UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Marko M. Marinković

PROBLEM NEODRŽANJA OPTIČKIH POBUĐENJA U MOLEKULARNIM KRISTALIMA

Doktorska disertacija

Beograd
1 9 7 5

Ovaj rad je radjen u institutu "Boris Kidrič"
u Vinči koji raspolaže veoma dobro opremljenom časo-
pisnom bibliotekom.Zahvalan sam na pomoći i ljubaz-
nosti na koju sam nailazio ne samo u biblioteci mat-
ičnog instituta,već i u bibliotekama Prirodno-Matema-
tičkog fakulteta u Beogradu i Instituta za fiziku
SR Srbije.

Posebnu zahvalnost dugujem mentoru ovoga rada,
profesoru B.S. Tošiću čija stručnost i kompetencija,
neosporan kreativni smisao i neprekidna spontana lična
zainteresovanost za istraživanje pružaju zaista ne-
procenjiv potstrek za rad svakom od njegovih saradni-
ka.Na taj način, na sigurnom je putu da sa svojin sarad-
nicima stvori čitavu jednu školu teorijske fizike
koja bi u tom domenu bila prva te vrste u našoj repu-
blici..Koristim ovu priliku da primetim da bi mi naj-
veću satisfakciju pružila okolnost da jednog dana, iz
dovoljne vremenske perspektive, i ovaj rad bude oce-
njen kao jedan mali doprinos ovoj koncepciji.

S A D R Ž A J

III GLAVA

KOREKCIJE NEKIH MAKROSKOPSKIH KARAKTERISTIKA MOLEKULARNIH KRISTALA

U V O D

Prve teorije optičkih pobudjenja u molekularnim kristalima dali su Frenkel i Peierls uvodeći pojam eksitona koji predstavlja kompleks elektron-šupljina lokalizovan na jednom molekulu. Sam proces stvaranja ovih kompleksa u sistemu interagujućih molekula kolektivizuje se i na taj način nastaje talas pobudjenja koji se naziva Frenkelov eksiton. Dalje usavršavanje teorije Frenkela i Peierlsa dao je Davidov uočavajući mogućnost egzistencije više eksitonskih zona u kristalima sa složenom elementarnom ćelijom (motivom). Ovaj fenomen poznat je pod imenom davidovljevsko cepanje zona (Davidov Splitting). V.M. Agranović je formulisao teoriju eksitona u reprezentaciji druge kvantizacije i uočio pojavu tzv. beteovskog cepanja zona (Bethe Splitting) koja nastaje kao posledica činjenice da molekuli mogu da se pobude svetlošću na različite načine (multinivoska šema u teoriji eksitona). Isti autor prvi je uočio da se u opštijem prilazu problemu eksitona, broj ovih u kristalu ne održava.

Eksperimentalne činjenice su pokazale da je pojam eksitona koji je bio dobiven na osnovu suviše idealizovanih pretpostavki (pretpostavljalo se da je jedina aktualna interakcija trenutno Coulombovsko polje) nepotpun i da ne može da odrazi realnu fizičku situaciju u kristalu. Ovo je nametalo potrebu za daljim usavršavanjem teorije i kao što je poznato U. Fano /1/ je prvi ostvario konzistentan kvantno teorijski prilaz problemu interakcija elementarnih eksikacija eksitonskog tipa sa poljem transferzalnih fotona.Tako je ne pribegavajući makroskopskim Maxvellovim jednačinama dobio izraz za indeks prelamanja koji karakteriše ponašanje svetlosti u izotropnoj sredini.Analogni problem,za slučaj kristala sa kubnom simetrijom,rešio je J.J.Hopfield /2/ koji predlaže naziv polariton da označi realna elementarna pobudjenja koja nastaju u kristalu izloženom spoljašnjem elektromagnetnom polju, a koja predstavljaju neku vrstu smeše eksitona i fotona transferzalnog elektromagnetnog polja za koju se može pokazati da se javlja u sistemu ako se uzme u obzir retardovana interakcija.Agranovič /3/ je rešavao problem disperzije svetlosti u kristalima različitih simetrija i u toku 1959.,koristeći metod približne druge kvantizacije i u-v transformaciju Bogoliubova-Tiablikova i uzimajući u obzir retardovanu interakciju, dao skoro potpunu teoriju tih hibridnih realnih pobudjenja.Ovi rezultati se uglavnom slažu sa ranijim rezultatima koje je dobio Pekar /4/ sa svojim semiklasičnim prilazom, no uprkos svih uspeha ovih prilaza, svi oni nose u sebi i neke bitne nedostatke od kojih je najvažniji taj što oni ne vode računa i zaobilaze problem neodržanja optičkih pobudjenja u molekularnim kristalima.Korektnom tretiranju tog problema i implikacijama takvog tretmana posvećen je ovaj rad.

I G L A V A

OPTIČKA POBUDJENJA U MOLEKULARNIM KRISTALIMA

1. Razni tipovi eksitona

Istoriski posmatrano, prvi model eksitona bio je model koji je predložio Frenkel /5,6/. Frenkelovi eksitoni se najčešće javljaju u molekularnim kristalima, no ne samo kod njih (npr. slučaj Cu_2O razmatran je u /7/). Kao što je poznato, molekularni kristali se sastoje od molekula izmedju kojih deluju Van-der Valsove privlačne sile, tako da je interakcija medju pojedinim molekulima znatno manja od interakcije medju atomima i elektronima unutar molekula. Na taj način molekuli u takvom kristalu zadržavaju u velikoj meri svoju individualnost. Ovakve kristale obrazuju atomi plemenitih gasova i molekuli sa zasićenim vezama kao H_2, O_2, CH_4 itd., a i neke organske materije. Svi oni spadaju u dielektrike. U nultoj aproksimaciji najniže elektronsko pobudjeno stanje takvog kristala može se zamisliti kao stanje nastalo time što je samo jedan molekul pobudjen, a svi ostali su u osnovnom stanju. No, zbog translacione simetrije kristala i medjumolekularne interakcije, položaj pobudjenog molekula nije stabilan jer se energija pobudjenja predaje sa molekula na molekul i prostire se po kristalu. Prvu teoriju optičkih osobina kristala dali su Frenkel /5,6/ i Peierls /8/ polazeći od pretpostavke da su optičke osobine molekularnih kristala definisane osobinama izolovanih molekula, te da se interakcija medju molekulima može smatrati perturbacijom. Tako Hamiltonian molekularnog kristala ima vid

$$H = \sum_n H_n + \frac{1}{2} \sum_{mn}{}' V_{mn} \qquad \text{I.1.1}$$

gde su $n \equiv (\vec{n}, \alpha')$ $m \equiv (\vec{m}\, \beta')$. $\vec{n}, \vec{m}$ su vektori kristalne rešetke, a $\alpha', \beta' = 1, 2 \dots \sigma'$ označavaju pojedine molekule u elementarnoj ćeliji kristala. H_n je hamiltonian izolovanog molekula, a V_{mn} operator dipol-dipolne interakcije. Znak $'$ nad simbolom za sumu označava, kao i obično, da se isključuje član $n = m$. Pri tome je

$$V_{nm} = \frac{1}{R^3_{nm}} \left\{ \vec{d}_n \vec{d}_m - \frac{3}{R^2_{nm}} (\vec{d}_n \vec{R}_{nm})(\vec{d}_m \vec{R}_{nm}) \right\} \qquad \text{I.1.2}$$

gde je $\vec{R}_{nm}$ radius vektor koji spaja čvorove rešetke n i m a $\vec{d}_n$ operator dipolnog momenta molekula n. Prema izloženom, razumno je pretpostaviti da je za rešenje ovog problema moguće za Ψ funkciju kristala u nultoj aproksimaciji teorije perturbacija koristiti proizvod Ψ funkcija izolovanih molekula. Tako da $\Psi^0 = \prod_n \varphi^0_n$ predstavlja osnovno stanje kristala (indeks o i dalje će označavati osnovno stanje), a $\Psi^f_m = \varphi^f_m \prod_{n \neq m} \varphi^0_n$ odgovara Ψ funkciji pobudjenog stanja pri čemu je $H_0 \varphi^f = \mathcal{E}_f \varphi^f$ gde je H_0 hamiltonian izolovanog molekula. Kao što je poznato, energija osnovnog stanja kristala biće

$$E_0 = (\Psi H \Psi) = N\sigma \mathcal{E}_0 + \frac{1}{2} \sum_{nm}{}' \langle 00 | V_{nm} | 00 \rangle \qquad \text{I.1.3}$$

gde je N broj elementarnih ćelija u kristalu odnosno u osnovnom zapreminskom elementu cikličnosti, a σ broj molekula u elementarnoj ćeliji. Translaciona simetrija kristala zajedno sa uslovima cikličnosti vodi na poznati uslov za talasni vektor $k_s = \frac{2\pi}{N_s a_s} \nu_s$ gde su ν_s celi brojevi koji zadovoljavaju uslov $-\frac{N_s}{2} < \nu_s \leq \frac{N_s}{2}$ pri čemu je $s = 1, 2, 3$ a a_s konstanta rešetke.

Za izračunavanje energije kristala u prvoj aproksimaciji po medjumolekularnoj interakciji, potrebno je formirati linearne kombinacije funkcija φ^f_n koje će dijagonalizovati matricu operatora medjumolekularne interakcije, a pri tome one moraju biti simultane sopstvene funkcije operatora translacije tako da je $L_{\vec{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n a^f_n e^{i\vec{k}\vec{r}_n} \varphi^f_n$ gde uslov normiranja vodi na $\sum_n |a^f_n|^2 = 1$ odnosno na $|a^f_n|^2 = \frac{1}{N}$ ako se uzme u obzir da kvadrat modula ovog koeficijenta predstavlja verovatnoću da molekul na mestu n bude pobudjen, a da su molekuli identični, te da je verovatnoća pobudjenja za svaki pojedinačni molekul ista.

U slučaju da elementarna ćelija sadrži samo po jedan molekul $\sigma' = 1$ pa se funkcija $L_{\vec{k}}$ svodi na

$$L_{\vec{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{n}} \varphi^f_{\vec{n}} e^{i\vec{k}\vec{n}}$$

a priraštaj energije kristala u odnosu na osnovno stanje iznosi

$$\Delta E^f_{\vec{k}} = \langle L_{\vec{k}} | H - E_0 | L_{\vec{k}} \rangle = (\mathcal{E}_f - \mathcal{E}_0) + D + Z^f(\vec{k}) \qquad \text{I.1.4}$$

gde $D = \sum_{\vec{m}}{}' \{ \langle f0 | V_{\vec{n}\vec{m}} | f0 \rangle - \langle 00 | V_{\vec{n}\vec{m}} | 00 \rangle \}$ predstavlja priraštaj energije interakcije molekula sa okolinom pri prelasku molekula iz osnovnog u pobudjeno stanje, a

$$Z^f(\vec{k}) = \sum_{\vec{m}} \langle f0 | V_{\vec{n}\vec{m}} | 0f \rangle e^{i\vec{k}(\vec{n}-\vec{m})} \qquad \text{I.1.5}$$

je zonski priraštaj koga, kao što to pokazuje matrični element, odredjuje prelazak pobudjenja od molekula m na molekul n. Tako sam matrični elemenat predstavlja ustvari integral izmene pobudjenja medju molekulima m i n.

Frenkel je u svojim radovima razmatrao samo kristal sa jednim molekulom u elementarnoj ćeliji. Višemolekularne ćelije prvi je proučavao Davidov /9/.

U slučaju da elementarna ćelija sadrži σ' molekula, dobiva se sekularna jednačina σ'-tog stepena po E te vodi na σ' eksitonskih zona. To je tzv. Davidovsko cepanje nivoa.

Za razliku od Davidovskog, poznato je i Bethe cepanje na λ nivoa ukoliko se molekuli kristala mogu pobuditi u λ različitih stanja. Tako da u svemu rezultuje $\lambda\sigma'$ eksitonskih zona. (Vredno je napomenuti, da ova cepanja mogu da se pojavljuju i u okviru klasičnog tretmana ako se molekuli zamene harmonijskim oscilatorima).

Eksitacije kristala sa energijama ΔE_k nazivaju se eksitonima odnosno Frenkelovim eksitonima. Kako talasni vektor pri uslovima cikličnosti uzima $N = N_1 N_2 N_3$ vrednosti, to broj N odredjuje ukupan broj stanja eksitona u energetskoj zoni koju formira skup energija ΔE_k^f po različitim talasnim vektorima.

Matrični elementi $\langle 00 | V_{mn} | 00 \rangle$ i $\langle f0 | V_{mn} | f0 \rangle$ ne zavise samo od modula $|\vec{R}_{nm}|$

već i od ugla koji vektor $\vec{R}_{nm}$ zaklapa sa dipolnim momentima $\vec{d}_n$ i $\vec{d}_m$ tako da zônski priraštaj Z zavisi od pravca talasnog vektora $\vec{k}$ .Sta više, izraz $\lim_{k\to 0} Z^f(\vec{k})$ zavisi i dalje od pravca talasnog vektora, tako da pri nultom intenzitetu ovog vektora energija eksitona ima vrednost zavisnu od pravca prostiranja eksitona, što uslovljava neanalitičnost zakona disperzije. Stoga se uvode mehanički eksitoni kao specijalan slučaj Frenkelovih. Ako se, naime, u izrazu za dipol-dipolnu interakciju može iz specifičnih uzroka zanemariti član proporcionalan skalarnim proizvodima $(\vec{d}_n \vec{R}_{nm})(\vec{d}_m \vec{R}_{nm})$ onda energija eksitona neće zavisiti od pravca talasnog vektora, pa se takvi eksitoni nazivaju mehaničkim. Za ove eksitone najjednostavniji je definisati i korespondentnu efektivnu masu. U stvari efektivna masa se definiše, a aproksimacija efektivne mase se koristi i u mnogo opštijem slučaju. Naime, interagujuće čestice moguće je pod izvesnim uslovima smatrati kao slobodne čestice čija masa nije jednaka njihovoj stvarnoj, već nekoj efektivnoj masi. Ako neka fizička veličina Q u slučaju slobodnih čestica na odredjeni način zavisi od mase tih čestica $Q = f(m)$ i ako u slučaju interagujućih čestica ona ima vrednost Q_o koja odgovara nekoj vrednosti mase m_o , onda se m_o može smatrati efektivnom masom tih čestica u datoj kondenzovanoj sredini u kojoj vladaju odgovarajuće interakcije. Razume se da je za uspešnu primenu pojma efektivne mase potrebno da vrednost m_o bude približno ista za što je moguće veći broj veličina Q .(Razni načini odredjivanja veličine m_0 u slučaju poluprovodnika dati su npr. u /lo/).Rešenja Schrödingerove jednačine za elektron u periodičnom potencijalu rešetke uz $H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{per}(r)$ su,kao što je poznato, Blohovske funkcije koje predstavljaju ravne talase modulisane pomoću funkcije koja ima isti period kao i rešetka tj. $\Psi = \varphi_{\vec{k}}(\vec{x})\, e^{i\vec{k}\vec{x}}$ pri čemu energija iz $H\Psi = E\Psi$ kao funkcija od $\vec{k}$ ima zonsku strukturu (slobodne i zabranjene zone).Posmatrajmo sada elektron, opisan jednodimenzionim talasnim paketom sa maksimumom pri talasnom vektoru $\vec{k} = \vec{k}'$.

$\chi(x,t) = \int A(k)\,\varphi_k(\vec{x})\, e^{ikx - i\frac{E(k)}{\hbar}t}\, d^3k$ gde amplituda ima oštri maksimum pri $\vec{k} = \vec{k}'$ .Stavljajući $k = k' + \Delta k$ $E(k) \approx E(k') + \Delta k \frac{dE}{dk}$ biće

$$\chi = \varphi_{k'}\, e^{i\left(k'x - \frac{E(k')}{\hbar}t\right)} \int_{\Delta k} A(k)\, e^{ik\left(x - t\frac{1}{\hbar}\frac{dE}{dk}\right)}\, d^3k$$

tako da je χ jednako blohovskoj funkciji umnoženoj faktorom koji ima konstantnu amplitudu za prostorno vremenske tačke za koju je $x - \frac{t}{\hbar}\frac{dE}{dk} = C^{k}$ tj. talasni paket koji opisuje elektron se kreće brzinom $v = \frac{1}{\hbar}\frac{dE}{dk}$ pa je ubrzanje dato sa $a = \frac{1}{\hbar}\frac{d}{dk}\left(\frac{dE}{dk}\right)$ .Za slučaj elektrona opisanog talasnim paketom,Ehrenfestova teorema obezbedjuje važenje klasične relacije $\frac{dE}{dt} = Fv$ pa je $a = \frac{1}{\hbar}\frac{d}{dk}(Fv) = \frac{1}{\hbar}\frac{d}{dk}\left(\frac{1}{\hbar}\frac{dE}{dk}\right) = \frac{F}{\hbar^2}\frac{d^2E}{dk^2}$ tako da je efektivna masa $m_0 = \hbar^2\left\{\frac{d^2E}{dk^2}\right\}^{-1}$ koja u opštem slučaju zavisi od $\vec{k}$, stoga se uzima

$$m^* = \hbar^2\left\{\frac{d^2E}{dk^2}\right\}^{-1}_{k=0} \qquad \text{I.1.6}$$

koja može zavisiti još samo od pravca $\vec{s} = \vec{k}/k$ .Kod mehaničkih eksitona efektivna masa ni na koji način ne zavisi od talasnog vektora.U opštijem slučaju elektivna masa se definiše kao tenzor. To se može učiniti na sledeći način. Posmatrajmo energiju izraženu preko potencijala tada je

$$E(k) = \Delta + V(k_x k_y k_z) \approx \Delta + V(0) + \sum_i \frac{\partial V}{\partial k_i} k_i + \frac{1}{2!} \sum_{ij} \frac{\partial^2 V}{\partial k_i \partial k_j} k_i k_j + \dots$$

Kod kristala koji imaju centar inverzije linearni član otpada tako da se može napisati sa jedne strane

$$E(k) = E(0) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left(\frac{\partial E}{\partial k_i \partial k_j} \right)_{k=0} k_i k_j + \dots$$

a sa druge tenzor m_{ij}^* se može uvesti prema /11/ relacijom

$$E(k) = E(0) + \sum_{ij} \frac{\hbar^2}{2 m_{ij}^*} k_i k_j + \dots$$ te poredjenjem nalazimo da je

$$m_{ij}^* = \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} \right)^{-1}_{k=0} \qquad \text{I.1.7}$$

Ako $E(k)$ zavisi samo od modula talasnog vektora, onda je

$$m_{ij}^* = \delta_{ij} m^*$$

Ovde je izložen prilaz kakav je u osnovi prvobitno predložio Frenkel, a kasnije ga proširio Davidov na složenije kristale. Nije potrebno ni napominjati da on predstavlja rezultat mnogih uprošćavajućih pretpostavki. Tako npr. gornje izlaganje važi samo pod pretpostavkom da centri masa molekula odnosno da atomska jezgra miruju i da su čvrsto vezani sa svojim ravnotežnim položajima, te taj prilaz ne bi bio pogodan za analizu interakcija sa fononima i analizu efekata koji od njih zavise. Takodje nije vršena ni korektna simetrizacija Ψ funkcija koja je neophodna obzirom da se radi o identičnim česticama koje se shodno tome ne mogu individualizirati,numerisati i medjusobno razlikovati.Korektnije, ali manje pregledno izlaganje zahtevalo bi npr. i dokaz o ekvivalentnosti antisimetrizovanih blohovskih sa antisimetrizovanim ψ funkcijama izolovanih molekula odn. atoma itd.Namera ovog paragrafa je da na što jednostavniji način iznese neke od najvažnijih problema,a uprošćavajućih pretpostavki ćemo se nadalje oslobadjati samo kada i ako za to bude posebne potrebe.

Potpunosti radi neophodno je navesti i druge tipove eksitona osim već opisanih.Nasuprot uskih linija atomskih spektara,kod čistih kristala se javljaju apsorpcione linije čija je poluširina veoma različita (od 0,005eV do 0,5eV) pa se opravdano postavljalo pitanje kakav je mehanizam apsorpcije vidljive ili ultraljubičaste svetlosti i šta se dešava sa apsorbovanom energijom.Štaviše, relativna složenost i raznovrsnost pojava i procesa za čije objašnjenje je bilo neophodno koristiti pojam eksitona,dovelo je do potrebe da se uoče nekoliko osnovnih tipova eksitona.Tako nasuprot Frenkelovom eksitonu odn. eksitonu malog radiusa stoji drugi granični slučaj Wannierov eksiton velikog radiusa /12/ .U oba slučaja kretanje eksitona je rezultat unutrašnjeg kretanja elektrona u odnosu na šupljinu i kretanja para elektron-šupljina kao jedne celine po kristalu. Iako u osnovi medju ovim modelima Frenkela i Wannier-a nema neke principijelne razlike, ipak oni zahtevaju razne metode proučavanja jer je npr. u prvom slučaju,kada je rastojanje elektron - šupljina manje od konstante kristalne rešetke,kretanje elektrona odredjeno poljem šupljine i stvarnim potencijalom rešetke, a u drugom,usled većeg rastojanja koje je reda nekoliko konstanti rešetke, kretanje je odredjeno poljem šupljine i usrednjenim potencijalom rešetke.Stvarno stanje u oba ova slučaja se može dobro reprezentovati ako se uzme u pomoć analogija sa fononima. Normalne oscilacije kristalne rešetke ne mogu se adekvatno opisivati amplitudama pomeranja pojedinačnih atoma.Usled translacione simetrije rešetke, prave normalne koordinate su linearne kombinacije ovih pojedinačnih pomeranja,tako da svakoj od njih odgovara odredjeni vektor u prostoru recipročne rešetke.Isti je slučaj sa elektronima u idealnom pobudjenom kristalu.Kristal se ne može opisivati pobudjenjima koja su lokalizovana na pojedinim molekulima.Pravilna stacionarna stanja pobudjenog kristala su linearne kombinacije lokalizovanih pobudjenih stanja, od kojih je svako karakterisano svojim talasnim vektorom.Talasni paketi formirani od takvih stanja,tj.kvazi čestice-eksitoni,kreću se po kristalu kao čestice odnosno talasi.Na taj način se talasna svojstva eksitona javljaju kao posledica same translacione simetrije rešetke i nisu uzrokovana prirodom pobudjenja.Ukoliko su vezani elektron i šupljina medjusobno dovoljno udaljeni, oni mogu svaki po naosob da polarizuju rešetku, tako da se može,šta više, obrazovati i vezani par polaron - polaron.Ovo je navedeno samo kao jedan od primera za ilustraciju širokog diapazona mogućih zanimljivih pojava u kojima učestvuju kvazi čestice u kristalu. Na njima se ne možemo zadržavati jer izlaze iz okvira ovog rada, no treba potsetiti da se teorija eksitona razvija u dva smera.

Teorija strukture eksitona proučava niskoenergetska pobudjena stanja tj. bavi se odredjivanjem Ψ funkcija i zakona disperzije, dok teorija dinamike eksitona izučava interakcije eksitona medju sobom i interakcije eksitona sa drugim česticama i poljima.

Iz izloženoga je sada jasno kako dielektrici mogu da absorbuju svetlost a da to ne dovede do fotoprovodljivosti. Prelazak elektrona iz ispunjene valentne zone u praznu zonu provodljivosti ostavlja u valentnoj zoni šupljinu sa kojom je elektron ostao vezan jer je eksperimentalno potvrdjeno da je moguća apsorpcija zračenja i kada je absorbovana energija manja od ΔE gde ΔE predstavlja razliku energija izmedju donjeg kraja zone provodljivosti i gornjeg kraja valentne zone. Ova razlika izmedju ΔE i stvarne absorbovane energije predstavlja energiju interakcije elektron - šupljina koja i uslovljava formiranje eksitona koji je u celini električni neutralan, te predstavlja bezstrujno elementarno pobudjenje kristala. Iz gornjeg se sada vidi, da umesto jednočestičnog problema imamo ustvari problem dvaju čestica. Predpostavlja se, da se elektron i šupljina mogu opisati u aproksimaciji efektivnih masa m_e i m_h, pa hamiltonian koji opisuje njihovo kretanje glasi

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h}\nabla_h^2 - \frac{e^2}{\varepsilon|\vec{x}_e - \vec{x}_h|} \qquad \text{I.1.8}$$

gde je ε statička dielektrična konstanta sredine. Ako predjemo na koordinate centra masa i relativne koordinate

$$\vec{X} = \frac{m_e\vec{x}_e + m_h\vec{x}_h}{M} \qquad \vec{x} = \vec{x}_e - \vec{x}_h \qquad M \equiv m_e + m_h$$

imaćemo

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_X^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_x^2 - \frac{e^2}{\varepsilon x}\right)\Psi = E\Psi \qquad \mu \equiv \frac{m_e m_h}{M}$$

čije je rešenje

$$\Psi = e^{i\vec{K}\vec{X}}\varphi_n(\vec{x}) \qquad E_n = \frac{\hbar^2 K^2}{2M} - \frac{\mu^2 e^4}{2\hbar^2\varepsilon^2 n^2} \qquad \text{I.1.9}$$

Ova rešenja odgovaraju kretanju eksitona kroz rešetku sa brzinom $\frac{\hbar K}{M}$. Unutrašnja struktura eksitona definisana je funkcijom φ_n koja je analogna funkciji atoma vodonika, tako da u osnovnom stanju ona glasi $\varphi_0 = Ce^{-x/a_0}$ gde je $a_0 = \frac{\varepsilon\hbar^2}{\mu e^2}$. Veličina a_0 se može smatrati radiusom eksitona, a ona je reda $\frac{\varepsilon}{2}$ Å. Ovakva slika odgovara Wannier-ovom modelu eksitona kakvi se najpribližnije javljaju u poluprovodnicima.

