}}{E_2-\Omega^{(0)}_{\alpha\alpha}(\vec{q}_2)+i\delta} \right\| \left\| \frac{\delta_{\alpha\beta}}{E_3-\Omega^{(0)}_{\alpha\alpha}(\vec{q}_3)+i\delta} \right\| =$$

$$= \left(\frac{i}{2\pi}\right)^3 \left\| \frac{\delta_{\alpha\beta}}{[E_1-\Omega^{(0)}_{\alpha\alpha}(\vec{q}_1)+i\delta][E_2-\Omega^{(0)}_{\alpha\alpha}(\vec{q}_2)+i\delta][E_3-\Omega^{(0)}_{\alpha\alpha}(\vec{q}_3)+i\delta]} \right\|$$

II.3.13.

i koristiti poznatu formulu

$$\frac{1}{E-\Omega+i\delta} = \frac{1}{E-\Omega} - i\pi\delta(E-\Omega)$$

II.3.14.

Važno je napomenuti da integraciju po energijama u izrazu za $\hat{W}(\vec{k},E)$ moramo vršiti tako što prvo izvršimo matrično množenje a zatim integraciju matričnih elemenata (integracija matrice znači integraciju svakog njenog elementa).

Posle izvršene procedure uslova II.3.12. svodi se na

$$\hat{A}(\vec{k},E) = \hat{I}\ ; \qquad \hat{A}(\vec{k},E) = \|A_{\alpha\beta}(\vec{k},E)\|$$

II.3.15.

gde su matrični elementi dati sa

$$A_{\alpha\beta}(\vec{k},E) = (2N)^{-2} \sum_{\vec{q}_1\vec{q}_2} \{ S_{\alpha\beta}(\vec{q}_1) j_{\alpha\alpha\beta}(\vec{q}_1\vec{q}_2 E) +$$

$$+ \delta_{\alpha\beta} \sum_{\mu} S_{\mu\mu}(\vec{q}_1) j_{\alpha\mu\mu}(\vec{q}_1\vec{q}_2 E) + S_{\alpha\beta}(\vec{q}_1) j_{\beta\beta\beta}(\vec{q}_1\vec{q}_2 E) +$$

$$+ \sum_{\mu} S_{\alpha\beta}(\vec{q}_1) j_{\beta\mu\mu}(\vec{q}_1\vec{q}_2 E) - \sum_{\mu} [T_{\alpha\beta\mu\mu}(\vec{q}_1-\vec{q}_2) + T_{\mu\mu\alpha\beta}(\vec{q}_1-\vec{q}_2) +$$

$$+ T_{\alpha\mu\mu\beta}(\vec{q}_1-\vec{k}) + T_{\mu\beta\alpha\mu}(\vec{k}-\vec{q}_1)]\, j_{\mu\mu\beta}(\vec{q}_1\vec{q}_2 E) -$$

$$- \delta_{\alpha\beta} [E - \Omega^{(0)}_{\alpha\alpha}(\vec{k})][j_{\alpha\alpha\alpha}(\vec{q}_1\vec{q}_2 E) + \sum_{\mu} j_{\alpha\mu\mu}(\vec{q}_1\vec{q}_2 E)]\}$$

II.3.16.

pri čemu funkcije $\hat{j}$ imaju sledeći oblik:

$$j_{\alpha\beta\gamma}(\vec{q}_1\vec{q}_2 E) = [E - \Omega^{(0)}(\vec{q}_1) + \Omega^{(0)}_{\beta\beta}(\vec{q}_2) - \Omega^{(0)}_{\gamma\gamma}(\vec{q}_3)]^{-1} -$$

$$- i\pi\delta[E - \Omega^{(0)}_{\alpha\alpha}(\vec{q}_1) + \Omega^{(0)}_{\beta\beta}(\vec{q}_2) - \Omega^{(0)}_{\gamma\gamma}(\vec{q}_3)]$$

II.3.17.

Energije kinematičkih nivoa nalaze se tako što se uvede unitarna matrica $\hat{U}_{\mathcal{A}}$ koja dijagonalizuje matricu $\hat{\mathcal{A}}$, tj.

$$\hat{\mathcal{A}}(\vec{k},E)\hat{U}_{\mathcal{A}} = \hat{U}_{\mathcal{A}}\hat{\mathcal{D}}(\vec{k},E); \quad \hat{\mathcal{D}}(\vec{k},E) = \|\mathcal{D}_{\alpha\alpha}(\vec{k},E)\delta_{\alpha\beta}\| \qquad \text{II.3.18.}$$

i izjednačujući elemente matrice $\hat{\mathcal{D}}$ sa 1

$$\mathcal{D}_{\alpha\alpha}(\vec{k},E) = 1 \quad za \quad \alpha = 1,2,\dots,w \qquad \text{II.3.19.}$$

dobijamo sistem jednačina čija rešenja po E predstavljaju zakone disperzije kinematičkih ekscitacija.

& 4. Energije kinematičkih nivoa

Rezultate dobijenim u prethodnom paragrafu analiziraćemo za slučaj tronivovske sheme.