Nije neumesno napomenuti da sve što je izneto u ovom paragrafu ima danas pretežmo samo istorijski značaj, budući da se tu radi samo o reprezentacijama u prostoru rešetke i u prostoru recipročne rešetke. Za izračunavanje efekata višeg reda, neophodna je reprezentacija druge kvantizacije koja omogućava korišćenje metoda kvantne teorije polja.

2. Harmonijski spektar Frenkelovih eksitona

Efikasnija matematička analiza pojava u sistemu optičkih pobudjenja, zahteva primenu metoda kvantne teorije polja i samim tim postavlja teoriju eksitona u reprezentaciju druge kvantizacije.Ovom problemu pristupićemo sledeći generalno ideje Bogoljubova uz izvesna proširenja,vezana za korektnu Boze reprezentaciju kvazipaulio*w*skih operatora /13/ .Tako je glavni razlog prelaska na reprezentaciju druge kvantizacije mogućnost koja se time otvara za primenu moćnih metoda teorije polja.

Osnovna ideja Bloha,koju je matematički formulisao Bogoljubov kod prelaska na drugu kvantizaciju,je nastojanje da se sistem interagujućih realnih čestica svede na jedan ekvivalentni sistem slabo interagujućih kvazičestica.To se postiže na taj način, što se glavni deo medjučestične interakcije uvede u dijagonalni deo transformisanog hamiltoniana.Da bi se taj metod mogao neposredno primeniti za izračunavanje fizičkih veličina koje karakterišu sistem,trebalo bi da se kvazičestice pokoravaju Boze ili Fermi statistici.U stvari operatori kreacije odnosno anihilacije eksitacija u molekulima ne pokoravaju se ni Boze ni Fermi statistici /3/ /14/ no predstavljaju kvazipauli operatore /13/ (neki autori ih nazivaju generalisani pauli operatori) koji zadovoljavaju specifične komutacione relacije koje se sa svoje strane svode na komutacione relacije za pauli operatore u slučaju da se radi o dvonivoskoj energetskoj šemi.Kako je opravdano istaknuto u /13/ ova okolnost uzrokuje u primeni metoda druge kvantizacije za teorijsko opisivanje pojava teškoće koje su dvojake.Kvazipauli komutacione relacije nisu invariantne u odnosu na Fourier transformaciju koja omogućuje da se na najefikasniji i na najjednostavniji način uzme u obzir translaciona simetrija kristala za odredjivanje normalnih kolektivnih koordinata kristala.A čak ako bi se i našla neka druga transformacija,kanonička u odnosu na te operatore,koja vodi na normalne kolektivne koordinate,tada bi teškoća bila u tome što se ne bi mogli koristiti standardni statistički obrasci za izračunavanje fizičkih karakteristika sistema, budući da nije razradjena statistika za taj tip kvazičestica.Stoga je izlaz iz ove situacije kako je predloženo u /13/ sledeći: izraziti kvazi pauli operatore pomoću Boze ili Fermi operatora čime se proučavanje sistema kvazi pauli čestica svodi na proučavanje sistema bozona ili fermiona.U /3/ je već bilo pokazano da je pri niskim koncentracijama sistemu pauliona ekvivalentan sistem neinteragujućih bozona.U /13/ je ovo uopšteno za sistem kvazipauliona.Takva aproksimacija je poznata u literaturi kao metod približne druge kvantizacije ili A.S.Q. metod.Ali interakcije medju elementarnim eksitacijama se ne mogu zanemariti kod viših koncentracija kao npr. ako se molekularni kristali izlože dejstvu laserske svetlosti kada dolaze do izražaja i nelinearni ili anharmonijski efekti.

Neka je $\varphi_n^{f_n}$ sopstvena funkcija izolovanog molekula t.j. $H_n \varphi_n^{f_n} = E^{f_n} \varphi_n^{f_n}$ onda se prema /14/ može pokazati da hamiltonian sistema I.1.1 u reprezentaciji druge kvantizacije glasi

$$H=\sum_{nf_1f_2} A_n(f_1f_2)a^+_{f_1n}a_{f_2n}+\frac{1}{2}\sum_{\substack{nm\\ f_1f_2f_3f_4}}{}' B_{mn}(f_1f_2f_3f_4)a^+_{f_1m}a^+_{f_2n}a_{f_4n}a_{f_3n} \qquad \text{I.2.1}$$

gde je

$$A_n(f_1f_2)=\int \varphi_n^{f_1 *} H_n \varphi_n^{f_2} d\tau_n$$

$$B_{mn}(f_1f_2f_3f_4)=\int \varphi_m^{f_1 *}\varphi_n^{f_2 *} V_{mn}\varphi_m^{f_3}\varphi_n^{f_4} d\tau_m d\tau_n$$

i gde operatori kreacije i anihilacije a^+ i a zadovoljavaju Fermi komutacione relacije po oba indeksa /13/ .Ako je u datom momentu definisano stanje svakog od elektrona,onda svojstvene vrednosti $N_n(f)$ operatora $a^+_{fn}a_{fn}$ broja elektrona u stanju f na čvoru n moraju zadovoljavati uslov $\sum_f N_n(f)=1$ tako da je

$$\sum_{fn} N_n(f) = N\sigma \qquad \text{I.2.2}$$

Kreacioni i anihilacioni operatori u prvoj sumi zadnjeg izraza za hamiltonian odnose se u opštem slučaju na različite indekse,pa se koristi unitarna transformacija

$$a_{fn}=\sum_{\mu=0}^{W}\theta_n(\mu f)\,a_{\mu n} \qquad \text{I.2.3}$$

gde θ osim unitarnosti zadovoljava i uslov iz koga se odredjuju Lagrange-ovi množitelji λ

$$\sum_{f_2}A_m(f_1f_2)\theta_m(\mu f_2)+\sum_{\substack{nf_2f_3f_4\\(n\neq m)}}B_{mn}(f_1f_2f_3f_4)\theta^*_n(0f_2)\theta_n(0f_4)\theta_m(\mu f_3)=\lambda_m(\mu)\theta_m(\mu f_1) \qquad \text{I.2.4}$$

Ovaj uslov prema /14/ vodi na eliminaciju članova proporcionalnih sa $a^+_{\mu n}a_{0n}$ i $a^+_{0n}a_{\mu n}$ .Na taj se način hamiltonian svodi na oblik $H=\sum_{mn}\lambda_m(\mu)a^+_{\mu m}a_{\mu m}-$

$$-\sum_{\substack{mn\\ \mu_1\mu_2}}T_{mn}(\mu_1 0\mu_2 0)a^+_{\mu_1 m}a_{\mu_2 m}+\frac{1}{2}\sum_{\substack{mn\\ \mu_1\mu_2\mu_3\mu_4}}T_{mn}(\mu_1\mu_2\mu_3\mu_4)a^+_{\mu_1 m}a^+_{\mu_2 n}a_{\mu_4 n}a_{\mu_3 m} \qquad \text{I.2.5}$$

gde je $T_{mn}(\mu_1\mu_2\mu_3\mu_4) =$

$$= \sum_{f_1 f_2 f_3 f_4} B_{mn}^{(f_1 f_2 f_3 f_4)} \theta_m^{+}(\mu_1 f_1)\, \theta_n^{+}(\mu_2 f_2)\, \theta_m(\mu_3 f_3)\, \theta_n(\mu_4 f_4) \qquad \text{I.2.6}$$

i gde su vrednosti za μ_s bile $0, 1, \ldots, w$ pri čemu o označava osnovno stanje. Da bi se dobiveni hamiltonian mogao izraziti pömoću kvazi pauli operatora, potrebno je iz sume izdvojiti članove sa $\mu_s = 0$ i to prvo članove u kojima je samo jedan od indekasa $\mu = 0$, zatim članove sa po dva indeksa μ jednaka nuli itd. Stoga u daljem tekstu svako μ će biti nejednako nuli tj. na dalje μ_s uzimaju samo vrednosti $1, 2, \ldots w$. Na taj se način dolazi do izraza za hamiltonian koji su analogni izrazima 1,13 iz /13/ pri čemu treba napomenuti da, kao što je to već bilo zapaženo i od samih autora, izrazi 1.13c, 1.13d, 1.13f, 1.18b, 1.18c nisu korektni. Kako oni treba da glase, biće navedeno sledećim nizom obrazaca

$$H = E_0 + H_1 + H_2 + H_3 \qquad \text{I.2.7}$$

Gde izraz za energiju osnovnog stanja ima oblik*

$$E_0 = \lambda_n(0) N\sigma - \frac{1}{2} T_{mn}(0000) \qquad \text{I.2.8}$$

$$H_1 = \sum_{m\mu} S_m(\mu)\, a_{\mu m}^{+} a_{\mu m} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{mn \\ \mu_1 \mu_2}}{}' \Big[T_{mn}(\mu_1 \mu_2 00)\, a_{\mu_1 m}^{+} a_{0m} a_{\mu_2 n}^{+} a_{0n} +$$

$$+ T_{mn}(00\mu_1\mu_2)\, a_{0m}^{+} a_{\mu_1 m} a_{0n}^{+} a_{\mu_2 n} + 2 T_{mn}(\mu_1 00 \mu_2)\, a_{\mu_1 m}^{+} a_{0m} a_{0n}^{+} a_{\mu_2 n} \Big] \qquad \text{I.2.9}$$

gde je $S_m(\mu) = \lambda_m(\mu) - \lambda_m(0)$ (kao u /13/)

---

* $N\sigma$ u ovom radu odgovara oznaci N iz /13/

$$H_2 = \frac{1}{2}\sum_{\substack{mn\\ \mu_1\mu_2\mu_3}} \Big[T_{mn}(\mu_1,\mu_2,\mu_3,0)\, a^+_{\mu_1 m} a^+_{\mu_2 n} a_{0n} a_{\mu_3 m} + T_{mn}(\mu_1,\mu_2,0,\mu_3)\, a^+_{\mu_1 m} a^+_{\mu_2 n} a_{\mu_3 n} a_{0m} +$$
$$+ T_{mn}(\mu_1,0,\mu_2,\mu_3)\, a^+_{\mu_1 m} a^+_{0n} a_{\mu_3 n} a_{\mu_2 m} + T_{mn}(0,\mu_1,\mu_2,\mu_3)\, a^+_{0m} a^+_{\mu_1 n} a_{\mu_3 n} a_{\mu_2 m} \Big] +$$
$$- \sum_{\substack{mn\\ \mu\mu_1}} \Big[T_{mn}(000\mu)\, a^+_{\mu_1 m} a_{\mu_1 m} a^+_{0n} a_{\mu n} + T_{mn}(0\mu 00)\, a^+_{\mu n} a_{0n} a^+_{\mu_1 m} a_{\mu_1 m} \Big] \qquad \text{I.2.10}$$

$$H_3 = \frac{1}{2}\sum_{\substack{mn\\ \mu_1\mu_2\mu_3\mu_4}} T_{mn}(\mu_1,\mu_2,\mu_3,\mu_4)\, a^+_{\mu_1 m} a^+_{\mu_2 n} a_{\mu_4 n} a_{\mu_3 m} + \frac{1}{2}\sum_{\substack{mn\\ \mu_1\mu_2}} T_{mn}(0000)\, a^+_{\mu_1 m} a_{\mu_1 m} a^+_{\mu_2 n} a_{\mu_2 n} +$$
$$- \sum_{\substack{mn\\ \mu_1\mu_2\mu_3}} T_{mn}(\mu_1 0 \mu_2 0)\, a^+_{\mu_1 m} a_{\mu_2 m} a^+_{\mu_3 n} a_{\mu_3 n} \qquad \text{I.2.11}$$

Kvazi pauli operatori $P^+_{\mu n}$, $P_{\mu n}$ koji predstavljaju operatore kreacija odnosno anihilacije pobudjenja tipa μ na mestu n uvode se relacijama

$$P_{\mu n} = a^+_{0n} a_{\mu n} \qquad P^+_{\mu n} = a^+_{\mu n} a_{0n} \qquad \text{I.2.12}$$

gde npr. $P^+_{\mu n}$ predstavlja anihilaciju elektrona u osnovnom stanju na mestu n i simultano kreiranje elektrona u stanju μ na mestu n tj. prevodjenje elektrona iz stanja 0 u stanje μ na mestu n .Kao što je napomenuto, oni ne zadovoljavaju komutacione relacije ni boze ni fermi operatora,no posebne kvazi paulionske komutacione relacije /13/.

Posle primenjene unitarne transformacije definisane matricom θ ,raniji uslov za broj molekula u datom stanju prelazi sada u

$$\sum_{\mu} N_n(\mu) = 1 \qquad \text{I.2.13}$$

Ovaj uslov predstavlja kriterijum za odredjivanje fizički mogućih stanja. Naime, operatori a_{fn} generišu Hilbertov prostor $\mathcal{R}$ fermionskih stanja koji je širi no podprostor u kome je zadovoljen uslov I.2.13. Nas interesuje podprostor $\mathcal{F}$ prostora $\mathcal{R}$ u kome je zadovoljen uslov I.2.13 jer on sadrži sva fizički moguća stanja. U tom prostoru $\mathcal{F}$, komutacione relacije za kvazi pauli operatore glase /13/

$$[P_{\mu_1 n}, P^+_{\mu_2 m}] = \delta_{mn}\left[\delta_{\mu_1\mu_2}\left(1-\sum_{\mu=1}^{w} l_{\mu n}\right) - P^+_{\mu_2 n} P_{\mu_1 n}\right]$$

$$[P_{\mu_1 n}, P_{\mu_2 m}] = [P^+_{\mu_1 n}, P^+_{\mu_2 m}] = 0$$

$$P_{\mu_1 n} P_{\mu_2 n} = P^+_{\mu_1 n} P^+_{\mu_2 n} = 0$$

$$P_{\mu_1 n} P^+_{\mu_2 n} = 0 \quad \text{za} \quad \mu_1 \neq \mu_2$$

I.2.14

Pri tome je još u $\mathcal{F}$:

$$a^+_{\mu_1 n} a_{\mu_2 n} = P^+_{\mu_1 n} P_{\mu_2 n} \quad \text{za} \quad \mu_1 \neq \mu_2$$

$$l_{\mu_1 n} = P^+_{\mu_1 n} P_{\mu_1 n} \qquad \text{I.2.15}$$

za čije sopstvene vrednosti važe relacije

$$l_{\mu n} = 0, 1 \quad \text{za} \quad \mu \neq 0, \quad \sum_{\mu=1}^{w} l_{\mu n} = 0, 1 \qquad \text{I.2.16}$$

Prelaskom na kvazi pauli operatore hamiltonian dobiva oblik :

$$H - E_0 = H_1 + H_2 + H_3$$

gde je I.2.17

$$H_1 = \sum_{n\mu} S_n(\mu) P^+_{\mu n} P_{\mu n} + \sum_{\substack{mn \\ \mu_1\mu_2}}\left[T_{mn}(\mu_1 0 0 \mu_2) P^+_{\mu_1 m} P_{\mu_2 n} + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{2} T_{mn}(0 0 \mu_1 \mu_2) P_{\mu_1 m} P_{\mu_2 n} + \frac{1}{2} T_{mn}(\mu_1 \mu_2 0 0) P^+_{\mu_1 m} P^+_{\mu_2 n}\right] \qquad \text{I.2.18}$$

$$H_2 = \frac{1}{2}\sum_{mn}{}' \Big\{ T_{mn}(\mu_1\mu_2\mu_3 0)\, P^+_{\mu_1 m} P_{\mu_3 m} P^+_{\mu_2 n} + T_{mn}(\mu_1\mu_2 0 \mu_3)\, P^+_{\mu_1 m} P^+_{\mu_2 n} P_{\mu_3 n} +$$

$$+ T_{mn}(\mu_1 0 \mu_2 \mu_3)\, P^+_{\mu_1 m} P_{\mu_2 m} P_{\mu_3 n} + T_{mn}(0 \mu_1 \mu_2 \mu_3)\, P_{\mu_2 m} P^+_{\mu_1 n} P_{\mu_3 n} \Big] +$$

$$- \sum_{\substack{mn \\ \mu\mu_1}} \Big\{ T_{mn}(000\mu)\, P^+_{\mu_1 m} P_{\mu_1 m} P_{\mu n} + T_{mn}(0\mu 00)\, P^+_{\mu n} P^+_{\mu_1 m} P_{\mu_1 m} \Big\}$$

I.2.19

$$H_3 = \frac{1}{2}\sum_{\substack{mn \\ \mu_1\mu_2\mu_3\mu_4}}{}' T_{mn}(\mu_1\mu_2\mu_3\mu_4)\, P^+_{\mu_1 m} P_{\mu_3 m} P^+_{\mu_2 n} P_{\mu_4 n} + \frac{1}{2}\sum_{\substack{mn \\ \mu_1\mu_2}} T_{mn}(0000)\, P^+_{\mu_1 m} P_{\mu_1 m} P^+_{\mu_2 n} P_{\mu_2 n} +$$

$$- \sum_{\substack{mn \\ \mu_1\mu_2\mu_3}} T_{mn}(\mu_1 0 \mu_2 0)\, P^+_{\mu_1 m} P_{\mu_2 m} P^+_{\mu_3 n} P_{\mu_3 n}$$

I.2.2o

Na taj način je u kvadratni deo hamiltoniana po operatorima P uključen najveći deo članova četvrtog reda po opêratorima a .Kako kvadratni deo hamiltoniana opisuje u stvari sistem neinteragujućih kvazi čestica,to je na taj način najveći deo medjučestične interakcije,kako je to već bilo napomenuto u uvodu ovog paragrafa,uključen u izraz za energiju slobodnih kvazi čestica.

Dijagonalizacija kvadratne forme H_1 može se izvršiti tako da se kvazi pauli operatori jednostavno zamene boze operatorima.Takav postupak predstavlja onda metod približne druge kvantizacije ($A.S.Q.$ metod).Time se čini izvesna greška,budući da komutacione relacije za te dve vrste operatora nisu iste.Ta greška se može smatrati zanemarivom,a opisani postupak opravdanim,ukoliko se radi o izuzetno malim koncentracijama.No u tom slučaju konzistentnost aproksimacije zahteva da se istovremeno odbace i članovi H_2 i H_3

tako da je metod približne druge kvantizacije u stvari potpuno korektan samo za opisivanje sistema neinteragujućih kvazi čestica. Za opisivanje efekata koji nastupaju kao posledica interakcije u koje spadaju nelinearni odnosno anharmoniski efekti, potrebno je egzaktno izraziti kvazi pauli operatore pomoću boze operatora prema /13/ . Ako se radi o dvonivoskoj šemi, kvazi pauli operatori se svode na pauli operatore za koje važe poznate komutacione relacije /3/ /13/

$$[P_{sn}, P^{+}_{sm}] = (1 - 2P^{+}_{sn}P_{sn})\delta_{mn}$$

$$[P_{sn}, P_{sm}] = [P^{+}_{sn}, P^{+}_{sm}] = P_{sn}^{2} = P_{sn}^{+2} = 0 \qquad \text{I.2.21}$$

Razmatramo sada kvadratni deo hamiltoniana H_1 . On sadrži članove $P_m P_n$ i $P^{+}_{m}P^{+}_{n}$ koji ne komutiraju sa operatorom totalnog broja kvazi čestica u sistemu. Takvo opisivanje je opštije od onoga koje primenjuje Heitler-Londonovsku aproksimaciju jer se odnosi i na sisteme koji ne održavaju broj kvazi čestica. Heitler Londonova aproksimacija, šta više, ne omogućuje analizu stanja koja nastaju istovremeno pobudjivanjem više od jednog molekula. Ovde se pak dopušta da se istovremeno mogu pobuditi više molekula i to na različite načine, a članovi trećeg i četvrtog reda po kvazi pauli operatorima omogućuju da se dobije uvid u fizičke osobine kristala koje zavise od nelinearnih efekata.

Na početku ovog paragrafa nabrojane su teškoće koje povlači za sobom prelazak na kvazi pauli operatore, no prednosti koje njihovo korišćenje omogućava tako su značajne, da se oni u ovoj oblasti već dugo obilno koriste.Pri tome je uglavnom bio korišćen A.S.A. metod i smatralo se da on tačno daje eksitonski spektar nulte aproksimacije (spektar koji ne sadrži članove proporcionalne prvom i višim stepenima koncentracije eksitona).No B.Tošić je u /15/ i /16/ ukazao na netačnost ovog shvatanja i dokazao da članovi višeg reda po pauli operatorima posle svodjenja na normalne produkte po boze operatorima daju u teoriji eksitona svoj doprinos kvadratnom delu hamiltoniana koji je istog reda veličine kao i korekcija koju metod A.S.A. daje u odnosu na HL aproksimaciju*.No pre no što se vratimo na ovo pitanje,ovde treba naglasiti da neodržavanje broja kvazi čestica u sistemu stvara posebne teškoće.Ono vodi na vakumsko stanje koje nije dobro definisano što povlači za sobom nedovoljnu definisanost i ostalih, pobudjenih stanja kristala,pa i odgovarajuće netačnosti.Treba naglasiti da su problemi vezani za neodržanje broja kvazi čestica u fizičkim sistemima bili u literaturi dugo zanemarivani i zaobilaženi dok na njih nije ukazao B.S.Tošić.Potom su sledili i prvi pokušaji da se ovaj problem korektnije tretira.Tako npr. u /15/ u kome je korišćen Tjablinovljev metod dijagonalizacije da se eliminišu nekonzervativni članovi hamiltoniana,izračunat je i doprinos članova višeg reda kvadratnom delu hamiltoniana,te je tako omogućeno da se korektno uzme u obzir kinematički deo interakcije koji nastaje kao posledica razlike izmedju komutacionih relacija za pauli i boze operatore.No i pored svih uspeha,taj je prilaz bio pogo-

---

* U teoriji tečnog heliuma slična primedba došla je i od Sunakawe /17/ /18/.

dan samo za tretiranje jednostavnijih slučajeva jer je u protivnom vodio,zajedno sa $u-v$ transformacijom koju je u osnovi koristio,na neobično glomazne izraze i složen račun tako da tek upotreba generalisanog Weyl-ovog identiteta u /19,2o,21,22/ predstavlja prvo zaista efikasno rešenje za tretiranje jedne dovoljno široke klase nekonzervativnih sistema,naime onih kod kojih je odnos η, širine energetske zone elementarnih eksitacija i energije eksitacije izolovanog molekula kristala dovoljno manji od jedinice,tako da se rezultati mogu celishodno izraziti jednim redom po stepenima parametra η .Tipični predstavnik sistema kod kojih je η zaista malo je sistem Frenkelovih eksitona /11/.Opis i primena metode generalisanog Wey-lovog identiteta koji je u stvari pozajmljen iz kvantne teorije polja,prvi put je,koliko je nama poznato,u teoriji eksitona primenjen u radovima /19 do 22/ čemu je dobrim delom posvećen i ovaj rad.Stoga će njegove osobine i njegova primena na slučaj molekularnih kristala biti detaljno opisane i analizirane u II. i III. glavi.Nasuprot tome, I.glava ima za cilj da opiše stanje u oblasti teorije eksitona i okvire i ograničenja koji su tu vladali pre primene novih metoda,opisanih u sledećim glavama.Stoga prelazimo na opis $u-v$ transformacije i eksitonski spektar i to najpre nekorigovani kao u /3/, a zatim na korigovani prema /15/ i /16/.

Dijagonalizacija kvadratnih formi po boze operatorima po metodu Bogoljubov Tjablikov,detaljno je opisana u paragrafu 11 od /14/ ,a takodje u paragrafu 13 od /23/.

Podjimo od kvadratnog dela H_1 u zadnjem izrazu za hamiltonian sistema eksitona. Radi ilustracije ograničićemo se na slučaj dvonivoske šeme pa kvazi pauli operatori prelaze u pauli operatore koje ćemo, u skladu sa propozicijama približne druge kvantizacije, zameniti boze operatorima; na taj način će H_1 preći u kvadratni izraz po boze operatorima koji ćemo nadalje obeležavati sa $\mathcal{H}_2$, pri čemu μ predstavlja jedino moguće pobudjeno stanje

$$\mathcal{H}_2 = \sum_n S_n(\mu) B^+_{\mu n} B_{\mu n} + \sum_{mn}{}' \Big[T_{mn}(\mu 0 0 \mu) B^+_{\mu m} B_{\mu n} +$$

$$+ \frac{1}{2} T_{mn}(0 0 \mu \mu) B_{\mu m} B_{\mu n} + \frac{1}{2} T_{mn}(\mu \mu 0 0) B^+_{\mu m} B^+_{\mu n} \Big] \qquad \text{I.2.22}$$

koeficienti T zadovoljavaju pored ostalih /14/ i sledeći uslov simetrije $T^*_{mn}(\nu_3\nu_4\nu_1\nu_2) = T_{mn}(\nu_1\nu_2\nu_3\nu_4)$ što u stvari sledi iz definicoinih izraza za koeficiente T_{mn} i $B_{mn}(f_1 f_2 f_3 f_4)$. Ako je $T_{mn}(00\mu\mu)$ i realno, onda možemo pisati u novim oznakama

$$\mathcal{H}_2 = \sum_n \Delta B^+_n B_n + \sum_{mn}{}' \alpha_{mn} B^+_m B_n + \frac{1}{2} \sum_{mn}{}' \beta_{mn} \left(B^+_n B^+_m + B_n B_m \right) \qquad \text{I.2.23}$$

gde znak $'$ nad sumom znači da se ne sumira po jednakim indeksima m i n. Jednostavnosti radi ograničićemo se na slučaj kristala sa jednim molekulom u elementarnoj ćeliji i izvršićemo Fournier-ovu transformaciju boze operatora

$$B^+_{\vec{n}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} B^+_{\vec{k}} e^{-i\vec{k}\vec{n}} \qquad B_{\vec{n}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} B_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{n}} \qquad \text{I.2.24}$$

pa se nalazi

$$\mathcal{H}_2 = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} (\Delta + \alpha_{\vec{k}}) \left(B^+_{\vec{k}} B_{\vec{k}} + B^+_{-\vec{k}} B_{-\vec{k}} \right) + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} \beta_{\vec{k}} \left(B^+_{\vec{k}} B^+_{-\vec{k}} + B_{\vec{k}} B_{-\vec{k}} \right) \qquad \text{I.2.25}$$

gde su

$$\alpha_{\vec{k}} = \sum_{\vec{n}} \alpha_{\vec{m}\vec{n}} e^{i\vec{k}(\vec{m}-\vec{n})} \qquad \beta_{\vec{k}} = \sum_{\vec{n}} \beta_{\vec{m}\vec{n}} e^{i\vec{k}(\vec{m}-\vec{n})} \tag{I.2.26}$$

i gde smo u prvu sumu pogodnosti radi uneli srednju vrednost proizvoda operatora sa $\vec{k}$ i $-\vec{k}$ da bismo lakše prešli na sledeći oblik:

$$\mathcal{H}_2 = \frac{1}{2} \sum_{q,q'=\vec{k},-\vec{k}} \left[M_{qq'} B_q^+ B_{q'} + \frac{1}{2} N_{qq'} (B_q^+ B_{q'}^+ + B_{q'} B_q) \right] \tag{I.2.27}$$

gde su

$$M_{11} = M_{22} = \Delta + \alpha_{\vec{k}} \qquad N_{11} = N_{22} = 0$$

$$M_{12} = M_{21} = 0 \qquad N_{12} = N_{21} = \beta_{\vec{k}}$$

Na taj način je kvadratni deo hamiltoniana sveden na oblik koji neposredno dopušta primenu metoda Bogoljubova Tjablinova. Tako se dolazi do sekularne jednačine

$$\begin{vmatrix} \Delta + \alpha_{\vec{k}} - E & \beta_{\vec{k}} \\ \beta_{\vec{k}} & \Delta + \alpha_{\vec{k}} + E \end{vmatrix} = 0$$

koja daje

$$E = \sqrt{(\Delta + \alpha_{\vec{k}})^2 - \beta_{\vec{k}}^2} \tag{I.2.28}$$

Frenkelovi eksitoni zadovoljavaju uslov $\frac{\alpha}{\Delta}, \frac{\beta}{\Delta} = \eta \ll 1$ pa je

$$E \approx \Delta + \alpha_{\vec{k}} - \frac{1}{2} \frac{\beta_{\vec{k}}^2}{\Delta + \alpha_{\vec{k}}} \approx \Delta + \alpha_{\vec{k}} - \frac{\beta_{\vec{k}}^2}{2\Delta} + \mathcal{O}(\eta^2) \tag{I.2.29}$$

i upravo taj izraz za eksitonski spektar nulte aproksimacije (spektar koji ne sadrži članove proporcionalne koncentraciji) dobio je Agranovič u /3/ .U to vreme se smatralo da navedeni izraz predstavlja korektan eksitonski spektar nulte aproksimacije i triumfovao je metod približne druge kvantizacije sve dok nije B.Tošić u /15/ i /16/ skrenuo pažnju na nekorektnost ovog rezultata kome nedostaju doprinosi reda η od kinematičkih efekata kao i na principijelna ograničenja kojima podležu rezultati dobiveni primenom metoda približne druge kvantizacije. Da bismo ilustrovali doprinos kvadratnom delu hamiltoniana koji potiče od članova višeg reda po pauli operatorima, ograničićemo se na aproksimaciju najbližih suseda koja je u optici uobičajena jer je opravdana činjenicom da je doprinos ostalih molekula u odnosu na najbliže susede reda 0.1 .

Iz izraza za hamiltonian u obliku

$$H = E_0 + \Delta \sum_{\vec{n}} P^+_{\vec{n}} P_{\vec{n}} + \alpha \sum_{\vec{n}\vec{\lambda}} P^+_{\vec{n}} P_{\vec{n}+\vec{\lambda}} +$$

$$+ \frac{\beta}{2} \sum_{\vec{n}\vec{\lambda}} (P^+_{\vec{n}} P^+_{\vec{n}+\vec{\lambda}} + P_{\vec{n}+\vec{\lambda}} P_{\vec{n}}) + \gamma \sum_{\vec{n}\vec{\lambda}} P^+_{\vec{n}} P^+_{\vec{n}+\vec{\lambda}} P_{\vec{n}+\vec{\lambda}} P_{\vec{n}} \qquad \text{I.2.3o}$$

gde je $\vec{\lambda}$ vektor koji spaja najbliže susede i gde su $\alpha = \alpha_{\vec{n},\vec{n}+\vec{\lambda}}$ i analogno za β i γ , posle prelaska od pauli na boze operatore uz pomoć egzaktne bozonske reprezentacije pauli operatora /24/ nalazi se

$$H = H_{ASQ} + H_4 + H_6 + \dots \qquad \text{I.2.31}$$

gde je

$$H_{ASQ} = E_0 + \Delta \sum_{\vec{n}} B^+_{\vec{n}} B_{\vec{n}} + \alpha \sum_{\vec{n}\vec{\lambda}} B^+_{\vec{n}} B_{\vec{n}+\vec{\lambda}} + \frac{1}{2} \beta \sum_{\vec{n}\vec{\lambda}} (B^+_{\vec{n}} B^+_{\vec{n}+\vec{\lambda}} + B_{\vec{n}+\vec{\lambda}} B_{\vec{n}}) \qquad \text{I.2.32}$$

$$H_4 = H_4^{kin} + H_4^{dyn} \qquad \text{I.2.33}$$

gde su kinematička i dinamička interakcija date sa

$$H_4^{kin} = -\Delta\sum_{\vec{n}} B_{\vec{n}}^{+2} B_{\vec{n}}^{2} - \alpha\sum_{\vec{n}\vec{\lambda}} \left(B_{\vec{n}}^{+2} B_{\vec{n}} B_{\vec{n}+\vec{\lambda}} + c.c.\right) - \beta\sum_{\vec{n}\vec{\lambda}} \left(B_{\vec{n}}^{+2} B_{\vec{n}+\vec{\lambda}}^{+} B_{\vec{n}} + c.c.\right) \qquad \text{I.2.34}$$

$$H_4^{dyn} = \gamma\sum_{\vec{n}\vec{\lambda}} B_{\vec{n}}^{+} B_{\vec{n}+\vec{\lambda}}^{+} B_{\vec{n}+\vec{\lambda}} B_{\vec{n}} \qquad \text{I.2.35}$$

Hamiltonian približne druge kvantizacije H_{ASQ} koji za razliku od aproksimacije Heitler Londona dopušta mogućnost istovremenog pobudjenja nekoliko molekula /3/ dijagonalizuje sa transformacijom /15/

$$B_{\vec{n}} = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\vec{k}} B_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{n}} \qquad B_{\vec{k}} = \frac{b_{\vec{k}} + R_{\vec{k}} b_{-\vec{k}}^{+}}{\sqrt{1-R_{\vec{k}}^{2}}} \qquad \text{I.2.36}$$

gde je $\quad R_{\vec{k}} = \dfrac{E_{ASQ} - \Delta - \alpha_{\vec{k}}}{\beta_{\vec{k}}}$

$$E_{ASQ} = \sqrt{(\Delta + \alpha_{\vec{k}})^2 + \beta_{\vec{k}}^2} \qquad \text{I.2.37}$$

$$\alpha_{\vec{k}} = 2\alpha\sum_{i}\cos a k_i \qquad i = x, y, z \qquad \text{I.2.38}$$

i analogni izrazi za β_k i γ_k.

U aproksimaciji linearnoj po parametru η biće

$$E_{ASQ} = \Delta + \alpha_{\vec{k}} - \frac{\beta_{\vec{k}}^2}{2\Delta} \qquad \text{I.2.39}$$

Pri tome se transformacioni obrasci moraju razvijati do članova η^2 jer u hamiltonianu postoji član koji je reda Δ, tako da je

$$B_{\vec{n}} = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\vec{k}}\left[\left(1 + \tfrac{1}{2}\tilde{\beta}_{\vec{k}}^{2}\right) b_{\vec{k}} - \left(\tilde{\beta}_{\vec{k}} - 2\tilde{\alpha}_{\vec{k}}\tilde{\beta}_{\vec{k}}\right) b_{-\vec{k}}^{+}\right] e^{i\vec{k}\vec{n}} \qquad \text{I.2.40}$$

$$\tilde{\alpha}_{\vec{k}} \equiv \frac{\alpha_{\vec{k}}}{2\Delta} \qquad \tilde{\beta}_{\vec{k}} \equiv \frac{\beta_{\vec{k}}}{2\Delta}$$

Kada se u hamiltonianu H_4 predje na nove operatore, onda se posle svodjenja na normalne produkte dobiva doprinos kvadratnom delu koji iznosi od kinematičkog člana

$$\frac{2\ell\beta^2}{\Delta}\sum_{k} b_{\vec{k}}^{+} b_{\vec{k}}$$ (gde je ℓ dimenzionalnost)

kao i sledeći doprinos od dinamičkog člana

$$-\frac{\beta}{2\Delta}\sum_{\vec{k}} \gamma_{\vec{k}} \left(b_{\vec{k}}^{+} b_{-\vec{k}}^{+} + b_{-\vec{k}} b_{\vec{k}} \right)$$

U /15/ je dokazano da jedna dalja unitarna transformacija koja eliminiše ovaj nekonzervativni deo reda η ne daje doprinos toga reda kvadratnom delu hamiltoniana, tako da uz izračunatu korekciju korigovani odnosno korektan eksitonski spektar glasi

$$E_{\vec{k}} = \Delta + \alpha_{\vec{k}} - \frac{\beta_{\vec{k}}^2}{2\Delta} + \frac{2\ell\beta^2}{\Delta} + O(\eta^2) \qquad \text{I.2.41}$$

U /2o/ je, kao jedan od preliminarnih rezultata, pokazano da Dyson-Maleev-a reprezentacija pauli operatora /25/ /26/ vodi takodje na gore navedeni izraz. U glavi II. za demonstraciju efikasnosti primene Weyl-ovog identiteta, biće izvedeni izraz za eksitonski spektar sa tačnošću do članova reda η^2.

3. Polaritoni

Treba sa poverenjem prihvatiti Agranovičevo tvrdjenje /27/ da je J.J.Hopfield /2/ prvi predložio termin polariton da označi realne elementarne eksitacije koje nastaju u kristalima izloženim dejstvu spoljašnjeg elektromagnetnog polja, to tim pre što časopisna literatura ne pruža nikakve indicije koje bi se tome protivile. Davidov /28/, Pekar /29/ i drugi autori polaritone nazivaju svetlosnim eksitonima.Pri prolasku elektromagnetnog zračenja kroz granicu vakuum kristal u kristalu se javljaju sopstvene normalne oscilacije sa odgovarajućim učestanostima.Ta pobudjenja predstavljaju eksitacije elektrona i jezgara kristala vezana sa pobudjenjima elektromegnetnog polja,tako da se zbog postojanja energije veze ne može u stvari više govoriti o posebnim eksitacijama čestica od elektromagnetnih. Takva se situacija opisuje i kao stanje koje predstavlja "smešu" eksitona i transferzalnih fotona.Kao rezultat ove smeše obrazuju se optički talasi koji se mogu registrovati, odnosno normalne sopstvene eksitacije ili realni eksitoni koji u ovom slučaju nisu ništa drugo do polaritoni odnosno eksitoni sa uračunatim efektom reterdiranja.Ovaj zadnji termin zahteva razjašnjenje jer je ušao u teoriju posrednim putem: ako se pretpostavi da Coulombovska interakcija ima trenutno dejstvo tj. ako odgovara uslovu $c = \infty$ čemu u Maxwell-ovim jednačinama odgovara zanemarivanje svih izvoda po vremenu, onda se pri izračunavanju učestanosti normalnih oscilacija u sistemu oscilatora zračenje može zanemariti i u tom slučaju se učestanosti normalnih oscilacija svode na ω_T i ω_L gde su ω_T i ω_L kružne učestanosti transferzalnog i longitudinalnog talasa.Pravo, odnosno stvarno rešenje postavljenog problema nalazi se uz pomoć kompletnog sistema Maxwell-ovih jednačina kod kojih je uzeto u obzir da se interakcija prostire sa konačnom brzinom.Stoga se katkada kaže da je tu reč o retardirajućem efektu.

Posle ove digresije sa efektom retardiranja, vratimo se na polaritone. Interakcija eksiton - foton može u pojedinim slučajevima da bude tako velika, da po redu veličine dostigne i samu energiju eksitona odnosno fotona. Jasno je onda, da tada svaki pokušaj da se eksitoni i fotoni makar i aproksimativno tretiraju kao prave samostalne eksitacije sistema mora da vodi na protivrečnosti. I upravo je to i bio glavni nedostatak radova u vreme pre uvodjenja polaritona u teoriju. Oni su bili zasnovani na neadekvatnom prilazu i neodrživoj pretpostavci da se stvarno stanje sistema može opisati eksitonima i fotonima. To je pri izračunavanjima u oblasti rezonance vodilo na divergencije u izrazima za fizičke veličine koje karakterišu sistem. Tako su npr. rezultati radova /30/ i /31/ , mada kvalitativno dobro opisuju nelinearne efekte u dielektricima o kojima će u sledećim paragrafima biti reči, bili podložni restrikcijama i ograničeni su na slučaj malih sila oscilatora kao i na oblast učestanosti koje su dovoljno udaljene od rezonance.

Za korektno opisivanje optičkih eksitacija u kristalu mora se poći od hamiltoniana

$$H = H_{eks} + H_{ph} + H_{int} \qquad \text{I.3.1}$$

gde je

$$H_{ph} = \sum_{\vec{k}\, j=1,2} \hbar c k\, b^{+}_{\vec{k}j} b_{\vec{k}j} \qquad \text{I.3.2}$$

pri čemu je izvršena kulonovska kalibracija $div\, A = 0$ pa j označava transferzalne grane fotona

$$H_{eks} = E_0' + \sum_{\vec{k}} E_{\vec{k}} B_{\vec{k}}^+ B_{\vec{k}} \qquad \text{I.3.3}$$

$$E_{\vec{k}} = \Delta + \alpha_{\vec{k}} + O(\gamma) \qquad \text{I.3.4}$$

energija eksitona sa talasnim vektorom $\vec{k}$.

Hamiltonian eksiton - foton interakcije H_{int} predstavlja interakciju molekulskih, optički aktivnih, elektrona i vektorskog potencijala spoljašnjeg elektromagnetnog polja. Kako je impuls čestice u elektromagnetnom polju $\vec{p}\,' = \vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}$ gde je $\vec{p}$ impuls slobodne čestice, a enegrija $E = p'^2/2m$, to je u nerelativističkoj aproksimaciji $E = -\frac{e}{mc}\vec{A}\vec{p} + \frac{e^2}{2mc^2}A^2$

Ako radi jednostavnosti pretpostavimo da postoji u svakom molekulu samo jedan optički aktivan elektron i da u svakoj elementarnoj ćeliji kristala ima samo po jedan molekul, onda izraz za eksiton - foton interakciju glasi

$$H_{int} = -\frac{1}{c}\sum_{\vec{n}} \frac{e}{m}\vec{A}_{\vec{n}}\vec{p}_{\vec{n}} + \frac{1}{2c^2}\sum_{\vec{n}} \frac{e^2}{m} A_{\vec{n}}^2 \qquad \text{I.3.5}$$

($\vec{p}$ i $\vec{A}$ su operatori).

Operator vektor potenciala glasi /32/

$$\vec{A}_{\vec{n}} = \sum_{\vec{k}\, j=1,2} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{V\cdot k}}\; \vec{e}_{\vec{k}j}\left(b_{\vec{k}j} + b_{-\vec{k}j}^+\right) e^{i\vec{k}\vec{n}} \qquad \text{I.3.6}$$

gde je V zapremina osnovnog elementa cikličnosti kristala /28/ ,a $\vec{l}_{kj}$ vektori polarizacije koji zajedno sa talasnim vektorom $\vec{k}$ čine triedar ortonormiranih vektora tako da se, uzimajući u obzir i sledeću reprezentaciju Kroneckerovog simbola

$\delta_{\vec{k}_1\vec{k}_2} = \frac{1}{N}\sum_{\vec{n}} e^{i\vec{n}(\vec{k}_1-\vec{k}_2)}$ kao i reprezentaciju druge kvantizacije za operator impulsa elektrona koja glasi

$\vec{p}_{\vec{n}} = \sum_{f_1 f_2} \vec{M}_{f_1 f_2} a^+_{\vec{n}f_1} a_{\vec{n}f_2}$ gde u slučaju dvonivoske šeme f_1 i f_2 uzimaju samo vrednosti 0 i f pri čemu je f jedino moguće pobudjeno stanje,pa se kao u paragrafu 2. može preći prvo na pauli pa zatim $A.S.Q.$ postupkom na boze operatore, nalazi posle Fourier transformacije operatora $B_{\vec{n}}$ izraz

$$H_{int} = -\sum_{\vec{k}j}\sqrt{\frac{2\pi\hbar e^2 N}{V m^2 c k}}\,(\vec{M}\vec{l}_{\vec{k}j})(B_{-\vec{k}}-B^+_{\vec{k}})(b_{\vec{k}j}+b^+_{-\vec{k}j}) +$$
$$+\frac{\hbar^2\omega_0^2}{4}\sum_{\vec{k}j}\frac{1}{\hbar c k}\left(2b^+_{\vec{k}j}b_{\vec{k}j}+b^+_{\vec{k}j}b^+_{-\vec{k}j}+b_{\vec{k}j}b_{-\vec{k}j}\right)+E' \qquad \text{I.3.7}$$

gde je $\vec{M} \equiv \vec{M}_{0f} = -\vec{M}_{f0} = (\varphi_{n0}, \frac{\hbar}{i}\nabla_n \varphi_{nf})$ gde su φ sopstvene funkcije izolovanog molekula, gde tzv. plazmena učestanost u ovom slučaju iznosi

$$\omega_0^2 = \frac{4\pi e^2 N}{mV} \qquad \text{I.3.8}$$

Prelaskom od operatora impulsa na operator dipolnog momenta elektrona, može se konačno napisati za hamiltonian sistema sledeći izraz:

$$H = E_o + \sum_{\vec{k}} E_{\vec{k}} B^+_{\vec{k}} B_{\vec{k}} + \sum_{\vec{k}j} \left(1 + \frac{\omega_o^2}{2c^2k^2}\right) \hbar c k \, b^+_{\vec{k}j} b_{\vec{k}j} -$$

$$- \sum_{\vec{k}j} T_j(\vec{k}) (B_{-\vec{k}} - B^+_{\vec{k}})(b_{\vec{k}j} + b^+_{-\vec{k}j}) + \sum_{\vec{k}j} \frac{\hbar^2 \omega_o^2}{4\hbar c k} (b^+_{\vec{k}j} b^+_{-\vec{k}j} + b_{-\vec{k}j} b_{\vec{k}j})$$

I.3.9

gde je $T_j(\vec{k}) = -i \sqrt{\frac{2\pi N}{V\hbar c k}} \, E_f(\vec{d}^{\,of} \vec{e}_{\vec{k}j}) = i \sqrt{\frac{E_f}{\hbar c k}} \, \frac{\hbar \omega_o}{2} \sqrt{F_j}$ I.3.1o

E_f je sopstvena vrednost operatora koji odgovara izolovanom molekulu te ima isti ~~red~~ veličine kao $E_{\vec{k}}$,a $\vec{d}^{\,of}$ je matrični element prelaska iz nepobudjenog u pobudjeno stanje f,pri čemu on ne zavisi od indeksa n budući da je reč o identičnim molekulima.Radi mogućnosti poredjenja sa daljim izvodjenjima dat je i oblik ovog izraza u kome figuriše sila oscilatora prelaza F_j.

Hamiltonian se dijagonalizuje unitarnom transformacijom jom:

$$b_{\vec{k}i} = \sum_{\rho} \left(u_i(\rho) \xi_{\rho} + v_i^*(\rho) \xi^+_{\rho} \right) \qquad \text{I.3.11}$$

gde je $i = 0, 1, 2$ uz $b_{\vec{k}o} = B_{\vec{k}}$
kojom se prelazi na polaritonske operatore ξ i ξ^+ .Jednostavnosti radi ograničićemo se na slučaj interakcija sa samo jednom fotonskom granom te je j=l a stavićemo $a_{\vec{k}} = a_{\vec{k}1}$ pri čemu prema metodu Bogoljubova-Tjablikova /14/ /23/, u i v zadovoljavaju sistem

$$\begin{cases} (E_{eks}-E)u_0 + (u_1+v_1)T = 0 \\ (E_{eks}+E)v_0 - (u_1+v_1)T = 0 \\ (\hbar ck - E)u_1 - (u_0 - v_0)T + \lambda(u_1+v_1) = 0 \\ (\hbar ck + E)v_1 - (u_0 - v_0)T + \lambda(u_1+v_1) = 0 \end{cases} \qquad \text{I.3.12}$$

i uslov normiranja $\sum_i \left(|u_i|^2 - |v_i|^2 \right) = 1$ I.3.13

gde je $\lambda = \frac{\hbar\omega_0^2}{2ck}$ i gde smo energiju eksitona E_k radi lakšeg poredjenja sa daljim izvodjenjima obeležili sa E_{eks} .

Sekularna jednačina toga homogenog sistema odredjuje vrednosti energije E za koje taj sistem ima netrivijalna rešenja. One su date jednačinom

$$E^4 - \left[E_{eks}^2 + (\hbar ck)^2 + 2\lambda\hbar ck\right]E^2 + E_{eks}^2(\hbar ck)^2 + 2\lambda E_{eks}^2\hbar ck + 4\hbar ck E_{eks} T^2 = 0$$

tako da su energije polaritona date izrazom

$$E^2(\vec{k}) = \frac{E_{eks}^2 + \mathcal{E}_k^2}{2} \pm \frac{1}{2}\sqrt{(E_{eks}^2 - \mathcal{E}_k^2)^2 + 16 E_{eks}\hbar ck |T|^2} \qquad \text{I.3.14}$$

gde je $\mathcal{E}_k^2 = (\hbar ck)^2 + (\hbar\omega_0)^2$ I.3.15

pri tome transformisani hamiltonian glasi

$$H = E_0 - \sum_{ki} E_\rho(\vec{k})|v_i(\rho)|^2 + \sum_{\vec{k}\rho} E_\rho(\vec{k})\,\xi_\rho^+(\vec{k})\,\xi_\rho(\vec{k}) \qquad \text{I.3.16}$$

gde su $\rho = 1,2$ dve grane novih elementarnih pobudjenja-polaritona. Kreacioni i anihilacioni operatori $\xi^+(\vec{k})$ i $\xi(\vec{k})$ kreiraju (anihiliraju) elementarne eksitacije sa talasnim vektorom $\vec{k}$ i energijom E koje predstavljaju realne eksitacije u kristalu i uključuju u sebi kako Coulomb-ovu interakciju tako i interakciju elektromagnetnog polja sa naelektrisanjima molekula.