U ovom slučaju dijagonalizacija matrice $\hat{R}(\vec{k})$ daje sledeće harmonijske energije za eksitone

$$E^{(0)}_{1,2}(\vec{k}) = \frac{R_{11}(\vec{k})+R_{22}(\vec{k})}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{R_{11}(\vec{k})-R_{22}(\vec{k})}{2}\right)^2 + R_{12}(\vec{k})R_{21}(\vec{k})} \qquad \text{II.4.1.}$$

koje se potpuno poklapaju sa već dobijenim rezultatom I.3.24. u šta se možemo uveriti neposrednom zamenom vrednosti $R_{\alpha\beta}$. Srednji eksitonski brojevim nulte aproksimacije dati su sa

$$N^{(0)}_{11}(\vec{k}) = \left[e^{\frac{E^{(0)}_1(\vec{k})}{\Theta}} - 1\right]^{-1}; \quad N^{(0)}_{22}(\vec{k}) = \left[e^{\frac{E^{(0)}_2(\vec{k})}{\Theta}} - 1\right]^{-1} \qquad \text{II.4.2.}$$

U prvoj aproksimaciji dijagonalizacija matrice dovodi do sledećih eksitonskih energija

$$E^{(1)}_{1,2}(\vec{k}) = \frac{\Lambda_{11}(\vec{k})+\Lambda_{22}(\vec{k})}{2} \pm \sqrt{\left[\frac{\Lambda_{11}(\vec{k})-\Lambda_{22}(\vec{k})}{2}\right]^2 + \Lambda_{12}(\vec{k})\Lambda_{21}(\vec{k})} \qquad \text{II.4.3.}$$

a dijagonalizacija matrice srednjeg eksitonskog broja $\hat{N}^{(0)}(\vec{k})$ daje nam srednje eksitonske brojeve u prvoj aproksimaciji:

$$\tilde{H}^{(1)}_{1,2}(\vec{k}) = \frac{H^{(1)}_{11}(\vec{k}) + H^{(1)}_{22}(\vec{k})}{2} \pm \sqrt{\left[\frac{H^{(1)}_{11}(\vec{k}) - H^{(1)}_{22}(\vec{k})}{2}\right]^2 + H^{(1)}_{12}(\vec{k})H^{(1)}_{21}(\vec{k})}$$

II.4.4.

Konačno možemo preći na izračunavanje energija kinematičkih nivoa. Pri tome ćemo zanemariti zavisnost veličina S i T od talasnog vektora $\vec{k}$ i zameniti ih vrednostima ovih funkcija za $\vec{k}=0$. Ova aproksimacija je opravdana, ako su eksitonske zone uske, tj. ako su matrični elementi dipol-dipolne interakcije $V_{\vec{n}\vec{m}}$ mali u odnosu na energiju pobudjenja izolovanog molekula. Znači:

$$S_{\alpha\beta}(\vec{k}) \approx S_{\alpha\beta}(0) \equiv S_{\alpha\beta}$$

$$T_{\alpha\beta\gamma\delta}(\vec{k}) \approx T_{\alpha\beta\gamma\delta}(0) \equiv T_{\alpha\beta\gamma\delta}$$

II.4.5.

Osim toga izvršićemo i aproksimacije

$$\Omega^{(0)}_{11}(\vec{k}) \approx E_1 - E_0 \equiv \tilde{\Delta}_{11}; \quad \Omega^{(0)}_{22}(\vec{k}) \approx E_2 - E_0 \equiv \tilde{\Delta}_{22}$$

II.4.6.

Posle ovoga, na osnovu formule II.3.16. lako je izračunati matrične elemente $\lambda_{\alpha\beta}$ koji imaju oblik

$$\lambda_{11} = -\frac{3}{4} + \frac{5S_{11} + S_{22} - 4T_{1111} - T_{1122} - T_{2211} - T_{1221} - T_{2112}}{4(E - \tilde{\Delta}_{11})}$$

$$\lambda_{22} = -\frac{3}{4} + \frac{5S_{22} + S_{11} - 4T_{2222} - T_{2211} - T_{1122} - T_{2112} - T_{1221}}{4(E - \tilde{\Delta}_{22})}$$

$$\lambda_{12} = \frac{3S_{12} - 2(T_{1211} + T_{1112} + T_{1222} + T_{2212})}{4(E - \tilde{\Delta}_{22})}$$

$$\lambda_{21} = \frac{3S_{21} - 2(T_{2111} + T_{1121} + T_{2122} + T_{2221})}{4(E - \tilde{\Delta}_{11})}$$

II.4.7.

Dijagonalizacija matrice $\hat{\lambda}$ daje nam dijagonalne elemente matrice $\hat{D}$ u obliku

$$D_{11,22}(\vec{k}, E) = \frac{\lambda_{11} + \lambda_{22}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\lambda_{11} - \lambda_{22}}{2}\right)^2 + \lambda_{12}\lambda_{21}}$$

II.4.8.