Energija eksitona slabo zavisi od talasnog vektora jer je $E_{ex_s} = \Delta + \alpha_{\vec{k}} + O(\eta)$ odnosno $\Delta\left[1 + O(\eta)\right]$ .S druge strane proizvod $k|T|^2$ ne zavisi od intenziteta talasnog vektora kako se to vidi neposredno iz izraza za T.Na taj način sa porastom k uvećavaće se $\mathcal{E}_k$ neograničeno tako da se drugi član pod korenom u dobivenom izrazu za polaritonske energije može u tom slučaju zanemariti,te se za $k \to \infty$ dobivaju granične vrednosti $E^2_{ex_s}$ i $\mathcal{E}^2_{\vec{k}}$.Štaviše,kako je za velike k vrednosti $\mathcal{E}_{\vec{k}} \approx \hbar c k$ to se za dve polaritonske grane dobivaju sledeći granični izrazi $E_{\rho_1}(\vec{k}) = E_{ex_s}$ $\quad E_{\rho_2}(\vec{k}) = \hbar c k$ I.3.17

Vraćajući se na homogeni sistem jednačina koji odredjuje funkcije u_i i v_i koje u stvari zavise od indekasa i i ρ kao i od talasnog vektora $\vec{k}$ nalazimo poredjenjem prve i druge jednačine sa jedne strane i treće sa četvrtom sa druge, da je

$$v_0(\vec{k}\rho) = -\frac{E_{ex_s}(\vec{k}) - E_\rho(\vec{k})}{E_{ex_s}(\vec{k}) + E_\rho(\vec{k})}\, u_0(\vec{k}\rho) \qquad v_1(\vec{k}\rho) = \frac{\hbar c k - E_\rho(\vec{k})}{\hbar c k + E_\rho(\vec{k})}\, u_1(\vec{k}\rho) \qquad \text{I.3.18}$$

pri čemu se ova zadnja može napisati u obliku

$$v_1(\vec{k}\rho) = \frac{\mu_\rho - 1}{\mu_\rho + 1}\, u_1(\vec{k}\rho) \qquad \text{I.3.19}$$

$$\mu_\rho = \frac{\hbar c k}{E_\rho(\vec{k})} \qquad \text{I.3.2o}$$

tako da prva jednačina homogenog sistema daje

$$\left(E_{ex_s} - E_\rho(\vec{k})\right) u_0(\vec{k}\rho) + T\frac{2\mu}{\mu + 1}\, u_1(\vec{k}\rho) = 0 \qquad \text{I.3.21}$$

te se vidi da kada k raste te kada se ispune uslovi $E_{\rho_1} \approx E_{ex_s}$ $E_{\rho_2} \approx \hbar c k$ da je onda $v_0(\rho_1) \ll u_0(\rho_1)$ I.3.22

$$v_1(\rho_2) \ll u_1(\rho_2) \qquad \text{I.3.23}$$

$$u_1(\rho_1) \ll u_0(\rho_1) \qquad \text{I.3.24}$$

gde se zavisnost od $\vec{k}$ podrazumeva.No kako je

$$v_1(\rho_1) = \frac{\mu_1 - 1}{\mu_1 + 1} u_1(\rho_1) \xrightarrow[k\to\infty]{} u_1(\rho_1)$$ to je i

$$v_1(\rho_1) \ll u_0(\rho_1) \qquad \text{I.3.25}$$

dalje iz $(E_{eks} - E_{\rho_2}) u_0(\rho_2) + T \frac{2\mu_1}{\mu_1+1} u_1(\rho_2) = 0$ sledi

$$u_0(\rho_2) = \frac{T}{E_{\rho_2}} u_1(\rho_2) \quad i \quad u_0(\rho_2) \ll u_1(\rho_2) \qquad \text{I.3.26}$$

a iz $v_0(\rho_2) = -\frac{E_{eks} - E_\rho}{E_{eks} + E_\rho} u_0(\rho_2) \to u_0(\rho_2)$ pa je i

$$v_0(\rho_2) \ll u_1(\rho_2) \qquad \text{I.3.27}$$

Primenjena unitarna transformacija koja u razvijenom obliku glasi

$$\begin{aligned} a_{\vec{k}0} &= B_{\vec{k}} = u_0(\rho_1)\xi_{\rho_1} + u_0(\rho_2)\xi_{\rho_2} + v_0^*(\rho_1)\xi_{\rho_1}^+ + v_0^*(\rho_2)\xi_{\rho_2}^+ \\ a_{\vec{k}1} &= a_{\vec{k}} = u_1(\rho_1)\xi_{\rho_1} + u_1(\rho_2)\xi_{\rho_2} + v_1^*(\rho_1)\xi_{\rho_1}^+ + v_1^*(\rho_2)\xi_{\rho_2}^+ \end{aligned} \qquad \text{I.3.28}$$

svodi se tako, za velike vrednosti k na

$$\begin{aligned} B_{\vec{k}} &= u_0(\rho_1)\,\xi_{\rho_1}(\vec{k}) \\ a_{\vec{k}} &= u_1(\rho_2)\,\xi_{\rho_2}(\vec{k}) \end{aligned} \qquad \text{I.3.29}$$

pri čemu uslovi normiranja za vrednosti ρ_1 i ρ_2 uz gornjih šest uslova koji se odnose na koeficiente $v_i(\rho_s)$, $u_0(\rho_s)$, $u_1(\rho_s)$ vode na zaključak da je sada zaista $|u_0(\rho_1)|^2 = |u_1(\rho_2)|^2 = 1$.

Na taj način je dokazano da se energije polaritona jedne grane asimptotski približavaju eksitonskoj energetskoj krivoj, dok se energije druge polaritonske grane asimptotski približavaju fotonskoj energetskoj krivoj tj. pravoj E=ħck. Štaviše inverzna transformacija pokazuje da polaritoni čiji operatori nastaju kao linearna kombinacija eksitonskih i fotonskih operatora u kojoj su oni u oblasti rezonance štaviše približno podjednako zastupljeni, u graničnom slučaju prelaze u čiste eksitonske odnosno fotonske operatore. Sada je sasvim jasno zašto su rezultati radova o kojima će biti reči u paragrafu 5 koji su bili bazirani na metodama pre uvodjenja polaritona u teoriju bili neadekvatni upravo u oblasti rezonance, a u velikoj meri prihvatljivi u području daleko od nje,kao i zašto nisu bili u stanju da adekvatno opisuju efekte koji nastaju pri jačim silama oscilatora prelaza.

Sva ograničenja inherentna radovima koji su pokušavali da fizički sistem opišu samo eksitonima i fotonima i vodili u oblasti rezonance na divergencije,a bili ograničeni i uslovom malih interakcija odnosno slabih sila oscilatora prelaza,eliminišu se na prirodan način kada se za stanja neperturbiranog sistema koriste stanja koja odgovaraju realnim pobudjenjima u kristalu odnosno polaritonska stanja.

4. Green-ove funkcije elektromagnetog polja i tenzor dielektrične permeabilnosti

Posmatrajmo nemagnetnu sredinu u kojoj je moguće identifikovati indukciju magnetnog polja sa jačinom magnetnog polja.Medium je ovde karakterisan "materijalnom" jednačinom koja povezuje indukciju i jačinu električnog polja.U opštem slučaju ova veza je nelinearna i tenzorskog je karaktera.Za opisivanje nelinearnih efekata koji nastaju kod jakih (laserskih) zračenja o nelinearnosti ove veze se mora eksplicitno voditi računa na šta ćemo se vratiti kasnije.Ovde,radi jednostavnosti pretpostavljamo da je ta veza linearna i da se može predstaviti u obliku

$$D_i(\vec{r},t) = \int_{-\infty}^{t} dt' \int d^3r\, \varepsilon_{ij}(\vec{r},\vec{r}',t,t')\, E_j(\vec{r}',t') \qquad \text{I.4.1}$$

Interpretacija ove relacije je očigledna.D zavisi od jačine polja E na nelokalan način i to prostorno i vremenski.Drugim rečima,da se odredi indukcija električnog polja u datoj tačci,mora se uzeti u obzir vrednost jačine električnog polja u celom prostoru.U fizički realnim situacijama realno je očekivati da će umesto celog prostora za odredjivanje vrednosti indukcije u datoj tački biti potrebno razmatrati vrednosti jačine polja samo u nekom većem ili manjem delu prostora u okolini posmatrane tačke.Razume se,da deo relevantnog prostora mora biti u skladu sa principom kauzalnosti.Prostorna nelokalnost ove veze usloviće prostornu disperziju o kojoj će biti reči.Važno je ovde zapaziti da se integracija po vremenu ne proteže dalje od momenta t za koji se traži vrednost indukcije električnog polja što je u stvari posledica principa kauzalnosti.Ova okolnost će imati za posledicu potrebu da se integrand pomnoži step funkcijom vremenske razlike kako bi se došlo do Fourier likova.Ova nelokalnost po vremenu vodi na vremensku disperziju.

Tako su sve osobine mediuma sada izražene jezgrom ove integralne jednačine.Tenzorski karakter dielektrične permeabilnosti omogućuje da se pomoću njega opiše i anizotropnost mediuma.Štaviše,kada se prostorna nelokalnost veze izmedju D i E ne može zanemariti, mora se onda povesti računa i o konačnosti brzine prostiranja interakcije /28/ .U najjednostavnijem slučaju,u vakuumu dielaktrična permeabilnost se redukuje na proizvod Kronecker-ovog simbola i dve delta funkcije,jedne prostorne (trodimenzionalne) i jedne vremenske,pa je u tom slučaju veza prostorno-vremenski lokalna,a svaka komponenta vektora indukcije zavisi samo od odgovarajuće komponente jačine električnog polja.

Nas će posebno interesovati slučaj kada je homogena sredina dovedena u stacionarno stanje.U tom slučaju zbog translacione invarijantnosti sredine jezgro će biti funkcija samo od razlike $\vec{r}-\vec{r}'$,a zbog stacionarnosti, samo od razlike t-t'.U tom slučaju za ravan talas $\vec{E}(\vec{r},t)=E(\omega,\vec{k})e^{i(\vec{k}\vec{r}-\omega t)}$ biće

$$\vec{D}(\vec{r},t)=\vec{D}(\omega,\vec{k})\,e^{i(\vec{k}\vec{r}-\omega t)} \qquad \text{I.4.2}$$

($\vec{D}(\omega,\vec{k})$ je kompleksno pa E i D nisu u opštem slučaju u fazi) pri čemu je

$$D_i(\omega,t)=\varepsilon_{ij}(\omega,\vec{k})E_j(\omega,\vec{k}) \qquad \text{I.4.3}$$

gde je

$$\varepsilon_{ij}(\omega,\vec{k})=\int_0^\infty d\tau\int d^3R\,e^{-i(\vec{k}\vec{R}-\omega\tau)}\varepsilon_{ij}(\vec{R},\tau) \qquad \text{I.4.4}$$

uz $\tau=t-t'$ $\vec{R}=\vec{r}-\vec{r}'$. $\varepsilon_{ij}(\omega,\vec{k})$ je tenzor kompleksne dielektrične permeabilnosti poznat iz fenomenološke teorije.Pri tome $\varepsilon_{ij}(\omega\vec{k})$ nije Fourier lik funkcije $\varepsilon_{ij}(\vec{R},\tau)$ nego funkcije $\varepsilon_{ij}(\vec{R}\tau)\Theta(\tau)$ gde je $\Theta(\tau)$ step funkcija.Sada se vidi da je prostorna disperzija tj. zavisnost tenzora $\varepsilon_{ij}(\omega,\vec{k})$ od $\vec{k}$ posledica nelokalnosti veze izmedju D i E .Slično tome vremenska disperzija tj. zavisnot $\varepsilon_{ij}(\omega,\vec{k})$ od ω posledica je nelokalnosti veze izmedju D i E po vremenu.U slučaju lokalne prostorno-vremenske veze ε bi bilo proporcionalno sa $\delta(\tau)\delta(\vec{R})$ pa ne bi bilo ni prostorne ni vremenske disperzije.U slučaju,pak,da je $\varepsilon(\vec{R},\tau)=\varepsilon(\tau)\delta(\vec{R})$, ε bi se svelo na $\varepsilon(\omega)$ i to bi bio slučaj klasične kristalooptike koja ne vodi računa o prostornoj disperziji.Kako sopstvene učestanosti mediuma ω_m ili recipročno vreme relaksacije sredine padaju u razmatrani interval učestanosti ω ,odnos ω_m/ω je reda jedinice,pa je vremenska disperzija velika.Nasuprot tome talasna dužina u optičkom delu spektra znatno prevazilazi razmere oblasti oko tačke $\vec{r}$ koja daje značajan doprinos integralu iz koga se izračunava D .Ove razmere su kod dielektrika reda konstante rešetke,pa je $a/\lambda\ll 1$ tako da je prostorna disperzija obično mala.No budući da je $\lambda=\frac{\lambda_v}{n}$ gde je $\lambda_v=\frac{2\pi c}{\omega}$ talasna dužina u vakuumu,to kada se približava rezonanci,indeks prelamanja raste,pa λ opada a odnos a/λ raste, pa raste i prostorna disperzija.

Ukoliko nas zanimaju elektromagnetni talasi velike talasne dužine u kristalu, onda se može to pitanje rešiti pomoću jednačina makroskopske elektrodinamike kao što se to obično i radi /32/ . (Štaviše u /32/ str.4o8 pokazano je da Maxwell-ove jednačine važe kao jednačine medju srednjim vrednostima korespondentnih operatora). U neracionalizovanom sistemu je

$$\mathrm{rot}\,\vec{H} = \frac{1}{c}\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c}\vec{j}_{ext} \qquad \mathrm{rot}\,\vec{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$
$$\mathrm{div}\,\vec{D} = 4\pi\rho_{ext} \qquad \mathrm{div}\,\vec{H} = 0 \qquad \text{I.4.5}$$

Polja normalnih elektromagnetnih talasa zadovoljavaju ove jednačine pri odsustvu spoljašnjih naboja i struja, pa se dobiva homogena talasna jednačina

$$\mathrm{rot}\,\mathrm{rot}\,\vec{E} + \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2} = 0 \qquad \text{I.4.6}$$

koja za slučaj ravnih talasa prelazi u

$$\vec{D} = \frac{c^2}{\omega^2}\left\{k^2\vec{E} - \vec{k}(\vec{k}\vec{E})\right\} \qquad \text{I.4.7}$$

gde je $\vec{D} \equiv \vec{D}(\omega,\vec{k})$ $\vec{E} \equiv \vec{E}(\omega,\vec{k})$. Izražavajući sada D pomoću E dobiva se sledeći homogeni sistem

$$\left(\frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon_{ij}(\omega\vec{k}) - k^2\delta_{ij} + k_i k_j\right)E_j(\omega\vec{k}) = 0 \qquad \text{I.4.8}$$

koji ima netrivijalna rešenja samo ako je zadovoljena korespondentna sekularna jednačina. Na taj način dobiva se uslov

$$\left|\frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon_{ij}(\omega\vec{k}) - k^2\delta_{ij} + k_i k_j\right| = 0 \qquad \text{I.4.9}$$

koji predstavlja disperzionu jednačinu jer uspostavlja vezu izmedju ω i $\vec{k}$ tako da su rešenja $\omega_i = \omega_i(\vec{k})$ gde indeks i karakteriše razne normalne talase odnosno polaritone. U slučaju da je $\varepsilon_{ij} = \varepsilon\,\delta_{ij}$ gornji uslov se svodi na $\varepsilon(\omega\vec{k}) = \frac{c^2k^2}{\omega^2}$

No za longitudinalne talase $\vec{E} = \frac{\vec{k}}{k}E$ pa iz I.4.7 sledi da je $\vec{D}$=0 tako da I.4.3 daje $\varepsilon_{ij}(\omega\vec{k})E_j(\omega\vec{k}) = 0$ uz $\vec{E} \neq 0$ pa mora da bude

$$\left|\varepsilon_{ij}(\omega\vec{k})\right| = 0 \qquad \text{I.4.1o}$$

tako da je zakon disperzije za longitudinalne talase I.4.1o a ne I.4.9. Kako I.4.1o odgovara normalnim longitudinalnim talasima,to je I.4.1o disperziona relacija longitudinalnih eksitona /28/ za koje je $\vec{D}=0$ $\vec{E}\neq 0$.Kasnije ćemo govoriti o ostalim vrstama kulonovskih eksitona (o nelongitudinalnim kulonovskim eksitonima) i biće pokazano da pri odsustvu retardirane interakcije električno polje može biti samo longitudinalno uključujući i nulto.

Za normalne talase je div $\vec{D}=0$ odakle sledi $\vec{k}\vec{D}=0$ I.4.11 pa je iz I.4.3 moguće eliminisati longitudinalnu komponentu jačine električnog polja.U tom cilju stavimo

$$\vec{E}(\omega,\vec{k}) = \vec{E}^{\perp}(\omega,\vec{k}) + \vec{E}^{\parallel}(\omega,\vec{k}) \qquad \text{I.4.12}$$

koja se može napisati u obliku $E_j = E_j^{\perp} + s_j E^{\parallel}$ gde je $s_j = \frac{k_j}{k}$ pa I.4.11 glasi $D_i s_i = 0$ (uz konvenciju sabiranja) te uz I.4.3 sledi $s_i \varepsilon_{ij} E_j = 0$ odnosno $s_i \varepsilon_{ij} (E_j^{\perp} + s_j E^{\parallel}) = 0$ odakle je

$$\vec{E}^{\parallel} = - \frac{s_i \varepsilon_{ij} E_j^{\perp}}{s_t \varepsilon_{t\ell} s_\ell} \vec{s} \qquad \text{I.4.13}$$

pa I.4.3 daje

$$D_i = \varepsilon_{ij}^{\perp} E_j^{\perp} \qquad \text{I.4.14}$$

gde je stavljeno

$$\varepsilon_{ij}^{\perp} = \varepsilon_{ij} - \frac{\varepsilon_{it} s_t s_m \varepsilon_{mj}}{s_t \varepsilon_{t\ell} s_\ell} \qquad \text{I.4.15}$$

odakle sledi

$$s_i \varepsilon_{ij}^{\perp} = \varepsilon_{ij}^{\perp} s_j = 0 \qquad \text{I.4.16}$$

pa se tenzor $\varepsilon_{ij}^{\perp}$ može smatrati dvodimenzionalnim tenzorom u ravni upravnoj na vektor $\vec{s}$ .Na taj način je I.4.14 ekvivalentna sa I.4.3 za normalne talase (div$\vec{D}=0$).

Pogodno je uvesti vektor polarizacije $\vec{P}$ relacijom

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi \vec{P} \qquad \text{I.4.17}$$

U vakuumu je $\vec{D}=\vec{E}$ a u opštem slučaju $\vec{D}$ je zbir vektora $\vec{E}$ i $4\vec{P}$ pa je jasno da jezgro integralne jednačine I.4.1 sadrži član tipa delta funkcije.Stoga se I.4.1 često piše u obliku

$$D_i(\vec{r},t) = E_i(\vec{r},t) + 4\pi \int_{-\infty}^{t} dt' \int d^3r' \chi_{ij}(t-t', \vec{r}-\vec{r}') E_j(\vec{r}',t') \qquad \text{I.4.18}$$

Sada za razliku od jezgra ε_{ij} sa delta singularitetom,jezgro

χ_{ij} koje predstavlja tenzor susceptibilnosti nema nikakvih singulariteta u homogenoj sredini.

Ako je $\varepsilon_{ij}(\omega,\vec{k})$ poznato (što se u fenomenološkim teorijama uvek i pretpostavlja) onda disperziona relacija tipa I.4.9 definiše u stvari dozvoljene učestanosti; tako je npr. $\omega_i(\vec{k})$ učestanost i-tog normalnog talasa. Na taj način ε_{ij} definiše učestanosti normalnih talasa i u opštem slučaju kada se vodi računa i o efektu retardiranja tj. definiše polaritonske učestanosti. Da bismo našli vezu izmedju tenzora dielektrične permeabilnosti i kulonovskih eksitona, treba izostaviti efekat retardiranja te u Maxwell-ovim jednačinama treba staviti ne samo $j_{ext}=\rho_{ext}=0$ (normalni talasi), već i anulirati sve izvode po vremenu jer upravo ti članovi nestaju kad $c\to\infty$. Na taj način Maxwell-ove jednačine daju $\mathrm{rot}\vec{E}=0$ $\mathrm{div}\vec{D}=0$ što za ravne talase ima za posledicu $\vec{s}\times\vec{E}=0$ $\vec{s}\vec{D}=0$ odakle se vidi da pri odsustvu retardirane interakcije električno polje može biti samo longitudinalno uključujući i nulto.

Prema definiciji koju je dao još Frenkel u /5/ eksitoni su elementarne eksitacije u kristalu kod kojih je uzeta u obzir samo kulonovska interakcija medju naelektrisanjima koja se nalaze u molekulima. Prema kvantnoj teoriji zračenja /32/ samo kulonovske interakcije medju naelektrisanjima biće uzete u obzir ako se iz celokupne interakcije koja se vrši pomoću elektromagnetnog polja izostavi transferzalna komponenta električnog polja, pa su eksitonska stanja sa talasnim vektorom $\vec{k}$ ona elementarna pobudjenja kod kojih nema transferzalne komponente električnog polja sa tim talasnim vektorom tj. eksitonska stanja su karakterisana uslovom $\vec{E}^{\perp}=0$ te preostaje samo longitudinalno električno polje.

Ako je dakle $\vec{E}\neq 0$ onda je $\vec{E}=\vec{s}E$ pa uz I.4.3 i $\vec{s}\vec{D}=0$ sledi $s_i s_j \varepsilon_{ij}(\omega\vec{k})E=0$ što za $E\neq 0$ daje disperzionu relaciju

$$s_i s_j \varepsilon_{ij}(\omega\vec{k})=0 \qquad \text{I.4.19}$$

Ova jednačina odredjuje učestanosti (i energije $\hbar\omega$) kulonovskih eksitona sa $E\neq 0$ kao funkciju od $\vec{k}$ a pri $\vec{k}\to 0$ kao funkciju od $\vec{s}$.

Ako je pak $E=0$ onda treba koristiti relaciju $E_i=\varepsilon_{ij}^{-1}(\omega,\vec{k})D_j$ gde figuriše recipročni tenzor tenzora kompleksne dielektrične permeabilnosti. Ako se uprkos uslovu $E=0$ pretpostavi da je $D_j\neq 0$ onda homogeni sistem $\varepsilon_{ij}^{-1}D_j=0$ ima netrivijalna rešenja ($D\neq 0$) samo ako je

$$\left|\varepsilon_{ij}^{-1}(\omega\vec{k})\right|=0 \qquad \text{I.4.2o}$$

koja predstavlja disperzionu relaciju kulonovskih eksitona za $\vec{D}\neq 0$ i $\vec{E}=0$. No od svih korenova $\omega_\rho(\vec{k})$ jednačine I.4.2o treba zadržati samo one koji simultano zadovoljavaju i uslov $s_i D_i(\omega\vec{k})=0$ budući da je $\mathrm{div}\vec{D}=0$ jedna od jednačina polja.

Imajući u vidu da je $\vec{k}\vec{E}=kE''$, I.4.7 se može napisati u obliku $\vec{D}=\frac{k^2c^2}{\omega^2}(\vec{E}-\vec{E}'')$ tj.

$$\vec{D}=\frac{k^2c^2}{\omega^2}\vec{E}^{\perp} \qquad \text{I.4.21}$$

pa uz I.4.14 $\varepsilon_{ij}^{\perp}E_j^{\perp}=\frac{k^2c^2}{\omega^2}\delta_{ij}E_j^{\perp}$ i otuda homogeni sistem $\left(\frac{c^2k^2}{\omega^2}\delta_{ij}-\varepsilon_{ij}^{\perp}\right)E_j^{\perp}=0$ koji ima netrivijalna rešenja za

$$\left|\frac{c^2k^2}{\omega^2}\delta_{ij}-\varepsilon_{ij}^{\perp}(\omega\vec{k})\right|=0 \qquad \text{I.4.22}$$

koja predstavlja disperzionu relaciju za polaritone budući da oni nastaju interakcijom eksitona sa samo-transferzalnim fotonima.

Posmatrajmó sada tenzor dielektrične permeabilnosti sa gledišta mikroteorije. Dok se u fenmenološkim prilazima ovaj tenzor smatra kao poznat, mikroteorija je u stanju da ga izračuna. Ovde ćemo izložiti metod koji koristi Green-ovu funkciju elektromagnetnog polja.

Polazeći od jednačina I.4.5, za slučaj kada postoji spoljašnja struja, a nema spoljašnjih naboja, dobiva se, na način analogan onome kojim je dobivena homogena jednačina I.4.8 sledeća relacija

$$\left(k^2\delta_{ij} - k_i k_j - \frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon_{ij}(\omega\vec{k})\right)E_j(\omega\vec{k}) = i\,\frac{4\pi}{c^2}\,\omega j_{i\,ext}(\omega\vec{k}) \qquad \text{I.4.23}$$

koja se može napisati u obliku

$$E_i(\omega\vec{k}) = i\,\frac{4\pi}{c^2}\,\omega\,\Delta^{-1}_{iz}(\omega\vec{k})\,j_{z\,ext}(\omega\vec{k}) \qquad \text{I.4.24}$$

gde je $\Delta_{ij}(\omega\vec{k}) = k^2\delta_{ij} - k_i k_j - \frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon_{ij}(\omega\vec{k})$ I.4.25

Iz Maxwell-ovih jednačina za nemagnetnu sredinu se dobiva $\vec{E} + \frac{\dot{\vec{A}}}{c} = -\mathrm{grad}\,\phi$ što se svodi na

$$\vec{E}^{ext}(\vec{r},t) = -\frac{1}{c}\,\frac{\partial\vec{A}^{ext}(\vec{r},t)}{\partial t} \qquad \text{I.4.26}$$

ako se koristi baždarenje koje anulira skalarni potencijal kao što se to često radi mada tako dobiveni izrazi nisu Lorentz invarijantni. Tako je npr. u /33/ str. 336 pri razmatranju interakcije izmedju struje i polja $-\int A_r j_r\, dr$ u mesto invarijantnog izraza - skalarnog proizvoda dvaju četrvektora, posmatran samo običan skalarni proizvod dvaju trodimenzionalnih vektora. No mi ćemo posebnim postupkom naknadno u toku samog izvodjenja izraziti rezultate u invarijantnoj formi.

Sada uz I.4.25 sledi da je vektorski potencijal koga uzrokuju spoljašnje struje dat izrazom:

$$A_i^{ext}(\omega\vec{k}) = \frac{4\pi}{c}\,\Delta^{-1}_{iz}(\omega\vec{k})\,j_{z\,ext}(\omega\vec{k}) \qquad \text{I.4.27}$$

S druge strane iz mikroteorije sledi da je taj isti potencijal /32/ str. 408 jednak srednjoj vrednosti operatora:

$$A_i^{ext}(\vec{r},t) = e^{\frac{i}{\hbar}(H_0+H_{ext})t}\,A_i(\vec{r})\,e^{-\frac{i}{\hbar}(H_0+H_{ext})t} \qquad \text{I.4.28}$$

gde je H_0 ukupni hamiltonian sistema koji sadrži i polje zračenja pri odsustvu spoljašnjih struja i naboja. Očigledno je da $A(\vec{r})$ predstavlja vektor potencijal u Schrödinger-ovoj,a $A^{ext}(\vec{r},t)$ u Heisenberg-ovoj reprezentaciji.Smatrajući da je za $t\to-\infty$, $j_{ext}=0$ možemo kao što se to dokazuje u /33/ str.331 i str.72 napisati sledeću operatorsku jednačinu

$$e^{-i\frac{t}{\hbar}(H_0+H_{ext})}=e^{-i\frac{t}{\hbar}H_0}S_{ext}(t) \qquad \text{I.4.29}$$

gde je

$$S_{ext}(t)=T\,e^{-\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{t}H_{ext}(t)\,dt} \qquad \text{I.4.3o}$$

T predstavlja Dysonov operator hronološkog proizvoda,a u integrandu eksponenta figuriše hamiltonian u interakcionoj reprezentaciji pri čemu je $H=H_0+H_{ext}$ I.4.31

tako da je $\overset{H}{H}=\overset{S}{H}$ $\overset{I}{H_0}=\overset{S}{H_0}$ I.4.32

gde H, S, I označavaju respektivno Heisenberg-ovu,Schrödinger-ovu i interakcionu reprezentaciju.Imajući u vidu unitarnost operatora S može se napisati za srednju vrednost Heisenberg-ovog operatora vektor potencijala u prisustvu spoljašnjih struja izraz

$$\langle \vec{A}^{ext}(\vec{r},t)\rangle=\langle S_{ext}^{-1}(t)\,\vec{A}(\vec{r},t)\,S_{ext}(t)\rangle \qquad \text{I.4.33}$$

gde na desnoj strani figuriše operator vektor potencijala u interakcionoj reprezentaciji u odsustvu spoljašnjih naboja i struja,a radi se o usrednjavanju po statističkom Gibbs-ovom ansamblu budući da su motrive veličine (observable) u statističkoj fizici srednje statističke vrednosti ili srednje po ansamblu.Ako u ovom poslednjem izrazu zadržimo samo članove linearne po j_{ext} to kako j_{ext} komutira sa $\vec{A}$ jer nije kvantizirano dobiva se

$$A_s^{ext}(\vec{r},t)=\langle \overset{H}{A}{}_s^{ext}(\vec{r},t)\rangle=-\frac{i}{\hbar c}\int_{-\infty}^{t}dt'\int d^3r'\,j_t^{ext}(\vec{r}',t')\langle\left[\overset{I}{A}_t(\vec{r}'t'),\overset{I}{A}_s(\vec{r},t)\right]\rangle \qquad \text{I.4.34}$$

Za homogen medium koji je dospeo u stacionarno stanje funkcija $\widetilde{G}_{st}(\vec{r}-\vec{r}',t-t')\equiv-\frac{i}{\hbar}\langle[A_s(\vec{r}t),A_t(\vec{r}'t')]\rangle$

zavisi samo od razlika $\vec{r}-\vec{r}'=\vec{R}$ i $t-t'=\tau$ pa prelazeći na Fourier likove imamo $A_m^{ext}(\omega\vec{k})=-\frac{1}{c}\,G_{mn}(\omega\vec{k})\,j_n^{ext}(\omega\vec{k})$ I.4.35

gde je
$$G_{mn}(\omega\vec{k})=\int_0^{\infty}d\tau\int d^3\vec{R}\,e^{-i(\vec{k}\vec{R}-\omega t)}\tilde{G}_{mn}(\vec{R}\tau)=\int_{-\infty}^{\infty}d\tau\int d^3\vec{R}\,e^{-i(\vec{k}\vec{R}-\omega\tau)}G_{mn}(\vec{R}\tau) \qquad \text{I.4.36}$$
gde je $G_{mn}(\vec{R}\tau)\equiv\tilde{G}_{mn}(\vec{R}\tau)\theta(\tau)$ a $\theta(\tau)$ je step funkcija. Na taj način je $G_{mn}(\omega\vec{k})$ Fourier lik retardirane Green-ove f. elektromagnetnog polja koja je definisana izrazom
$$G_{mn}(\vec{r}-\vec{r}',t-t')=-\frac{i}{\hbar}\langle[A_m(\vec{r},t),A_n(\vec{r}'t')]\rangle\theta(t-t') \qquad \text{I.4.37}$$
gde figuriše srednja vrednost komutatora pri čemu se vrši usrednjavanje po Gibbs-ovom ansamblu pa je
$\langle\sigma\rangle=Sp\left(e^{\frac{F-H_0}{kT}}\sigma\right)$ gde je F slobodna energija sistema.

Izraz za Green-ovu funkciju I.4.37 nije gradijentno invarijantan (pošli smo od baždarenja koje anulira skalarni potencijal). Da bismo rezultate izrazili u gradijentno invarijantnom vidu, diferenciraćemo I.4.37 najpre po t, a zatim po t'. Iz kvantne elektrodinamike je poznato da je
$[A_m(\vec{r},t),A_n(\vec{r}'t')]=0$ za t=t' kao i da je
$\frac{d\theta(t-t')}{dt}=\delta(t-t')$ pa je uz relaciju analognu sa I.4.26
$$-\frac{1}{c}\,\frac{\partial G_{mn}(\vec{r}-\vec{r}',t-t')}{\partial t}=-\frac{i}{\hbar}\langle[E_m(\vec{r},t),A_n(\vec{r}',t')]\rangle\theta(t-t')$$
i dalje
$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 G_{mn}(\vec{r}-\vec{r}',t-t')}{\partial t'\partial t}=-\frac{i}{c\hbar}\langle[E_m(\vec{r},t),A_n(\vec{r}',t)]\rangle\delta(t-t')-\frac{i}{\hbar}\langle[E_m(\vec{r},t),E_n(\vec{r}',t')]\rangle\theta(t-t') \qquad \text{I.4.38}$$
Koristeći opet relaciju analognu sa I.4.26 kao i komutacionu relaciju $\left[\frac{\partial A_m(\vec{r},t)}{\partial t},A_n(\vec{r}',t)\right]=-4\pi i\hbar c^2\delta_{mn}\delta(\vec{r}-\vec{r}')$ I.4.39

(videti npr. /32/ str.100) i prelazeći na Fourier likove može se I.4.38 napisati u obliku
$$\frac{\omega^2}{c^2}G_{mn}(\omega\vec{k})=D_{mn}(\omega\vec{k}) \qquad \text{I.4.40}$$
gde je $D_{mn}(\omega\vec{k})$ Fourier lik retardirane Green-ove funkcije:
$$D_{mn}(\vec{r}-\vec{r}',t-t')=$$
$$=-\frac{i}{\hbar}\langle[E_m(\vec{r}t),E_n(\vec{r}'t')]\rangle\theta(t-t')+4\pi\delta_{mn}\delta(\vec{r}-\vec{r}')\delta(t-t') \qquad \text{I.4.41}$$

koja je očigledno gradijentno invarijantna jer je izražena komponentama jačine polja, a ne potencijalima. Dakle, pošlo se od funkcije G koja je bila izražena potencijalima na gradijentno neinvarijantan način i posle dvostrukog diferenciranja (vidi I.4.4o) dobijena je gradijentno invarijantna retardirana Green-ova funkcija elektromagnetnog polja.

Iz I.4.35 i I.4.27 sledi

$$\Delta_{mn}(\omega\vec{k}) = -4\pi G^{-1}_{mn}(\omega\vec{k}) \qquad \text{I.4.42}$$

budući da se spoljašnja struja može birati po volji, pa se uz I.4.25 nalazi da je

$$\varepsilon_{ij}(\omega\vec{k}) = \frac{c^2k^2}{\omega^2}\eta_{ij} + \frac{4\pi c^2}{\omega^2}G^{-1}_{ij}(\omega\vec{k}) \qquad \text{I.4.43}$$

gde je
$$\eta_{ij} = \delta_{ij} - \frac{k_ik_j}{k^2} = \delta_{ij} - s_is_j \qquad \text{I.4.44}$$

Pomoću I.4.4o se sada može I.4.43 napisati u obliku

$$\varepsilon_{ij}(\omega\vec{k}) = \frac{c^2k^2}{\omega^2}\eta_{ij} + 4\pi D^{-1}_{ij}(\omega\vec{k}) \qquad \text{I.4.45}$$

Tako je u /34/ problem odredjivanja kompleksne dielektrične permeabilnosti sveden na izračunavanje retardirane Green-ove funkcije elektromagnetnog polja.

Za izračunavanje Green-ove funkcije D odnosno trase

$$Tr\left\{e^{\frac{F-H_0}{\theta}}\left[E_i(\vec{r},t), E_j(\vec{r}',t')\right]\right\} \qquad \text{I.4.46}$$

koristićemo sopstvene funkcije kristala uz uračunavanje retardirane interakcije tj. koristićemo kompletan sistem polaritonskih funkcija smatrajući da nam je on sa dovoljnom tačnošću poznat. (O njemu kao i o korespondentnim sopstvenim vrednostima je bilo reči u paragrafu 3 gde je razmatran slučaj kada se nelinearni procesi mogu zanemariti).

U protivnom, ako bismo bili prinudjeni da se koristimo sistemom funkcija u obliku proizvoda $\Psi_n \phi$ gde su Ψ_n sopstvene funkcije kristala tj. operatora H_{ex} koji sadrži trenutnu kulonovsku interakciju i odgovara eksitonskom podsistemu, a ϕ

funkcije stanja fotonskog polja pri čemu je totalni hamiltonian $H = H_{eks} + H_{\phi} + H_{int}$ tada Ψ_n odgovaraju kulonovskim eksitonima, a ϕ predstavljaju sopstvene funkcije operatora H_{ϕ} transferzalnog polja onda bi koristeći funkcije $\Psi_n \phi$ trasa sadržala beskonačan broj članova koji bi predstavljali članove razvoja po konstanti eksitonsko-fotonske interakcije. Pri tome nije moguće zadržati se samo na nekoliko prvih članova razvoja ukoliko dobiveni rezultati treba da važe i za oblast rezonance jer njoj eksitonsko-fotonska interakcija daje bitan doprinos. To je kao što je rečeno u paragrafu 3 i bio glavni nedostatak ranijih prilaza koji nisu koristili realna pobudjenja u kristalima - polaritone te su vodili na divergencije u oblasti rezonance.

U narednim izvodjenjima apstrahovaćemo disipativne procese koji kao što je poznato vode na prigušenje normalnih talasa u mediumu. U stvari idealni sistemi bez prigušenja ne postoje i štaviše kod njih je nemoguće govoriti o čisto prinudnim oscilacijama jer bi bilo nemoguće prigušiti sopstvene oscilacije. No ovaj uprošćeni prilaz ne onemogućuje da se naknadno uvede u račun i malo prigušenje na taj način što se u imeniocima dobivenih rezonantnih izraza realna veličina ω zamenjuje kompleksnom $\omega + i\delta$ s tim da bude $|\delta| \ll \omega$. Upravo uvodjenjem jednog ovakvog malog realnog prigušenja upotpunićemo i definiciji jedne Green-ove funkcije koja figuriše u narednom računu i time propisati način obilaženja polova.

Operator energije realnih eksitacija u kristalu izveden je u paragrafu 3 i njegov kvadratni deo glasi (energija osnovnog stanja nas ovde ne zanima)

$$H_0 = \sum_{\rho \vec{k}} E_\rho(\vec{k}) \xi_\rho^+(\vec{k}) \xi_\rho(\vec{k}) \qquad \text{I.4.47}$$

gde su polaritonske energije $E_\rho(\vec{k})$ date izrazom I.3.14. S druge strane iz I.3.6 i I.3.11 nalazi se

$$\vec{A}(\vec{r})=\sum_{\vec{k}jp}\sqrt{\frac{2\pi\hbar c}{Vk}}\,\vec{l}_{\vec{k}j}\left(u_{\vec{k}j}(p)+v_{\vec{k}j}(p)\right)\xi_p(\vec{k})\,e^{i\vec{k}\vec{r}}+c.c. \qquad \text{I.4.48}$$

Dalje iz Maxwell-ovih jednačina za nemagnetnu sredinu je $rot\left(\vec{E}+\frac{1}{c}\dot{\vec{A}}\right)=0$ no iz $\vec{k}\times\vec{E}^{\parallel}=0$ sledi $rot\vec{E}^{\parallel}=0$ i na taj način $rot\left(\vec{E}^{\perp}+\frac{1}{c}\dot{\vec{A}}\right)=0$ .S druge strane iz $\vec{k}\vec{E}^{\perp}=0$ sledi $div\vec{E}^{\perp}=0$ što uz Coulomb-ovu kalibraciju $div\vec{A}=0$ daje $div\left(\vec{E}^{\perp}+\frac{1}{c}\dot{\vec{A}}\right)=0$ i na taj način $\vec{E}^{\perp}+\frac{1}{c}\dot{\vec{A}}=\vec{C}$ pa se može napisati

$$\vec{E}^{\perp}=-\frac{1}{c}\frac{\partial\vec{A}}{\partial t}=-\frac{i}{\hbar c}\left[H_0,\vec{A}\right] \qquad \text{I.4.49}$$

što uz I.4.48 i I.4.47 uz komutacione relacije za operatore ξ daje

$$\vec{E}^{\perp}(\vec{r})=i\sum_{\vec{k}jp}\sqrt{\frac{2\pi}{V\hbar ck}}\,E_p(\vec{k})\vec{l}_{\vec{k}j}\left(u_{\vec{k}j}(p)+v_{\vec{k}j}(p)\right)\xi_p(\vec{k})\,e^{i\vec{k}\vec{r}}+c.c. \qquad \text{I.4.50}$$

dalje je $\vec{D}=\vec{E}^{\parallel}+\vec{E}^{\perp}+4\pi\left(\vec{P}^{\parallel}+\vec{P}^{\perp}\right)$ odakle sledi da je

$$\vec{E}^{\parallel}+4\pi\vec{P}^{\parallel}=0 \qquad \text{I.4.51}$$

budući da je $div\vec{D}=0$ tj. $\vec{k}\vec{D}=0$ odakle je $\vec{D}=\vec{D}^{\perp}$.

Ako je koncentracija eksitona mala onda se može u dvonivoskoj šemi operator $\vec{P}$ predstaviti na sledeći način

$$\vec{P}(\vec{r})=\sum_{\vec{k}}\vec{d}_{\vec{k}}^{\,of}B_{\vec{k}}\,e^{i\vec{k}\vec{r}}+c.c. \qquad \text{I.4.52}$$

gde je $\vec{d}_{\vec{k}}^{\,of}=\langle f\vec{k}|\vec{d}|0\rangle$ matrični element prelaza iz osnovnog u pobudjeno stanje sa kulonovskim eksitonom karakterisanim vektorom $\vec{k}$ i stanjem f .Na taj način uz I.4.51 i I.4.52

$$\vec{E}^{\parallel}(\vec{r})=-4\pi\sum_{\vec{k}}\frac{\vec{k}}{k^2}\left(\vec{k}\vec{d}_{\vec{k}}^{\,of}\right)B_{\vec{k}}\,e^{i\vec{k}\vec{r}}+c.c. \qquad \text{I.4.53}$$

što uz I.3.11 vodi na

$$\vec{E}^{\parallel}(\vec{r})=-4\pi\sum_{\vec{k}p}\frac{\vec{k}}{k^2}\left(\vec{k}\vec{d}_{\vec{k}}^{\,of}\right)\left(u_{\vec{k}0}(p)+v_{\vec{k}0}(p)\right)\xi_p(\vec{k})\,e^{i\vec{k}\vec{r}}+c.c. \qquad \text{I.4.54}$$

što uz I.4.5o daje

$$\vec{E}(\vec{r})=\sum_{\vec{k}p}\vec{S}_p(k)\,\xi_p(\vec{k})\,e^{i\vec{k}\vec{r}}+c.c. \qquad \text{I.4.55}$$

gde je $\vec{S}_p(\vec{k})=$ I.4.56

$$=-4\pi\frac{\vec{k}}{k^2}\left(\vec{k}\vec{d}_{\vec{k}}^{\,of}\right)\left(u_{\vec{k}0}(p)+v_{\vec{k}0}(p)\right)+i\sum_j\sqrt{\frac{2\pi}{V\hbar ck}}\,E_p(\vec{k})\vec{l}_{\vec{k}j}\left(u_{\vec{k}j}(p)+v_{\vec{k}j}(p)\right)$$

gde su $E_\rho(\vec{k})$ energije polaritonskih grana.

Operatori jačine električnog polja u Schrödinger-ovoj i Heisenberg-ovoj reprezentaciji u slučaju kada nema spoljašnjih naboja i struja vezani su relacijom

$$\vec{E}(\vec{r},t) = e^{\frac{i}{\hbar}H_0 t}\,\vec{E}(\vec{r})\,e^{-\frac{i}{\hbar}H_0 t} \qquad \text{I.4.57}$$

gde je H_0 dato sa I.4.47 a $E(\vec{r})$ sa I.4.55. U slučaju kada postoje spoljašnje struje relacija I.4.57 daje jačinu električnog polja u interakcionoj reprezentaciji. U slučaju kada treba izračunavati nelinearne efekte, potrebno je umesto I.4.57 koristiti relaciju koja daje operator jačine električnog polja u Heisenberg-ovoj reprezentaciji u prisustvu spoljašnjih struja.

Sada koristimo relaciju

$$e^{\frac{i}{\hbar}H_0 t}\,\xi_\rho(\vec{k})\,e^{-\frac{i}{\hbar}H_0 t} = e^{-\frac{i}{\hbar}E_\rho(\vec{k})t}\,\xi_\rho(\vec{k}) \qquad \text{I.4.58}$$

Ona se dokazuje tako što se uporede matrični elementi na levoj i desnoj strani koji su različiti od nule /33/ str. 143. Tako se nalazi da je

$$\vec{E}(\vec{r},t) = \sum_{\rho\vec{k}} \vec{S}_\rho(\vec{k})\,\xi_\rho(\vec{k})\,e^{i(\vec{k}\vec{r}-\omega_{\vec{k}\rho}t)} \qquad \text{I.4.59}$$

gde je

$$\omega_{\vec{k}\rho} = \hbar^{-1}E_\rho(\vec{k}) \qquad \text{I.4.6o}$$

učestanost polaritona $(\vec{k},\rho)$.

Uzimajući još u obzir da je zapremina osnovnog elementa cikličnosti $V=Na^3$, da postoji reprezentacija delta funkcije u obliku $\delta(\vec{k}-\vec{k}') = \frac{1}{(2\pi)^3}\int d^3R\, e^{i\vec{R}(\vec{k}-\vec{k}')}$, relacija $\sum_{\vec{k}} \rightarrow \frac{Na^3}{(2\pi)^3}\int d^3k$, komutacione relacije za operatore ξ kao i obrazac $[E_m,E_n] \equiv [(F_m+F_m^{cc}),(F_n+F_n^{cc})] = [F_m,F_n^{cc}] - [F_m,F_n^{cc}]^+$ koji se lako dokazuje uzimajući u obzir da se komponente polja E_m mogu predstaviti pomoću $F_m + F_m^{cc}$ pri čemu je $F_m \sim \xi$ dobiva se najpre za I.4.41 izraz

$$D_{mn}(\vec{R},\tau) = -\frac{i}{\hbar}\sum_{\rho k}\left(S_{\rho,m}(\vec{k})S^*_{\rho,n}(\vec{k})e^{i(\vec{k}\vec{R}-\omega_{\vec{k}\rho}\tau)} - c.c.\right)\Theta(\tau) + $$
$$+ 4\pi\delta_{mn}\,\delta(\vec{R})\delta(\tau)$$
I.4.61

a zatim se uz $D_{mn}(\omega\vec{k}) = \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \int d^3R\, e^{-i(\vec{k}\vec{R}-\omega\tau)} D_{mn}(\vec{R},\tau)$ I.4.62

i uz realističku predpostavku, o kojoj je već bilo reči, da svaki realni sistem ipak ima bar neko malo prigušenje te da neodredjene izraze tipa $\int_0^{\infty} e^{i\omega\tau} d\tau$ treba interpretirati u smislu $\lim_{\delta\to 0^+}\int_0^{\infty} e^{i(\omega+i\delta)\tau} d\tau = i\lim_{\delta\to 0^+}\frac{1}{\omega+i\delta}$ čime je definisan način obilaska polova odnosno čime je tek definisana Green-ova funkcija u tački $\tau = 0$ *, nalazi za Fourier lik retardirane Green-ove funkcije elektromagnetnog polja izraz

$$D_{mn}(\omega,\vec{k}) = \frac{V}{\hbar}\sum_{\rho}\left(\frac{S_{\rho,m}(\vec{k})S^*_{\rho,n}(\vec{k})}{\omega-\omega_{\vec{k}\rho}+i\delta} - \frac{S^*_{\rho,m}(-\vec{k})S_{\rho,n}(-\vec{k})}{\omega+\omega_{\vec{k}\rho}+i\delta}\right) + 4\pi\delta_{mn}$$
I.4.63

Relacija I.4.63 se bitno uprošćava u slučaju kada se radi o izotropnoj sredini sa centrom inverzije tada su $\vec{S}_{\rho}(\vec{k})$ realne funkcije koje ne zavise od smera talasnog vektora $\vec{k}$ pa je

$$D_{mn}(\omega,\vec{k}) = \frac{2V}{\hbar}\sum_{\rho}\frac{S_{\rho m}(\vec{k})S_{\rho n}(\vec{k})}{\omega^2-\omega^2_{\rho}(\vec{k})}\,\omega_{\rho}(\vec{k}) + 4\pi\delta_{mn}$$ I.4.64

Na taj način uz I.4.63 (odnosno I.4.64), I.4.6o, I.3.14, I.4.56 relacija I.4.45 odredjuje tenzor $\varepsilon_{ij}(\omega\,\vec{k})$ pa je time pokazano kako mikroteorija omogućava da se izračuna tenzor dielektrične permeabilnosti.

Gornja izvodjenja su imala za cilj da ilustruju način na koji su problem izračunavanja dielektrične permeabilnosti tretirali Agranovič, Davidov i drugi poznati autori. Treba ovde

---

* $\int_0^{\infty} e^{i(\omega+i\delta)\tau} d\tau \Big|_{\delta>0} = \frac{e^{i(\omega+i\delta)\tau}}{i(\omega+i\delta)}\Big|_0^{\infty} = F(\tau)\Big|_0^{\infty} = -F(0) = i\,\frac{1}{\omega+i\delta}$

sada napomenuti da su u tim izračunavanjima korišćene ne sasvim korektne transformacione funkcije koje vezuju eksitonske fotonske i polaritonske operatore u smislu što su jednostavno bili zanemarivani efekti neodržanja kvazi čestica,a upravo korektnom tretiranju problema nekonzervacije kvazi čestica i redukovanju hamiltoniana sistema koji ne održava broj tih čestica na hamiltonian koji broj kvazi čestica održava,posvećen je dobrim delom i ovaj rad,pa će ova pitanja biti predmet detaljnog razmatranja u narednim glavama.

5. Nelinearna optika

Mada podela optičkih pojava predložena u /35/ nije jedina koja bi se mogla zasnovano braniti,ipak navešćemo je iz praktičnih razloga jer predstavlja dobar primer jedne od mogućih razumnih podela.Ona izgleda ovako:

- čista linearna optika
- čista nelinearna optika
- parametarska optika koja tretira i sve nesvetlosne interakcije kao interakcije sa i medju nesvetlosnim eksitacijama, fonone,magnone itd.

U ovom paragrafu biće poglavito reči o čisto nelinearnoj optici.

Posle uvodjenja optičkih kvantnih generatora - lasera u fiziku uočene su nove pojave koje nisu mogle biti zapažene pri radu sa poljima običnih svetlosnih izvora i tako je počela naglo da se razvija nova oblast fizike - nelinearna optika.Sam naziv nelinearna optika potiče otuda,što sve ove novouočene pojave na nelinearan način zavise od intenzivnosti zračenja.