Izjednačujući $\mathcal{D}_{11}$ i $\mathcal{D}_{22}$ sa jedinicom što predstavlja uslove za nalaženje energija kinematičkih nivoa, konstatujemo da se oba uslova svode na jedan jedini

$$\mathcal{A}_{11}\mathcal{A}_{22} - \mathcal{A}_{11} - \mathcal{A}_{22} + 1 - \mathcal{A}_{12}\mathcal{A}_{21} = 0 \qquad \text{II.4.9.}$$

koji daje kvadratnu jednačinu po nepoznatoj E

$$E^2 - \left[\tilde{\Delta}_{11} + \tilde{\Delta}_{22} + \frac{4}{7}(u+v)\right]E + \tilde{\Delta}_{11}\tilde{\Delta}_{22} + \frac{4}{7}\left(u\tilde{\Delta}_{22} + v\tilde{\Delta}_{11}\right) +$$

$$+ \frac{16}{49}\left(uv - w\right) = 0 \qquad \text{II.4.10.}$$

U ovoj jednačini

$$u = \frac{1}{4}\left(5S_{11} + S_{22} - 4T_{1111} - T_{1122} - T_{2211} - T_{1221} - T_{2112}\right)$$

$$v = \frac{1}{4}\left(5S_{22} + S_{11} - 4T_{2222} - T_{2211} - T_{1122} - T_{2112} - T_{1221}\right)$$

$$w = \frac{1}{16}\left[3S_{12} - 2\left(T_{1211} + T_{1112} + T_{1222} + T_{2212}\right)\right]\left[3S_{12} - 2\left(T_{2111} + T_{1121} + T_{2122} + T_{2221}\right)\right]$$

$$\text{II.4.11.}$$

Rešenje jednačine II.4.10. predstavljaju energije kinematičkih nivoa

$$E_{1,2}^{kin} = \frac{\tilde{\Delta}_{11} + \tilde{\Delta}_{22}}{2} + \frac{2}{7}(u+v) \pm$$

$$\pm \sqrt{\left(\frac{\tilde{\Delta}_{11} - \tilde{\Delta}_{22}}{2}\right)^2 + \frac{2}{7}\left(\tilde{\Delta}_{11} - \tilde{\Delta}_{22}\right)(u-v) + \frac{4}{49}\left[(u-v)^2 + 4w\right]}$$

$$\text{II.4.12.}$$

Kao što vidimo za tronivovsku shemu postoje dva kinematička nivoa, tj. pored dva tipa eksitona imamo i dva tipa kinematičkih ekscitacija. Poredjenja radi ovde ćemo navesti i harmonijske eksitonske energije koje odgovaraju aproksimacijama II.4.5. i II.4.6.

$$E_{1,2}^{(0)} = \frac{\tilde{\Delta}_{11} + \tilde{\Delta}_{22}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\tilde{\Delta}_{11} - \tilde{\Delta}_{22}}{2}\right)^2 + S_{12}S_{21}} \qquad \text{II.4.13.}$$

Kao što vidimo eksitoni i kinematičke ekscitacije imaju energije istog reda veličine, a njihov uzajamni raspored na energetskoj skali zavisi od znaka i veličine matričnih elemenata S i T.

Z A K L J U Č A K

Analiza mogućnosti egzistencije dopunskih optičkih pobudjenja (u odnosu na eksitone) u molekularnim kristalima pokazala je da ovakva dopunska pobudjenja postoje i da je osnovni uzrok njihovog nastajanja kinematička eksitonska interakcija. Otuda su ova pobudjenja nazvana kinematičkim ekscitacijama. Dobijeni rezultat za zakone disperzije kinematičkih pobudjenja pokazuje da su im energije reda veličine eksitonskih. Ipak ne treba zaboraviti da su dobijeni rezultati rezultat predpostavki o veoma uskim eksitonskim zonama, na osnovu čega je zanemarena prostorna disperzija (zavisnost od talasnog vektora). Stroži račun verovatno bi pokazao da kinematičke ekscitacije imaju relativno veliko prigušenje u odnosu na eksitone, pa se zbog toga, pošto kraće žive, eksperimentalno teže mogu konstatovati nego eksitoni. Gornja tvrdnja, da kinematičke ekscitacije mogu imati primetno prigušenje sledi iz opšteg uslova za odredjivanje njihovih energija, iz koga se vidi da su energije kinematičkih ekscitacija kompleksne ~~odredjene~~ VELIČINE. U okviru diplomskog rada ovo nije moglo biti analizirano, jer integracija po impulsima (koje su ovde zanemarene uvodjenjem predpostavke o veoma uskim zonama) zahteva numerički račun. Pošto se u ovom računu u principu mogu pojaviti četvorostruki singularni integrali, ostaje otvoreno pitanje da li bi i kompjuterski račun mogao da se izvrši.

LITERATURA

[1] Н. Н. Боголюбов: „Лекции по квантовой статистике"
Киев, 1949. год.

[2] D. I. Lalović, B. S. Tošić, R. B. Žakula:
Phys. Rev. 178, 1472 (1969)

[3] С. В. Тябликов: „Методи квантовой теории магнетизма"
Москва, 1965. год.

[4] В. М. Агранович: Жэтф 37, 430 (1959)