Dakle,pri prolasku svetlosnih talasa kroz kondenzovanu sredinu kao što su kristali ili tečnosti mogu nastati veoma različiti efekti koje karakteriše nelinearnost.Svi se oni mogu podeliti na dve osnovne grupe: u prvu grupu bi spadali efekti koji nastaju interakcijom medju samim svetlosnim talasima tj. fotonsko-fotonska interakcija koja generiše u oblasti prozračnosti mediuma drugi,treći i više harmonike ili pak ako sredina ima apsorpcione učestanosti,vodi na dvo- i multifotonsku apsorpciju,zatim rasejanje fotona na fotonima (kombinaciono rasejanje), pomeranje (shift) eksitonskih nivoa itd.Svi ovi efekti bili su već dugo poznati u oblasti radio- i mikrotalasnom domenu učestanosti budući da je u tim oblastima bilo moguće još od ranije ostvariti flukseve velike snage,no izučavanje ovih efekata u optičkoj oblasti je mlada disciplina i nadovezuje se na rezultate eksperimenata sa laserima.

U drugu grupu spadaju tzv. parametarski efekti /36/ za čije nastajanje nije neophodno koristiti izuzetno jake izvore svetlosti,tako da su oni bili poznati već od ranije,dve do tri decenije,no u polju jakih izvora i ovi od ranije poznati efekti dobijaju kvalitativno nove crte koje su značajne za istraživanje.U ovu grupu spada rasejanje svetlosti na fononima i kristalnim defektima,interakcija foton-polaron zatim kod magnetnih sredina interakcija foton-magnon.Ovde svetlosni talas uzrokuje pobudjenje sredine kao što su vibracije,izmenu spinskih kvantnih stanja i dr.,a ova pobudjenja onda uzrokuju apsorpciju ili rasejanje upadnih fotona.

Na ovom mestu je neophodno ukazati ~~na~~ neke sada već istorijske eksperimente koji su pobudili interesovanje za nelinearnu optiku.Bez namere da se pruži jedan sistematičan,a još manje celovit uvid u ove radove, što bi bilo i nemoguće obzirom da se u ovoj oblasti gotovo sa svakim danom javljaju i novi podaci,navešćemo samo nekoliko ključnih medju prvim eksperimentima.

Početak razvitka savremene nelinearne optike može se vezati za opite koje je Franken /37/ sa saradnicima izveo 1961 god. U tom eksperimentu je zrak od 6934Å iz rubinovog lasera fokusiran na kristal kvarca prečnika oko 1mm. pri čemu je energija laserskog impulsa bila oko 3J a njegovo trajanje 10^{-3}s. Pomoću kvarcnog spektrografa registrovano je na foto ploči neosetljivoj na crvenu svetlost, zračenje koje izlazi iz kvarca. Registrovano je ultraljubičasto zračenje od 3471Å pri čemu je oko 10^{-11} od broja fotona u impulsu prevedeno u ultraljubičasto zračenje što je predstavljalo potvrdu teorijskih pretpostavki o mogućnosti nastajanja drugog harmonika. Tako je nepobitno dokazano da se pri prolazu svetlosnog fluksa velike gustine kroz kristal u oblasti njegove prozračnosti javlja svetlosni talas sa udvojenom učestanošću.

1961. Kaiser i Garret prvi su ustanovili dvofotonsku apsorpciju /38/ osvetljavajući zrakom rubinovog lasera kristal CaF_2 koji je sadržao jone Eu^{2+} pri čemu je kristal fluorescentno zračio na talasnoj dužini od 4250Å koja odgovara prelazu Eu^{2+} iz pobudjenog u osnovno stanje. To je objašnjeno na sledeći način: dva kvanta crvene laserske svetlosti indukuju prelaz Eu^{2+} na pobudjeni nivo, a kroz izvesno vreme jon Eu^{2+} se vraća u osnovno stanje emitujući ultraljubičastu svetlost.

1962. do 1964. potvrdjeni su u /39/, /40/, /41/ i drugim eksperimentalnim radovima Franken-ovi rezultati i ustanovljeno je da se u oblasti prozračnosti kondenzovane sredine mogu javiti sume i razlike participirajućih učestanosti.

1963. su eksperimenti Terhune-a i saradnika /42/ potvrdili pretpostavku o mogućnosti nastajanja trećeg harmonika.

1964. javlja se prvi eksperimentalan dokaz mogućnosti trofotonske apsorpcije. Njega su objavili Sing i Bradley /43/. Osvetljavali su kristal naftalina svetlošću iz rubinovog lasera i dobili su svetlost fluoroscencije od 3000Å pri čemu je intenzitet dobivene svetlosti bio proporcionalan trećem stepenu intenziteta zračenja polazne svetlosti što je teorijski i očekivano kod procesa trofotonske apsorpcije. Efekat transformacije pri gustini upadnog snopa od $2\cdot10^{27}\,cm^{-2}s^{-1}$ bio je oko 10^{-10}. Rezultati ovog eksperimentalnog rada razmatrani su i u /22/ .

Gore spomenuti i drugi značajni eksperimentalni radovi dali su veliki podstrek teorijskom istraživanju u nelinearnoj optici.

I za opisivanje nelinearnih optičkih efekata moguće je koristiti fenomenološki prilaz odnosno Maxwell-ove jednačine. Ukoliko se radi o nemagnetnom mediumu on je i ovde kao i u slučaju linearne optike karakterisan materijalnom jednačinom koja povezuje vektor indukcije $\vec{D}$ sa vektorom jačine električnog polja, no u opštem slučaju veza medju njima nije linearna i može se umesto sa I.4.1 izraziti ralacijom

$$D_i(\vec{r},t)=\int_{-\infty}^{t}dt'\int d^3r'\,\varepsilon_{ij}(\vec{r},\vec{r}',t,t')E_j(\vec{r}',t')+$$
$$+\int_{-\infty}^{t}dt'\int_{-\infty}^{t}dt''\int d^3r'\int d^3r''\,\varepsilon_{ijl}(\vec{r},\vec{r}',\vec{r}'',t,t',t'')E_j(\vec{r}',t')E_l(\vec{r}'',t'')+\ldots \tag{I.5.1}$$

koja u stvari predstavlja razvoj po stepenima jačine električnog polja. Kao i kod linearne optike, u slučaju da se radi o homogenom mediumu koji je doveden u stacionarno stanje, jezgra ε_{ij}, ε_{ijl} itd. integralne relacije I.5.1 zavisiće samo od razlika prostornih odnosno vremenskih koordinata, pa ako u tom slučaju predjemo na Fourier likove uz uobičajene relacije

$$\vec{E}(\vec{r},t)=\int d^3k\int d\omega\,\vec{E}(\vec{k}\omega)\,e^{i(\vec{k}\vec{r}-\omega t)}$$
$$\vec{D}(\vec{r}t)=\int d^3k\int d\omega\,\vec{D}(\vec{k}\omega)\,e^{i(\vec{k}\vec{r}-\omega t)}\,. \tag{I.5.2}$$

onda I.5.1 ima oblik

$$D_i(\vec{k},\omega) = \varepsilon_{ij}(\vec{k},\omega)E_j(\vec{k},\omega) +$$
$$+\int d^3k'd^3k''d\omega'd\omega''\varepsilon_{ijl}(\vec{k},\omega;\vec{k}',\omega';\vec{k}'',\omega'')E_j(\vec{k}',\omega')E_l(\vec{k}'',\omega'')\delta(\vec{k}-\vec{k}'-\vec{k}'')\delta(\omega-\omega'-\omega'')+$$
$$+\ \dots \qquad \text{I.5.3}$$

gde je $\varepsilon_{ij}(\vec{k}\omega)$ tenzor dielektričke permeabilnosti koji opisuje i prostornu disperziju. ε_{ijl} je tenzor nelinearne polarizacije trećeg, a ε_{ijlm} četvrtog reda itd. Za opisivanje linearnih optičkih efekata kao što smo videli u paragrafu 4 dovoljan je tenzor ε_{ij}. Tenzor ε_{ijk} omogućuje da se opišu nelinearni optički efekti trećeg reda odnosno procesi u kojima učestvuju tri fotona kao što su nastajanje drugog harmonika, dvofotonska apsorpcija itd., dok je tenzor ε_{ijkl} odgovoran za efekte četvrtog reda odnosno procese u kojima učestvuju četiri fotona kao što su trofotonska apsorpcija, kombinaciono rasejanje fotona i nastajanje trećeg harmonika. I uopšte, tenzor nelinearne polarizacije n-tog reda opisuje procese u kojima učestvuju n fotona.

Zadatak je mikroteorije da omogući da se u okviru nelinearne optike izračunaju tenzori nelinearne polarizacije koji se sa druge strane mogu eksperimentalno meriti. Kao što je već poznato da bi pri interakciji zračenja sa materijom nelinearni efekti mogli da dodju do izražaja, potrebno je pribeći veoma intenzivnim fluksovima zračenja (ovde i nadalje reč je očito o čisto nelinearnoj optici, a ne o parametarskim efektima).

Istorijski posmatrano (reč je ovde u stvari o vremenskom rasponu koji je nešto duži od zadnje decenije) javljalo se nekoliko varijanata teorije nelinearnih optičkih efekata u kristalima. U teorijskom radu Bloembergen-a i saradnika /3o/ razmatrano je dejstvo monohromatskog elektromagnetnog talasa na kvantni sistem. Odredjivana je perturbirana funkcija stanja, a potom je dipolni moment sistema u perturbiranom stanju izražen kao funkcija jačine električnog polja i predstavljen u obliku razvoja po stepenima jačine električnog polja.Van oblasti rezonance moglo se smatrati da takav razvoj u stvari predstavlja razvoj po malom parametru E/E_0 gde je $E_c \sim 10^7$ V/cm jačina unutar molekularnog polja budući da jačine električnog polja E ni kod lasera ne prevazilazi 10^5 V/cm.No u okolini rezonance osim malog parametra E/E_0 javlja se veliki parametar $\frac{\omega}{\nu}f$ gde je ν širina rezonantne linije a f sila oscilatora.Za ovaj parametar Ovander u /44/ navodi ocenu reda veličine koji iznosi u toj oblasti i do 10^2 pa se ne bi moglo govoriti o konvergenciji razvoja.S druge strane pak kada se taj razvoj koristi u oblastima udaljenim od rezonance i uz Maxwell-ove jednačine pokazuje se u /3o/ da pod dejstvom monohromatskog polja,dipolni moment jedinične zapremine sadrži više harmonike i to zahvaljujući članovima razvoja koji sadrže više stepene jačine električnog polja.Bloembergen u tom radu najpre razmatra gas,a potom umesto spoljašnjeg polja uvodi efektivno polje time što spoljašnje polje multiplicira nekim množiteljem.Takav prilaz ne omogućava da se uzme u obzir jedna od osnovnih osobina kristala - anizotropija.

R.Loudon je u /31/ primenio kvantizaciju polja zračenja a nelinearne optičke efekte dobiva kao posledicu interakcije medju kristalom i zračenjem.U stvari ovu interakciju tretira kao perturbaciju čime se zapravo ograničava na interakcije koje su male u odnosu na glavni deo hamiltoniana,a nelinearne efekte izvodi pomoću teorije perturbacija.Funkcije stanja nulte aproksimacije uzima u obliku proizvoda funkcija stanja transferzalnih fotona i funkcija stanja eksitona - mogućnost koja je već diskutovana i odbačena u paragrafu 4 jer takav izbor funkcija nulte aproksimacije,kako je to već izloženo u paragrafu 4 ne omogućava da se bilo šta zaključi o rezonantnoj oblasti gde štaviše vodi na divergencije. Treba ipak priznati da je taj pristup omogućavao da se razmatra npr. radijaciona širina i drugi efekti van rezonantne oblasti i pri malim silama oscilatora prelaza.

Tako su i Bloembergen i Loudon bili vezani malim silama oscilatora prelaza i oblastima učestanosti udaljenim od rezonance. Tih ograničenja, kako je to već izloženo u paragrafu 3 bilo je moguće osloboditi se tek korišćenjem polaritonskih funkcija stanja kako je to radjeno npr. u /44/, /45/ i drugim radovima gde su ispitivani nelinearni optički efekti na osnovu uopštavanja Agranovičeve teorije iz /3/. Tako se u /44/ nelinearni optički efekti razmatraju bez pozivanja na fenomenološke Maxwell-ove jednačine ili na tenzor ε_{ijl}.

Dalje usavršavanje je došlo sa radom /46/ gde je tenzor nelinearne polarizacije trećeg reda izračunat preko Green-ove funkcije elektromagnetnog polja i gde su dobiveni rezultati koji se slažu sa rezultatima koje su ranije bili dobili drugi autori uz manje korektan prilaz u slučaju kada se indeks prelamanja svih normalnih talasa može smatrati bliskim jedinici. U radu /46/ je uspostavljena veza medju makro i mikro veličinama koje su odgovorne za nelinearne optičke efekte, time što je tenzor nelinearne polarizacije trećeg reda povezan sa koeficientom kubnog anharmonizma koji nije ništa drugo do koeficienat uz kubne članove hamiltoniana sistema po polaritonskim operatorima koji preostaju posle dijagonalizacije kvadratnog dela ukupnog hamiltoniana, te kao takav predstavlja koeficient koji pripada i izračunava se u mikroteoriji za razliku od tenzora nelinearne polarizacije koji je prvobitno bio poznat i pripadao samo makro teoriji.

U /47/ je pokazano da nelinearni efekti trećeg reda u drugoj aproksimaciji teorije perturbacija mogu da utiču na verovatnoću trofotonske apsorpcije tj. na proces četvrtog reda. Prema tome, procese višeg reda ne definišu samo članovi hamiltoniana toga reda u prvoj aproksimaciji teorije perturbacija, već i članovi nižeg reda u višim aproksimacijama teorije perturbacija. Na taj način uopštavanje teorije na slučaj nelinearnih optičkih efekata četvrtog i viših redova nailazi pored ostalih i na gore spomenute teškoće. Medju ostalim teškoćama na koje se nailazi pri ovom uopštavanju je i nebozonski karakter operatora kreacije i anihilacije elementarnih eksitacija koji figurišu u hamiltonianu sistema kristal - polje transferzalnih fotona. Uprkos spomenutim teškoćama, ovom uopštavanju se ipak uspešno prišlo u nekim radovima: /13/ /24/ /47/ /48/ i /49/. Kao i na završetku paragrafa 4 i ovde treba napomenuti da su u ovim radovima bile korišćene transformacione funkcije koje nisu sasvim korektne u smislu što problemu neodržanja kvazi čestica nije bila posvećena pažnja i što taj efekat jednostavno nije bio uzet u razmatranje. Korektno tretiranje problema neodržanja kvazi čestica biće predmet narednih poglavlja.

6. Tenzori nelinearne polarizacije i njihova veza sa koeficientima anharmoničnosti

U radovima /44/ i /45/ Ovander je razmatrao nelinearne optičke efekte trećeg reda. Kao što je već bilo rečeno u paragrafu 5 on je za razliku od svojih prethodnika kao što su Bloembergen /30/ i Loudon /31/ za stanje nulte aproksimacije koristio polaritonska stanja. Pri tome je medju kubnim članovima hamiltoniana sistema vodio računa i o onima koji korespondiraju anharmonizmu samog eksitonskog podsistema. Takvi članovi nisu bili ni razmatrani u radovima /30/ i /31/. Na taj način uspelo mu je da opiše nelinearne optičke efekte i u okolini intenzivnih zona apsorpcije gde eksiton-fotonska interakcija bitno menja zakon disperzije elementarnih pobudjenja. Pri tome je pokazao da taj kulonovski anharmonizam takode unosi značajan doprinos verovatnoći nelinearnih procesa u toj oblasti. Daleko od rezonance pak, osnovnu ulogu u nelinearnim procesima trećeg reda igra anharmonizam koji proizilazi iz interakcionog dela hamiltoniana koji je linearan po polju transferzalnih fotona.

Kao što je rečeno u paragrafu 5 nelinearne optičke efekte moguće je opisivati pomoću fenomenoloških Maxwell-ovih jednačina I.4.5. No iz I.4.5 se mogu dobiti jednačine u obliku I.4.7, I.4.8 i ostale i bez ograničenja na ravne talase kako je to uradjeno u paragrafu 4. Naime, polazeći od I.4.5 i prelazeći na Fourier likove I.5.2 mogu se Maxwell-ove jednačine za nehomogenu sredinu napisati u obliku

$$
\begin{aligned}
&\vec{k}\times\vec{H}(\vec{k},\omega)+\frac{\omega}{c}\vec{D}(\vec{k},\omega)=\frac{4\pi}{ic}\vec{j}^{\,ext}(\vec{k},\omega)\\
&\vec{k}\cdot\vec{D}(\vec{k},\omega)=0 \quad \text{ako je } \rho^{ext}=0\\
&\vec{H}(\vec{k},\omega)=\frac{c}{\omega}\vec{k}\times\vec{E}(\vec{k},\omega)\\
&\vec{k}\cdot\vec{H}(\vec{k},\omega)=0
\end{aligned}
\qquad \text{I.6.1}
$$

Ukoliko je reč o homogenoj sredini dovedenoj u stacionarno stanje, jezgra ε integralne jednačine I.5.1 zavise samo od razlika prostornih i vremenskih koordinata pri čemu važi relacija

$$
\begin{aligned}
D_i(\vec{k},\omega) &= \varepsilon_{ij}(\vec{k}\omega)E_j(\vec{k}\omega)+\\
&+\int\varepsilon_{ijk}(\vec{k},\omega;\vec{k}',\omega';\vec{k}'',\omega'')E_j(\vec{k}'\omega')E_k(\vec{k}''\omega'')\,\delta(\vec{k}-\vec{k}'-\vec{k}'')\delta(\omega-\omega'-\omega'')\,d^3k'd^3k''d\omega'd\omega''+\\
&+\int\varepsilon_{ijkl}(\vec{k},\omega;\vec{k}',\omega';\vec{k}'',\omega'';\vec{k}''',\omega''')E_j(\vec{k}'\omega')E_k(\vec{k}''\omega'')E_l(\vec{k}''',\omega''')\delta(\vec{k}-\vec{k}'-\vec{k}''-\vec{k}''')\delta(\omega-\omega'-\omega''-\omega''')d^3k'd^3k''d^3k'''d\omega'd\omega''d\omega'''+\\
&+\ldots
\end{aligned}
$$

I.6.2

pri čemu npr. $\varepsilon_{ij}(\vec{k},\omega)$ kao što smo videli u I.4.4 nije Fourier lik funkcije $\varepsilon_{ij}(\vec{R},\tau)$ već funkcije $\varepsilon_{ij}(\vec{R},\tau)\theta(\tau)$ I.6.2

gde je $\varepsilon_{ij}(\vec{k},\omega)$ tenzor dielektrične permeabilnosti, koji je kao što je poznato dovoljan za opisivanje pojava linearne optike. ε_{ijk} je tenzor nelinearne polarizacije trećeg reda koji je potreban za opisivanje nelinearnih optičkih efekata trećeg reda i slično tome tenzor četvrtog reda ε_{ijkl} opisuje nelinearne optičke efekte četvrtog reda itd.

Iz prve i treće jednačine I.6.1 uz I.6.2 se nalazi

$$\Delta_{ij}(\vec{k},\omega)E_j(\vec{k},\omega)-\frac{\omega^2}{c^2}\int\varepsilon_{ij\ell}(\vec{k}\omega;\vec{k}'\omega';\vec{k}''\omega'')E_j(\vec{k}'\omega')E_\ell(\vec{k}''\omega'')\delta(\vec{k}-\vec{k}'-\vec{k}'')\delta(\omega-\omega'-\omega'')d^3k'd^3k''d\omega'd\omega''-$$

$$-\frac{\omega^2}{c^2}\int\varepsilon_{ij\ell m}(\vec{k}\omega;\vec{k}'\omega';\vec{k}''\omega'')E_j(\vec{k}'\omega')E_\ell(\vec{k}''\omega'')E_m(\vec{k}'''\omega''')\delta(\vec{k}-\vec{k}'-\vec{k}''-\vec{k}''')\delta(\omega-\omega'-\omega''-\omega''')d^3k'd^3k''d^3k'''d\omega'd\omega''d\omega'''=$$

$$=\frac{4\pi i}{c^2}\omega \dot{j}_i^{ext}(\vec{k},\omega)$$

I.6.3

gde je $\Delta_{ij}(\vec{k}\omega)$ dato sa I.4.25. Smatrajući spoljašnju gustinu struje slabom, možemo razviti E po stepenima spoljašnje struje:

$$E_i(\vec{k},\omega)=E_i^{(1)}(\vec{k}\omega)+E_i^{(2)}(\vec{k}\omega)+E_i^{(3)}(\vec{k}\omega)+\ldots \qquad \text{I.6.4}$$

gde je $E^{(1)}$ proporcionalno prvom stepenu po j^{ext}, $E^{(2)}$ drugom itd.

U nultoj aproksimaciji je

$$E_i^{(1)}(\vec{k}\omega)=\frac{4\pi i}{c^2}\omega\,\Delta_{iz}^{-1}(\vec{k}\omega)\dot{j}_z^{ext}(\vec{k}\omega) \qquad \text{I.6.5}$$

Uvrštavajući sada I.6.4 u I.6.3 nalazi se uz I.6.5 da je

$$E_i^{(2)}(\vec{k}\omega)=-\left(\frac{4\pi\omega}{c^3}\right)^2\Delta_{ij}^{-1}(\vec{k}\omega)\int\omega'\omega''\varepsilon_{jzs}(\vec{k}\omega,\vec{k}'\omega',\vec{k}''\omega'')\Delta_{zz'}^{-1}(\vec{k}'\omega')\Delta_{ss'}^{-1}(\vec{k}''\omega'')\times$$

$$\times\dot{j}_{z'}^{ext}(\vec{k}'\omega')\dot{j}_{s'}^{ext}(\vec{k}''\omega'')\delta(\vec{k}-\vec{k}'-\vec{k}'')\delta(\omega-\omega'-\omega'')d^3k'd^3k''d\omega'd\omega''$$

I.6.6

a na analogan način se dobiva izraz za $E^{(3)}$ i ostale članove.

Uz baždarenje koje anulira skalarni potencijal biće:

$$\vec{E}(\vec{r},t)=-\frac{1}{c}\frac{\partial\vec{A}(\vec{r}t)}{\partial t} \quad \text{odn.} \quad \vec{E}(\vec{k}\omega)=\frac{i\omega}{c}\vec{A}(\vec{k}\omega) \qquad \text{I.6.7}$$

pa I.6.3 daje $A_i(\vec{k}\omega) = \frac{4\pi}{c}\Delta^{-1}_{i\iota}(\vec{k}\omega) j^{ext}_{\iota}(\vec{k}\omega) +$

$$+ \frac{i\omega}{c^3}\Delta^{-1}_{i\iota}(\vec{k}\omega)\int \omega'\omega''\varepsilon_{\iota j \ell}(\vec{k}\omega, \vec{k}'\omega', \vec{k}''\omega'') A_j(\vec{k}'\omega') A_\ell(\vec{k}''\omega'')\delta(\vec{k}-\vec{k}'-\vec{k}'')\delta(\omega-\omega'-\omega'') d^3k' d^3k'' d\omega' d\omega'' -$$

$$- \frac{\omega}{c^4}\Delta^{-1}_{i\iota}(\vec{k}\omega)\int \omega'\omega''\omega'''\varepsilon_{\iota j \ell m}(\vec{k}\omega, \vec{k}'\omega', \vec{k}''\omega'', \vec{k}'''\omega''') A_j(\vec{k}'\omega') A_\ell(\vec{k}''\omega'') A_m(\vec{k}'''\omega''') \times$$

$$\times \delta(\vec{k}-\vec{k}'-\vec{k}''-\vec{k}''')\delta(\omega-\omega'-\omega''-\omega''') d^3k' d^3k'' d^3k''' d\omega' d\omega'' d\omega''' \qquad \text{I.6.8}$$

Ova integralna jednačina rešava se kao i I.6.3 pri čemu se vektor potencijal izražava razvojem

$$A_i(\vec{k}\omega) = A^{(1)}_i(\vec{k}\omega) + A^{(2)}_i(\vec{k}\omega) + A^{(3)}_i(\vec{k}\omega) + \cdots \qquad \text{I.6.9}$$

gde je $A^{(1)}_i(\vec{k}\omega) = \frac{4\pi}{c}\Delta^{-1}_{i\iota}(\vec{k}\omega) j^{ext}_{\iota}(\vec{k}\omega)$

I.6.10

$$A^{(2)}_i(\vec{k}\omega) = \frac{ic}{4\pi}\int T_{ipq}(\vec{k}\omega, \vec{k}'\omega', \vec{k}''\omega'') j_p(\vec{k}'\omega') j_q(\vec{k}''\omega'')\delta(\vec{k}-\vec{k}'-\vec{k}'')\delta(\omega-\omega'-\omega'') d^3k' d^3k'' d\omega' d\omega''$$

I.6.11

gde je

$$\varepsilon_{\iota st}(\vec{k}\omega, \vec{k}'\omega', \vec{k}''\omega'') = \left(\frac{c^2}{4\pi}\right)^3 \frac{\Delta_{\iota i}(\vec{k}\omega)\Delta_{ps}(\vec{k}'\omega')\Delta_{qt}(\vec{k}''\omega'')}{\omega\omega'\omega''} T_{ipq}(\vec{k}\omega, \vec{k}'\omega', \vec{k}''\omega'')\Bigg|_{\substack{\vec{k}=\vec{k}'+\vec{k}'' \\ \omega=\omega'+\omega''}} \qquad \text{I.6.12}$$

Treba izračunati T_{ipq} pa pomoću I.6.12 odrediti $\varepsilon_{\iota st}$ smatrajući $\varepsilon_{ij}(\vec{k}\omega)$ tj. $\Delta_{ij}(\vec{k}\omega)$ poznatim.

No sa druge strane, vektorski potencijal elektromagnetnog polja koji nastaje u mediumu usled spoljašnje struje izračunava se u mikroteoriji na način pokazan u paragrafu 4. Tamo je takodje izračunat i tenzor $\varepsilon_{ij}(\vec{k}\omega)$ prema metodu Djalošinskog i Pitajevskog /34/. Da bismo odredili tenzor nelinearne polarizacije trećeg reda, treba sada taj postupak uopštiti. Ako oznakom A^{ext} obeležimo vektor potencijal pri prisustvu spoljašnje struje, biće (upor. paragraf 4)

$$\langle \vec{A}^{ext}(\vec{r}t)\rangle = \langle S^{-1}_{ext}(t)\vec{A}(\vec{r}t) S_{ext}(t)\rangle \qquad \text{I.6.13}$$

gde je $\vec{A}(\vec{r}t) = e^{\frac{iHt}{\hbar}}\vec{A}(\vec{r})e^{-\frac{iHt}{\hbar}}$ I.6.14

H je hamiltonian sistema kristal + polje pri odsustvu spoljašnjih struja, a $\vec{A}(\vec{r})$ i $\vec{A}(\vec{r},t)$ su operatori vektorskog potencijala u Schrödinger-ovoj i Heisenberg-ovoj reprezentaciji respektivno.

Unitarna matrica S data je pod I.4.3o pri čemu je

$$H_{ext}(t) = -\frac{1}{c}\int j_n^{ext}(\vec{r}t)A_n(\vec{r}t)\,d^3r \qquad \text{uz } \vec{j}^{\,ext} \xrightarrow[t\to-\infty]{} 0 \qquad \text{I.6.15}$$

matricu I.4.3o moguće je napisati u obliku

$$S_{ext}(t) = 1 - \frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{t} dt' H_{ext}(t') - \frac{1}{\hbar^2}\int_{-\infty}^{t} dt' \int_{-\infty}^{t} dt'' H_{ext}(t')H_{ext}(t'') + \dots \qquad \text{I.6.16}$$

Recipročna matrica lako se nalazi budući da je S unitarna, a operator H hermitski.

Sada se uz I.6.13, I.6.16 i I.6.15 nalazi

$$\langle \vec{A}^{ext}(\vec{r}t)\rangle = \langle \vec{A}^{(0)ext}(\vec{r}t)\rangle + \langle \vec{A}^{(1)ext}(\vec{r}t)\rangle + \langle \vec{A}^{(2)ext}(\vec{r}t)\rangle + \dots \qquad \text{I.6.17}$$

pri čemu je $\langle \vec{A}^{(0)ext}(\vec{r}t)\rangle = \langle \vec{A}(\vec{r}t)\rangle$ I.6.18

$$\langle A_n^{(1)ext}(\vec{r}t)\rangle = \frac{i}{\hbar c}\int_{-\infty}^{t} dt' \int d^3r'\, j_m^{ext}(\vec{r}'t')\langle [A_n(\vec{r}t), A_m(\vec{r}'t')]\rangle \qquad \text{I.6.19}$$

$$\langle A_n^{(2)ext}(\vec{r}t)\rangle = \left(\frac{i}{\hbar c}\right)^2 \int_{-\infty}^{t} dt' \int_{-\infty}^{t} dt'' \int d^3r' d^3r''\, j_p^{ext}(\vec{r}'t') j_q^{ext}(\vec{r}''t'')\langle A_n(\vec{r}t)A_p(\vec{r}'t')A_q(\vec{r}''t'') -$$
$$- A_p(\vec{r}'t')A_n(\vec{r}t)A_q(\vec{r}''t'') + A_p(\vec{r}'t')A_q(\vec{r}''t'')A_n(\vec{r}t)\rangle \qquad \text{I.6.2o}$$

Član u razvoju vektor potencijala koji zavisi linearno od struje razmatran je u /34/ pri odredjivanju tenzora dielektrične permeabilnosti. Član I.6.2o omogućuje da se odredi tenzor nelinearne polarizacije trećeg reda, a član proporcionalan trećem stepenu spoljašnje struje omogućavao bi odredjivanje tenzora nelinearne polarizacije četvrtog reda.

U I.6.2o figuriše funkcija

$$\varphi_{lmn}(\vec{r}t\,\vec{r}'t'\,\vec{r}''t'') \equiv \langle A_l(\vec{r}t)A_m(\vec{r}'t')A_n(\vec{r}''t'')\rangle \qquad \text{I.6.21}$$

koja u slučaju homogene sredine dovedene u stacionarno stanje zavisi samo od razlika koordinata odnosno vremena tj.

$\varphi_{lmn}(\vec{r}t\,\vec{r}'t'\,\vec{r}''t'') = \varphi_{lmn}(\vec{r}-\vec{r}', \vec{r}'-\vec{r}'', t-t', t'-t'')$ tako da se može koristiti Fourier-ova transformacija: $\varphi_{lmn}(\vec{r}t\,\vec{r}'t'\,\vec{r}''t'') =$

$$= \int \varphi_{lmn}(\vec{k}_1\omega_1\vec{k}_2\omega_2)\, e^{i\vec{k}_1(\vec{r}-\vec{r}') + i\vec{k}_2(\vec{r}'-\vec{r}'') - i\omega_1(t-t') - i\omega_2(t'-t'')}\, d^3k_1\, d^3k_2\, d\omega_1\, d\omega_2 \qquad \text{I.6.22}$$

No ove funkcije nisu gradientno invarijantne pa ćemo ih kao u paragrafu 4 izraziti gradientno invarijantnim funkcijama koje u ovom slučaju nisu ništa drugo do korelacione funkcije elektromagnetnog polja. Naime

$$-\frac{1}{c^3}\frac{\partial^3}{\partial t\partial t'\partial t''}\varphi_{\ell mn}(\vec{r}t\vec{r}'t'\vec{r}''t'') = \langle E_\ell(\vec{r}t)E_m(\vec{r}'t')E_n(\vec{r}''t'')\rangle \equiv \Psi_{\ell mn}(\vec{r}t\vec{r}'t'\vec{r}''t'')$$

I.6.23

gde funkcije $\Psi_{\ell mn}$ u slučaju homogene sredine dovedene u stacionarno stanje takodje zavise samo od razlika prostornih odnosno vremenskih koordinata pa se prema I.6.22, I.6.23 može napisati u obliku

$$\Psi_{\ell mn}(\vec{k}_1\omega_1\vec{k}_2\omega_2) = \frac{1}{c^3}\, i\omega_1\omega_2(\omega_2-\omega_1)\,\varphi(\vec{k}_1\omega_1\vec{k}_2\omega_2) \qquad \text{I.6.24}$$

te prema I.6.22

$$\varphi_{\ell mn}(\vec{r}t\vec{r}'t'\vec{r}''t'') = ic^3\int\frac{\Psi_{\ell mn}(\vec{k}_1\omega_1\vec{k}_2\omega_2)}{\omega_1\omega_2(\omega_1-\omega_2)}\, e^{i\vec{k}_1(\vec{r}-\vec{r}')+i\vec{k}_2(\vec{r}'-\vec{r}'')-i\omega_1(t-t')-i\omega_2(t'-t'')}\, d^3k_1\, d^3k_2\, d\omega_1\, d\omega_2 \qquad \text{I.6.25}$$

U izrazu I.6.2o prećićemo na Fourier likove pomoću

$$j_n^{ext}(\vec{r}'t') = \int d^3k'd\omega'\, j_n^{ext}(\vec{k}'\omega')\, e^{i(\vec{k}'\vec{r}'-\omega't')} \qquad \text{I.6.26}$$

Kako spoljašnje struje $j^{ext}(\vec{r}t)\to 0$ pri $t\to-\infty$ to integrale po vremenu oblika $\int_{-\infty}^{t} e^{-i\omega t'}dt'$ treba interpretirati u smislu

$$\int_{-\infty}^{t} e^{-i\omega t'}dt' = \int_{-\infty}^{t} e^{-i(\omega+i\delta)t'}dt' = \frac{i e^{-i\omega t} e^{\delta t}}{\omega+i\delta} \qquad \text{I.6.27}$$

gde $\delta\to 0^+$

Po uvrštavanju I.6.25 i I.6.26 u I.6.2o integrali se po $\vec{r}'$ i $\vec{r}''$ a zatim po t' i t'' imajući u vidu I.6.27. Zatim se tako dobivena jednačina pomnoži sa $(2\pi)^{-4} e^{-i(\vec{k}\vec{r}-\omega t)}$ pa se integrali po $\vec{r}$ i t. Uzimajući u obzir inverznu transformaciju

$$\langle A_n^{(2)ext}(\vec{k}\omega)\rangle = \frac{1}{(2\pi)^4}\int\langle A_n^{(2)ext}(\vec{r}t)\rangle e^{-i(\vec{k}\vec{r}-\omega t)}\, d^3r\, dt \qquad \text{I.6.28}$$

nalazi se da je

$$\langle A_{u}^{(2)ext}(\vec{k}\omega)\rangle = \frac{ic}{\hbar^2}(2\pi)^6\int d^3k' d^3k'' d\omega' d\omega'' j_p^{ext}(\vec{k}'\omega') j_q^{ext}(\vec{k}''\omega'')\delta(\vec{k}-\vec{k}'-\vec{k}'')\delta(\omega-\omega'-\omega'') \times$$

$$\times \int \frac{d\omega_1 d\omega_2}{\omega_1\omega_2(\omega_1-\omega_2)}\left\{\frac{\Psi_{upq}(\vec{k}'+\vec{k}'',\omega_1;\vec{k}'',\omega_2)}{(\omega'+\omega''-\omega_1+i\delta)(\omega''-\omega_2+i\delta)} - \right.$$

$$\left. - \frac{\Psi_{puq}(-\vec{k}',\omega_1;\vec{k}'',\omega_2)}{(\omega'+\omega_1+i\delta)(\omega''-\omega_2+i\delta)} + \frac{\Psi_{qpu}(-\vec{k}'',\omega_1;-\vec{k}'-\vec{k}'',\omega_2)}{(\omega''+\omega_1+i\delta)(\omega'+\omega''+\omega_2+i\delta)}\right\}$$

I.6.29

Uporedjujući ovaj rezultat sa I.6.11,a obzirom na proizvoljnost spoljašnjih struja,za tenzor T_{lpq} se nalazi sledeći izraz:

$$T_{lpq}(\vec{k}\omega\,\vec{k}'\omega'\,\vec{k}''\omega'') = 2a_{lpq}(\vec{k},\vec{k}'',-\omega-i\delta,-\omega''-i\delta) + 2a_{plq}(-\vec{k}',\vec{k}'',\omega'+i\delta,-\omega''-i\delta) +$$

$$+ 2a_{qpl}(-\vec{k}'',-\vec{k}',\omega''+i\delta,\omega+i\delta) \qquad \text{I.6.3o}$$

no obzirom na simetričnost relacije I.6.11 u odnosu na smenu $(p,') \rightleftarrows (q,'')$ sledi da se tenzor I.6.3o može simetrizovati

$$T_{lpq}(\vec{k}\omega\,\vec{k}'\omega'\,\vec{k}''\omega'') = a_{lpq}(\vec{k},\vec{k}'',-\omega-i\delta,-\omega''-i\delta) + a_{lqp}(\vec{k},\vec{k}',-\omega-i\delta,-\omega'-i\delta) +$$

$$+ a_{plq}(-\vec{k}',\vec{k}'',\omega'+i\delta,-\omega''-i\delta) + a_{qlp}(-\vec{k}'',\vec{k}',\omega''+i\delta,-\omega'-i\delta) +$$

$$+ a_{qpl}(-\vec{k}'',-\vec{k},\omega''+i\delta,\omega+i\delta) + a_{pql}(-\vec{k}',-\vec{k},\omega'+i\delta,\omega+i\delta)$$

I.6.31

pri tome je

$$a_{lpq}(\vec{q}_1\vec{q}_2f_1f_2) \equiv \frac{(2\pi)^7}{\hbar^2}\int \frac{d\omega_1 d\omega_2}{\omega_1\omega_2(\omega_1-\omega_2)}\,\frac{\Psi_{lpq}(\vec{q}_1\omega_1\vec{q}_2\omega_2)}{(\omega_1+f_1)(\omega_2+f_2)} \qquad \text{I.6.32}$$

kao i $\vec{k} = \vec{k}'+\vec{k}''$ $\quad \omega = \omega'+\omega''$

Sada se tenzor nelinearne polarizacije trećeg reda može dobiti pomoću relacije I.6.12 i izraziti pomoću Fourier lika korelacione funkcije elektromagnetnog polja $\Psi_{lpq}(\vec{k}'\omega'\vec{k}''\omega'')$ i pomoću tenzora dielektrične permeabilnosti $\varepsilon_{ij}(\vec{k}\omega)$ .Izračunavanje pak tih veličina može se ostvariti samo po izboru konkretnog modela kristala i na osnovu eksplicitnog izraza za ukupni hamiltonian.Za hamiltonian sistema kristal + polje sa tačnošću do kubnih članova po polaritonskim operatorima biće prema /44/ i/48/

$$H = H_0 + H^{(3)} \tag{I.6.33}$$

gde je H_0 dat sa I.4.47,a

$$H^{(3)} = \sum_{\substack{\rho_1\rho_2\rho_3 \\ \vec{k}_1 \vec{k}_2}} \Big\{ Q_a^{(3)}(\vec{k}_1\rho_1, \vec{k}_2\rho_2, \vec{k}_1+\vec{k}_2\rho_3)\, \xi_{\rho_1}(\vec{k}_1)\xi_{\rho_2}(\vec{k}_2)\xi^+_{\rho_3}(\vec{k}_1+\vec{k}_2) + Q_\ell^{(3)}(\vec{k}_1\rho_1, \vec{k}_2\rho_2, -\vec{k}_1-\vec{k}_2\rho_3)\, \xi_{\rho_1}(\vec{k}_1)\xi_{\rho_2}(\vec{k}_2)\xi_{\rho_3}(-\vec{k}_1-\vec{k}_2) + c.c. \Big\} \tag{I.6.34}$$

Fizički smisao koeficienata anharmonizma trećeg reda je jasan. $Q_a^{(3)}$ predstavlja amplitudu verovatnoće za fuziju dva polaritona sa talasnim vektorima $\vec{k}_1$ i $\vec{k}_2$ u jedan, sa talsnim vektorom $\vec{k}_1 + \vec{k}_2$. Pri tome indeks ρ označava pripadnost odgovarajućoj polaritonskoj grani. $Q_\ell^{(3)}$ predstavlja amplitudu verovatnoće za anihilaciju triju polaritona. Ovde treba napomenuti da se u tačnijem prilazu koji korektno tretira problem neodržanja kvazi čestica i o kome će biti reči u daljim poglavljima, članovi kao što je ovaj, proporcionalan sa tri anihilaciona operatora i njemu konjugovani član, ne javljaju. Jasno je da je prisustvo rakvih članova posledica nedovoljno korektnog prilaza primenjenog u /44/ i drugim radovima koji ne vode računa i zanemaruju probleme vezane za nekonzervaciju kvazi čestica.

No vratimo se sad tenzoru nelinearne polarizacije. Za njegovo odredjivanje potrebno je još izraziti i jačinu elektromagnetnog polja u Heisenberg-ovoj reprezentaciji. Na osnovu I.4.55 može se napisati

$$\vec{E}(\vec{r}t) = \sum_{\vec{k}\rho} \left(\vec{E}(\vec{k}\rho)\, e^{i\vec{k}\vec{r}} \xi_\rho(\vec{k}t) + c.c. \right) \tag{I.6.35}$$

gde su operatori $\xi_\rho(\vec{k}t)$ dati sa

$$\xi_\rho(\vec{k}t) = e^{i\frac{H}{\hbar}t}\, \xi_\rho(\vec{k})\, e^{-\frac{i}{\hbar}Ht} \tag{I.6.36}$$

i gde kao što se dokazuje npr. u /5o/ veličina $\vec{E}(\vec{k}\rho)$ (obeležena sa $\vec{S}$ u I.4.55) budući da je proporcionalna amplitudi jačine polja normalnog elektromagnetnog talasa sa talasnim vektorom $\vec{k}$ i učestanošću $\Omega_\rho(\vec{k}) = \hbar^{-1} E_\rho(\vec{k})$ gde je $E_\rho(\vec{k})$ energija odgovarajućeg polaritona data pod I.3.14, zadovoljava homogenu talasnu jednačinu

$$\Delta_{ij}(\vec{k}\omega) E_j(\vec{k}\rho) = 0 \qquad \text{I.6.37}$$

gde je Δ_{ij} dato pod I.4.25.

Ako se anharmonizam ne razmatra, onda u I.6.33 treba staviti $H^{(3)}=0$ tada iz I.6.36 sledi uz /33/ str.143 da je

$$\xi_\rho(\vec{k}t) = \xi_\rho(\vec{k})\, e^{-i\Omega_\rho(\vec{k})t} \qquad \text{I.6.38}$$

u tom slučaju I.6.35 se svodi na

$$\vec{E}(\vec{r}t) = \vec{E}^{(0)}(\vec{r}t) = \sum_{\vec{k}\rho} \left\{ \vec{E}(\vec{k}\rho)\xi_\rho(\vec{k}) e^{i[\vec{k}\vec{r}-\Omega_\rho(\vec{k})t]} + c.c. \right\} \qquad \text{I.6.39}$$

U toj aproksimaciji se funkcije $\Psi_{\tau pq}$ kao i tenzor nelinearne polarizacije anuliraju. To je posledica činjenice da su jednake nuli sve srednje vrednosti bilo koja tri operatora tipa $\xi_\rho(\vec{k})$, $\xi_\rho^+(\vec{k})$ itd.

Kada se anharmonizam ne zanemaruje, onda je

$$\begin{aligned}
\Psi_{\ell mn}(\vec{r}t, \vec{r}'t', \vec{r}''t'') &= \langle E_\ell(\vec{r}t) E_m(\vec{r}'t') E_n(\vec{r}''t'') \rangle = \\
&= \langle S^{-1}(t) E_\ell^{(0)}(\vec{r}t) S(t) S^{-1}(t') E_m^{(0)}(\vec{r}'t') S(t') S^{-1}(t'') E_n^{(0)}(\vec{r}''t'') S(t'') \rangle = \\
&= \langle S^{-1}(t,-\infty) E_\ell^{(0)}(\vec{r}t) S(t,t') E_m^{(0)}(\vec{r}'t') S(t',t'') E_n^{(0)}(\vec{r}''t'') S(t'',-\infty) \rangle
\end{aligned} \qquad \text{I.6.40}$$

jer je prema /33/ str.72 $S(t)S^{-1}(t') = S(t,t')$. Matricu rasejanja dovoljno je sada razvijati do članova linearnih po kubnom anharmonizmu tj.

$$S(t_1 t_0) = T e^{-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t_1} H^{(3)}(t')dt'} \approx 1 - \frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t_1} H^{(3)}(t')dt' \qquad \text{I.6.41}$$

gde je operator $H^{(3)}(t)$ koji figuriše u I.6.41 dat sa

$$H^{(3)}(t) = e^{i\frac{H_0}{\hbar}t} H^{(3)} e^{-i\frac{H_0}{\hbar}t} \qquad \text{I.6.42}$$

pa prema I.6.34:

$$\begin{aligned}
H^{(3)}(t) = \sum_{\substack{\rho_1\rho_2\rho_3 \\ \vec{k}_1\vec{k}_2}} \Big\{ & Q_a^{(3)}(\vec{k}_1\rho_1; \vec{k}_2\rho_2; \vec{k}_1+\vec{k}_2, \rho_3)\, \xi_{\rho_1}(\vec{k}_1 t)\, \xi_{\rho_2}(\vec{k}_2 t)\, \xi_{\rho_3}^+(\vec{k}_1+\vec{k}_2, t) + \\
& + Q_\ell^{(3)}(\vec{k}_1\rho_1; \vec{k}_2\rho_2; -\vec{k}_1-\vec{k}_2, \rho_3)\, \xi_{\rho_1}(\vec{k}_1 t)\, \xi_{\rho_2}(\vec{k}_2 t)\, \xi_{\rho_3}(-\vec{k}_1-\vec{k}_2, t) + c.c. \Big\}
\end{aligned} \qquad \text{I.6.43}$$

gde su operatori $\xi_p(\vec{k},t)$ dati sa I.6.38. Na taj način izrazi I.6.4o, I.6.39, I.6.41, ~~I.6.43~~ I.6.43 i I.6.38, zadržavajući samo članove u kojima $H^{(3)}$ odnosno Q_a i Q_ℓ figurišu linearno, omogućuju da se izračuna veličina $\Psi_{\ell mn}$. Kako je u razmatranoj oblasti spektra normalnih oscilacija $\hbar\omega \gg kT$ dopušteno je uzeti da je T=0 što u stvari znači /49/ da se zanemaruju članovi proporcionalni srednjoj vrednosti okupacionih brojeva $\langle \xi^+\xi \rangle = e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \approx 0$

Na taj način se dobiva eksplicitan izraz za $\Psi_{\ell mn}(\vec{r}t\,\vec{r}'t'\,\vec{r}''t'')$ koji je u stvari funkcija razlika koordinata odnosno vremena pa se može preći na Fourier likove te onda koristiti I.6.23 za odredjivanje koeficienata $a_{\ell pq}$ iz kojih se odredjuje pomoću I.6.31 tenzor $T_{\ell pq}$ a pomoću njega tenzori nelinearne polarizacije dati sa I.6.12 uz I.4.25. Na taj način je problem odredjivanja tenzora $\varepsilon_{ij\ell}$ u okviru mikro teorije u potpunosti rešen.

Na završetku izlaganja o nelinearnim efektima trećeg reda treba napomenuti da ovi efekti mogu nastati u kristalima bez centra inverzije. Ukoliko kristal ima centar inverzije koji se poklapa sa centrom inverzije molekula najniži nelinearni efekti koji mogu da nastanu i da budu zapaženi su efekti četvrtog reda. Ova okolnost uslovljava povišenje važnosti efekata četvrtog reda koji bi i nezavisno od toga bili interesantni jer omogućuju neke kvalitativno nove pojave kao što su kombinaciono rasejanje polaritona i dr.

U radovima /47/ i /48/ na analogan način je rešen problem odredjivanja tenzora nelinearne polarizacije četvrtog reda. Pri tome treba ukazati na nove momente koji se tu javljaju u odnosu na teoriju efekata trećeg reda:

- U prvoj aproksimaciji teorije perturbacije po anharmonizmu četvrtog reda proces fuzije triju fotona u jedan u oblasti van rezonance, nastaje samo zahvaljujući nebozeovskom karakteru paulionskih operatora tj. zahvaljujući kinematičkom efektu.

- U oblastima udaljenim od rezonance doprinosi kulonovskog anharmonizma i anharmonizma interakcionog člana su istog reda, a u okolini rezonance kulonovski anharmonizam postaje vodeći. Nasuprot tome kao što je poznato iz/44/ i /45/ u teoriji efekata trećeg reda u oblastima udaljenim od rezonance osnovni udeo dolazi od anharmonizma hamiltoniana interakcije i to od onog njegovog dela koji je linearan po polju transferzalnih fotona,dok u oblasti rezonance njegov doprinos postaje uporediv sa doprinosom kulonovskog anharmonizma.
- U drugoj aproksimaciji teorije perturbacija i kubni anharmonizam daje svoj doprinos procesima četvrtog reda.

Iz izloženog sledi da se pri ispitivanju nelinearnih optičkih efekata trećeg reda paulionski karakter operatora ne mora uzimati u obzir jer procesi trećeg reda nastaju kao posledica samo dinamičke interakcije elementarnih eksitacija.

Jedan od daljih zaključaka u radu/48/ je da anharmonizmi petoga i višeg reda nastaju samo zahvaljujući kinematičkoj interakciji elementarnih eksitacija što naravno ne znači da dinamička interakcija ne daje nikakav doprinos nelinearnim optičkim efektima višim od četvrtog.Dinamička interakcija ulazi u nelinearne procese višeg reda preko viših aproksimacija teorije perturbacija po anharmonizmima nižeg reda.Tako je npr. u /48/ pokazano da je uloga kinematičke i dinamičke interakcije elementarnih eksitacija u procesu trofotonske apsorpcije približno ravnopravna pri čemu kinematička interakcija ulazi preko anharmonizma četvrtog reda u prvoj aproksimaciji teorije perturbacija,a dinamička preko kubnog anharmonizma u drugoj aproksimaciji teorije perturbacija.

I pored izvanrednih dostignuća svi gore citirani radovi počevši od Bloembergen-a, Loudon-a pa preko usavršenijih tretmana Agranoviča, Ovander-a i ostalih istraživača sve do najnovijeg vremena koristili su prilaze koji nisu vodili računa o efektima nekonzervacije. U narednim glavama biće opisan i primenjen prilaz koji problem neodržavanja kvazi čestica tretira na korektan način. Tim putem će se dobiti ne samo tačni izrazi za istraživane efekte, no imaćemo i strukturalnih pojednostavljenja. Štaviše, članovi hamiltoniana proporcionalni sa četiri polaritonska operatora anihilacije (odnosno četiri operatora kreacije) kakvi su se javljali kod ranijih prilaza pri tretiranju anharmonijskih efekata četvrtog reda u korektnom prilazu izloženom u narednim glavama neće se ni pojaviti, iz čega se može zaključiti da je pojava takvih članova u ranijim prilazima bila posledica nedovoljnog vodjenja računa o efektima nekonzervacije.

II GLAVA

NEODRŽANJE OPTIČKIH POBUDJENJA

1. Opšta razmatranja o problemu neodržanja kvazi čestica

Problemu neodržavanja broja kvazi čestica u fizičkim sistemima se relativno kasno počeo pridavati pravi značaj pa stoga do danas ima malo radova koji su mu posvećeni a još manje njih koji bi mogli ponuditi neko efikasno i elegantno rešenje. U stvari prvi sistem koji je istraživačima privukao pažnju time što ne konzervira broj kvazi čestica bio je tečni helijum H_e^4 u uslovima boze kondenzacije, a dugo se smatralo da je Bogoljubov u /51/ dao i konačno rešenje ovoga problema sve dok čitavih četvrt stoleća kasnije nije Sunakawa dao u /17/ i /18/ teoriju koja se kvalitativno dobro poklapala sa rezultatima eksperimentalnih radova. Istovremeno su vršena istraživanja i u drugim oblastima te je tako Tošić u /15/ i /16/ ukazao na nedostatke nekritične primene standardnog A.S.Q. metoda i u-v transformacije Bogoljubova - Tjablikova u teoriji eksitona što je podrobno izloženo u paragrafu 2 prve glave gde je pokazano kako standardna primena A.S.Q. metoda i u-v transformacije odbacuje iz anharmoniskog dela hamiltoniana članove koji posle svodjenja na normalne produkte daju svoj doprinos harmonijskom delu hamiltoniana pri čemu taj doprinos nije proporcionalan koncentraciji.

Kao što je poznato kvazi čestice u kondenzovanim sredinama (osim fonona) se ne pokoravaju ni Bose ni Fermi statistici, a pri tome se najčešće susrećemo sa sistemima (izotropni Heisenberg-ov feromagnet predstavlja značajan izuzetak) kod kojih broj kvazi čestica nije konzerviran što implicira nekomutativnost operatora ukupnog broja kvazi čestica sa hamiltonianom sistema. Stoga se mora kako je to već izloženo u I.2 koristiti boze reprezentacija pauli odnosno kvazi pauli operatora /24/ /13/ što ima za posledicu da transformisani hamiltonian sadrži beskonačno mnogo članova. Ovo je utoliko neugodnije jer svi ti članovi mogu pri svodjenju na normalne produkte da daju doprinose članovima nižeg, i štaviše i drugog reda po boze operatorima te je potrebna izuzetna opreznost pri zanemarivanju članova višeg reda. Nedovoljna opreznost pri tom postupku vodila je kao što ćemo videti, na izvesne, ne sasvim korektne, rezultate u nekim radovima. Da se ove teškoće savladaju u ovom radu je korišćen jedan metod pozajmljen iz kvantne teorije polja /52/ i /53/ koji pored ostalih prednosti omogućuje i medjusobno kompenziranje pojedinih članova transformisanog hamiltoniana na nivou pauli operatorskih izraza tj. pre prelaska na bozonske operatore na koje se prelazi tek posle svih potrebnih transformacija.

Tako osim /15/ i /16/ u kojima je prvi put dobiven korektan harmonijski eksitonski spektar treba spomenuti i radove /54/ i /55/ koji su pak bili suočeni sa izuzetnim gore spomenutim teškoćama. Samom problemu nekonzervacije posvećen je rad /56/ u celini, koji već i zbog svoje teme zaslužuje našu pažnju. Taj je rad interesantan i stoga što uspešno primenjuje metod temperaturskih Green-ovih funkcija. Ipak i pored svih svojih dobrih osobina taj rad koristi još uvek više manje standardni A.S.Q. metod i u-v transformaciju, mada uz sve dužne korekcije, što izvodjenja čini mukotrpnim a rezultate glomaznim, što je uostalom u tom radu i napomenuto. Spektar bipolaritona uspešno je analiziran u /57/ za koji se može uglavnom ponoviti ono što je rečeno za rad /56/ a kao ilustracija ove tvrdnje može se navesti zakon disperzije za polaritone dat izrazima III.1.24 i III.2.24 u /57/ koji je,mada izveden uz dodatne uproščavajuće pretpostavke (kao npr. zanemarivanje članova koji potiču od dela hamiltoniana proporcionalnog kvadratu vektor potencijala elektromagnetnog polja),već i po samoj svojoj strukturi znatno složeniji,mada manje tačan,od odgovarajućeg zakona disperzije koji će biti izveden za polaritone u ovom radu.Treba ipak istaći da se na analognu strukturalnu složenost zakona disperzije nailazi i kod vodećih autora /11/ tako da jedino što se u /57/ ne bi moglo prihvatiti to je očigledna omaška u obrazloženju koje se tamo navodi pri zanemarivanju članova koji potiču od dela hamiltoniana proporcionalnog sa $\vec{A}^2$.

Kako spektar nije moguće izraziti u zatvorenom vidu analiza se izvodi u obliku razvoja po malom parametru η koji predstavlja odnos izmedju širine zone elementarnih pobudjenja i energije eksitacije izolovanog molekula kristala.Tako radovi /16/, /54/,/55/ i drugi navode rezultate u aproksimaciji linearnoj po parametru η.U ovom radu kao i u /2o/ usled efikasnosti primenjene metode bilo je moguće neke rezultate izraziti i sa tačnošću do kvadratnih članova po ovom parametru.Ovo dovodi u nekim slučajevima do visokog povišenja tačnosti.Tako je npr. u slučaju antracena $\frac{\beta}{\Delta} \sim \frac{1}{30}$ te je povišenje tačnosti koje nastaje kao posledica uračunavanja članova sa η^2 osetno i raste za dva decimalna mesta budući da je $30^2 \sim 10^3$.Kao što je poznato tipičan reprezentent sistema kod kojih je parametar eta zaista mali je sistem Frenkel-ovih eksitona /11/.U teoriji feromagneta sa dipolnim interakcijama uslov $\eta \ll 1$ može se postići izborom dovoljno velikog spoljašnjeg magnetnog polja /58/ a u slučaju antiferomagneta npr. parametar eta, mada manji od jedinice može biti blizak jedinici tako da bi korektno tretiranje efekata neodržanja u tom slučaju zahtevalo aproksimaciju višu i od kvadratne. Metod koji je izložen u ovom radu a oproban u radovima /19/ do /22/ omogućuje u principu da se dobije rezultat sa željenom tačnošću pri čemu je i efikasniji i tačniji od prethodnih prilaza, ipak preglednosti i konciznosti radi nismo išli sa tačnošću do članova preko kvadratnih po parametru eta. Iz istog razloga dok je u prvoj glavi ovog rada teorija osim konkretnih primera izlagana uglavnom za opštiji slučaj multinivoske šeme i nekoliko molekula u elementarnoj ćeliji kristala, u narednim glavama izlaganje će se odnositi samo na dvonivosku šemu i na slučaj jednog molekula u elementarnoj ćeliji kristala. To je učinjeno u cilju preglednosti rezultata kako bi se oni mogli lakše porediti sa rezultatima ranije teorije. U metodološkom smislu generalizacija ne bi predstavljala problem no vodi na glomazne i nepregledne izraze pri čemu ne treba gubiti iz vida da bi ovi izrazi u standardnim teorijama bili još daleko glomazniji i nepregledniji.

2. Korektan harmonijski spektar Frenkel-ovih eksitona*

Ovde će korektan harmonijski spektar biti izveden pomoću jedne unitarne transformacije hamiltoniana sistema koji ne konzervira broj kvazi čestica. U stvari kao što je izloženo u paragrafu 2 prve glave, Agranovič je u /3/ dobio za energiju eksitona izraz I.2.29 za koji je u /15/ i /16/ pokazano da ne predstavlja korektan harmonijski eksitonski spektar nulte aproksimacije.

---

* Osnovni rezultati ovog paragrafa publikovani su u /19/.

Naime u okviru standardne A.S.Q. metode članovi hamiltoniana četvrtog reda po pauli operatorima se sasvim odbacuju a razlika medju pauli i boze komutacionim relacijama se ne uzima u obzir.Ova dva uprošćavajuća postupka dovela su u /3/,a i u drugim radovima,jer je takav način rada bio opšte prihvaćen,do nekorektnog rezultata.U /15/ i /16/ je prvi put dobiven zaista korektan eksitonski spektar ali je korekcija morala da se uvodi u račun naknadno.Metod koji će biti ovde izložen omogućuje da se bez naknadnih razmatranja i popravki odmah i direktno dobije korektan eksitonski spektar.Taj metod se odlikuje ne samo visokom efikasnošću koja je omogućila da se u /19/ i /2o/ rezultati izraze sa tačnošću do članova proporcionalnih sa eta na kvadrat već predstavlja prvi adekvatan prilaz problemu neodržanja kvazi čestica a dovodi,kao što ćemo videti, pored veće tačnosti i do strukturalnih pojednostavljenja konačnih izraza za zakon disperzije i transformacione funkcije koje vezuju eksitonske,fotonske i polaritonske operatore.Ovo poslednje je od posebnog značaja kada se ima u vidu da za izračunavanje svih fizičkih veličina koje karakterišu sistem moraju da se koriste ove transformacione funkcije.Korišćeni metod omogućuje puni obzir prema komutacionim relacijama koje važe za pauli odnosno kvazi pauli operatore i vodi na dobro definisano vakuumsko stanje što omogućuje adekvatno tretiranje kinematičkog dela interakcije.Na taj je način kinematička interakcija ušla u sam matematički aparat usvojenog prilaza i ne mora se uvoditi kao naknadna korektura.Sve to unekoliko podseća na odnos izmedju kvantne mehanike,starih kvantnih teorija i Heisenberg-ovih relacija neodredjenosti.Dok su stare kvantne teorije morale na više manje veštački način da budu kompletirane Heisenberg-ovim relacijama preko naknadno i ad hoc uvedenih kvantnih uslova, dotle tzv. novija (mada već i dosta stara) kvantna teorija, kao što je poznato, konglobira i sadrži Heisenberg-ove relacije u samom svom matematičkom aparatu pri čemu nekomutirajućim operatorima korespondiraju observable koje nisu simultano merljive i to u meri potrebnoj da se zadovolje Heisenberg-ove relacije koje sa svoje strane odredjuju veličinu konstanti kojima komutatori operatora moraju biti jednaki.

Neka je hamiltonian sistema eksitona dat u obliku

$$H = \tilde{E}_0 + \sum_n \Delta P_n^+ P_n + \sum_{mn}{}' \alpha_{mn} P_n^+ P_m + \frac{1}{2}\sum_{mn}{}' \beta_{mn} (P_n^+ P_m^+ + P_m P_n) + \sum_{mn}{}' \gamma_{mn} P_n^+ P_m^+ P_n P_m \qquad \text{II.2.1}$$

gde je $\tilde{E}_0$ energija osnovnog stanja, P pauli operatori (dvonivoska šema), znak $'$ označava da se sabiranje vrši uz uslov $m \neq n$; n i m su vektori rešetke pri čemu je

$$\Delta = E^f - E_0 + \sum_n{}' \{ V_{nm}(0f0f) - V_{nm}(0000) \}$$

$$\alpha_{nn} = V_{nm}(0ff0)$$

$$\beta_{nm} = V_{nm}(00ff)$$

$$\gamma_{mn} = \frac{1}{2} \{ V_{mn}(ffff) + V_{mn}(0000) - 2V_{mn}(0f0f) \}$$

$$\tilde{E}_0 = NE_0 + \frac{1}{2}\sum_{nm}{}' V_{nm}(0000)$$

gde je $V_{nm}(f_n g_n f'_n g'_n) = \int \varphi_{f_n}^* \varphi_{f_m}^* V_{nm} \varphi_{f'_n} \varphi_{f'_m} \, d\vec{r}_n d\vec{r}_m$

tako da $V_{nm}(0000)$ predstavlja interakciju medju molekulima koji se nalaze u osnovnom stanju

$V_{nm}(0f0f)$ predstavlja interakciju pobudjenog molekula m sa nepobudjenim n jer korespondira integrandu

$$\varphi_{0n}^* \varphi_{fm}^* V_{nm} \varphi_{0n} \varphi_{fm}$$

$V_{nm}(0ff0)$ predstavlja prelaz pobudjenja od jednog molekula drugome jer odgovara integrandu $\varphi_{0n}^* \varphi_{fm}^* V_{nm} \varphi_{fn} \varphi_{0m}$ pa molekul m prelazi iz nepobudjenog stanja 0 u stanje f a molekul n iz f u nepobudjeno stanje 0.

Za sve ostale detalje videti /3/ i /11/ a naročito /48/ gde su sva potrebna izvodjenja podrobno izložena.

Pri tome su kod Frenkel-ovih eksitona koeficienti α, β, γ reda 0.1 do 0.01 eV a $\Delta \sim 5$eV. /11/ gde su sa α, β i γ obeležene interakcije sa najbližim susedima tako da je npr. $\beta = \beta_{n, n\pm 1}$ .Iz toga sledi da su svi količnici

$$\frac{\alpha}{\Delta}, \frac{\beta}{\Delta}, \frac{\gamma}{\Delta} \quad \text{reda} \quad \eta \ll 1 \qquad \text{II.2.2}$$

Da bi iz hamiltoniana sistema eksitona II.2.1 eliminisali članove koji ne konzerviraju broj kvazi čestica koristićemo sledeći identitet

$$e^{-S} H e^{S} = H + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \underbrace{[S,[S,[S,\dots[S,H]]]\dots]}_{n \text{ puta}} \qquad \text{II.2.3}$$

koji ćemo nadalje zvati generalisani Weyl-ov identitet.Obrazloženje za ovaj naziv zasnovano je na sledećim razlozima: u slučaju kada operator S komutira sa komutatorom $[S,H]$,II.2.3 se svodi na zatvorenu formu i štaviše na jedan od poznatih oblika (upor./28/ str.286) Weyl-ovog identiteta /59/,/6o/.S druge strane mada se zatvorena forma koja figuriše na levoj strani II.2.3 ne može,strogo govoreći,smatrati identički jednakom ni jednom beskonačnom razvoju po stepenima, odnosno redu, pa ni redu na desnoj strani jednačine II.2.3, ipak posle formalnog razvoja funkcije $e^{\pm S}$ po stepenima može se II.2.3 shvatiti kao suma jednog beskonačnog niza identiteta od kojih je svaki karakterisan jednim fiksiranim stepenom operatora S.

Operator S je antihermitski kako bi transformacija II.2.3 bila unitarna.U stvari S ćemo odabrati u obliku

$$S = \frac{1}{4} \sum_{mn}' W_{mn} (P_m P_n - P_n^+ P_m^+) \qquad \text{II.2.4}$$

Realne funkcije W_{mn} odredićemo iz uslova da glavni deo kvazičestične nekonzervativnosti bude eliminisan iz transformisanog hamiltoniana.Pri tome je u cilju uprošćenja izračunavanja korisno imati u vidu da je $[S, \sigma] = [S_1, \sigma] + [S_1, \sigma]^+$ gde je $S_1 = \frac{1}{4} \sum_{mn}' W_{mn} P_m P_n$ a σ bilo koji hermitski operator.

Posle uvrštavanja u II.2.3 a imajući u vidu II.2.2 nalazi se sledeća integralna jednačina zaodredjivanje funkcija W :

$$W_{nm} = \frac{\beta_{nm}}{\Delta + \gamma_{mn}} - \frac{\sum_s S_{mn} W_{sm}\alpha_{sn}}{\Delta + \gamma_{mn}} \qquad \text{II.2.5}$$

gde je sa S_{mn} obeležen operator simetrizacije koji deluje na sledeći način $S_{mn}\, a_{ns} b_{ms} = \frac{1}{2}(a_{ns} b_{ms} + a_{ms} b_{ns})$. No imajući i dalje u vidu II.2.2 ona se može redukovati na sledeći uslov

$$W_{nm} = \frac{\beta_{nm}}{\Delta}\left(1 - \frac{\gamma_{nm}}{\Delta}\right) - \frac{1}{\Delta^2}\sum_s S_{nm}\, \beta_{sn}\alpha_{sm} \qquad \text{II.2.6}$$

Obzirom na II.2.2 funkcije W_{nm} se mogu napisati u obliku

$$W_{nm} = \frac{\beta_{nm}}{\Delta} + \varepsilon_{nm} \qquad \text{II.2.7}$$

gde je ε_{nm} reda η^2. Kao posledica izvesnih kompenzacija medju članovima proporcionalnim sa ε_{nm} koje se spontano javljaju u toku izračunavanja, za aproksimaciju koja je ovde usvojena (tačnost do članova η^2 inkluzivno) sledi da se članovi ε_{nm} mogu potpuno ispustiti. Dalja razmatranja dovode do zaključka da su nam za tačnost do članova η^2 inkluzivno u generalisanom Weyl-ovom identitetu potrebni samo sledeći komutatori

$$[S,H]\,,\quad [S,[S,H]] \qquad \text{i} \qquad [S,[S,[S,H_\Delta]]]$$

gde je H_Δ dijagonalni član u II.2.1.

U stvari S je proporcionalno sa W koje je prema II.2.7 proporcionalno sa $\frac{\beta}{\Delta}$ pa je S reda eta te je lako odrediti redove veličina komutatora koji figurišu u generalisanom Weyl-ovom identitetu.

Na taj način transformisani hamiltonian posle eliminacije nekonzervativnog člana može da se napiše u obliku

$$H = \sum_n \Lambda P_n^+ P_n + \sum_{nm}{}' M_{mn} P_m^+ P_n + H_4 + H_6 + \dots \qquad \text{II.2.8}$$

Izrazi za Λ, M_{mn}, H_4 i H_6 su dosta složeni a biće navedeni eksplicitno u sledećem paragrafu. Sada koristimo Bose reprezentaciju Pauli operatora /24/ kako bismo odredili moguće doprinose viših članova hamiltoniana harmonijskom delu. Na taj način se nalazi

$$H_4' = -\sum_n \Lambda B_n^{+2} B_n^2 - \sum_{mn}' M_{mn} (B_n^{+2} B_n B_m + B_n^+ B_m^+ B_m^2) \qquad \text{II.2.9}$$

pri tome treba imati u vidu da iako je u aproksimaciji do članova trećeg reda po boze operatorima $P_n = B_n - B_n^+ B_n B_n$, $P_n^+ = B_n^+ - B_n^+ B_n^+ B_n$ ipak u prvom članu desne strane jednačine II.2.9 se ne javlja faktor 2 iz tog razloga što u boljoj aproksimaciji (do članova petog reda) operator P glasi $P_n = B_n - B_n^+ B_n^2 + \frac{1}{2}(1 + \frac{\sqrt{3}}{3}) B_n^{+2} B_n^2 B_n$ i analogna relacija za P pa se za proizvod P^+P dobiva iz članova šestog reda, posle svodjenja na normalne produkte doprinos četvrtog reda takav da se faktor dva redukuje na jedinicu.

Prvi član u II.2.9 može se napisati u obliku $-\Lambda \sum_{mn} \delta_{mn} B_n^+ B_m^+ B_m B_n$ te predstavlja rasejanje eksitona na eksitonima. No iako ovde interakcioni potencijal ima singularitet tipa delta funkcije, i uprkos njegove veličine, on se može ispustiti na osnovu svega što je podrobno navedeno u /24/.

Preostali član u II.2.9 predstavlja operator koji primenjen na funkciju stanja sistema daje rezultat različit od nule samo ako, bilo početno bilo finalno stanje, dopuštaju da dva eksitona budu prisutna u istom čvoru kristalne rešetke što je krajnje neverovatno obzirom na nisku koncentraciju eksitona koja se predpostavlja. Na taj način ako smo zainteresovani samo za korekcije koje nisu proporcionalne eksitonskoj koncentraciji onda, ne samo što se može zanemariti zadnji član u II.2.9 već isto to važi i za sve članove proporcionalne sa $B^+B^+B\,B$ u delu hamiltoniana H_4^B četvrtog reda po ~~boze~~ operatorima transformisanog hamiltoniana II.2.8. Sada bi se još mogao očekivati doprinos iz H_4^B od članova proporcionalnih sa $(B^+B^+B^+B + c.c.)$. No koeficienti ovih članova su reda $\beta\gamma$ i daju korekcije samo u drugom redu teorije perturbacija, reda $\beta\gamma^3$ što prevazilazi red aproksimacije usvojene u ovom radu. Pri tome relacije II.2.2 obezbedjuju ograničenost reda veličine koeficienata M_{nn} u II.2.9 te omogućuju bezbednu primenu perturbacionih metoda.

Sada pristupamo primeni transformacije

$$B_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{ikn} B_k \qquad \text{II.2.10}$$

(gde su n i k vektori) koja dijagonalizuje hamiltonian te je

$$H_2 = \sum_k \mathcal{E}_k B_k^+ B_k \qquad \text{II.2.11}$$

pri čemu je $\mathcal{E}_k = \Lambda + M_k$ gde je $M_k = \sum_{(m \neq n)} M_{mn} e^{ik(n-m)}$.

Kako bi rezultat bio što pregledniji napisaćemo ga za slučaj aproksimacije najbližih suseda i prostu kubnu rešetku. Korektan harmonijski eksitonski energetski spektar koji se dobiva iz ekvavilentnog hamiltoniana dat je ovde sa:

$$\mathcal{E}_k = H_0 + H_\gamma + H_{\gamma^2} \qquad \text{II.2.12}$$

gde je $H_0 = \Delta + \alpha_k$

$$H_\gamma = 2\ell \frac{\beta^2}{\Delta} - \frac{\beta_k^2}{2\Delta}$$

$$H_{\gamma^2} = \frac{1}{\Delta^2}\left\{ \frac{\alpha_k \beta_k^2}{2} - (3\ell-1)\alpha_k \beta^2 + \beta_k^2 \gamma + 2\ell(\ell-2)\beta^2\gamma \right\}$$

gde su α_k, β_k Fourier likovi od α_{mn}, β_{mn} dalje je $\beta = \beta_{n,n+1}$ i analogan izraz za γ dok je ℓ dimenzionalnost, tako da je $\alpha_k = \sum_m' \alpha_{mn} e^{ik(m-n)} = 2\alpha \sum_i \cos a k_i$ gde je $i = x, y, z$ i analogan izraz za β_k.

Član H_0 dobiven je već u /3/ gde član H_γ nije bio korektan zahvaljujući preterano uprošćavajućim pretpostavkama u /3/ odnosno u standardnoj metodi druge kvantizacije kao što je to bilo pokazano u /15/ i ~~/16/~~.

Član H_γ je korektno dobiven prvi put u /15/ i /16/ no tek primenom odgovarajućeg naknadnog postupka i razmatranja u tim radovima. S druge strane član H_γ je dobiven ovde korektno na neposredan način i bez naknadnih popravki zahvaljujući korektnijem prilazu ovde korišćenog metoda.

Što se tiče člana H_7, on predstavlja nov rezultat dobiven prvi put u /19/ zahvaljujući efikasnosti metoda korišćenog u ovom radu i u /19/.(Kao što smo već napomenuli u paragrafu 1, uključivanje članova proporcionalnih sa eta kvadrat u rezultat u nekim slučajevima,vodi na visoko povišenje tačnosti i kod antracena npr. povišava tačnost za dva decimalna mesta).

Iz svega navedenog zaključujemo da je metod koji je ovde prikazan veoma pogodan za tretiranje sistema koji nekonzerviraju broj kvazi čestica,kako svojom efikasnošću tako još i više time što predstavlja korektan i pravi prilaz za tretiranje spomenutih sistema jer eliminacijom nekonzervativnih članova hamiltoniana dovodi do dobro definisanog vakuumskog stanja pri čemu se poštuju specifičnosti paulionskih komutacionih relacija što omogućuje korektno tretiranje kinematičkog dela interakcije.Stoga se posle ove provere izloženog metoda na problemu izvodjenja korektnog harmonijskog spektra Frenkel-ovih eksitona pristupilo čitavom spektru primena toga metoda i to:na problem vezanih stanja (bieksitona), pri čemu je visoka efikasnost primenjenog metoda omogućila da se izvrši i ocena pogodnosti primene Dyson-Maleeve,Bose reprezentacije Pauli operatora za analizu nekonzervativnih sistema Frenkel-ovih eksitona,na problem odredjivanja termodinamičkih osobina Frenkel-ovih eksitona,na problem interakcije zračenja sa kondenzovanom materijom tj.na problem normalnih elektromagnetnih talasa u kristalu,trofotonsku apsorpciju,kombinaciono rasejanje polaritona itd. što će sve biti predmet narednih poglavlja.

3. Bieksitoni *

Poznato je da su kolektivna elektronska pobudjenja, uzrokovana svetlosnim kvantima u molekularnim kristalima kao što su Frenkel-ovi eksitoni, u stanju da formiraju bieksitone (vezana stanja dvaju eksitona) koji predstavljaju tipičan nelinearni optički efekat. No sistemu Frenkel-ovih eksitona odgovara hamiltonian koji ne komutira sa operatorom ukupnog broja kvazi čestica što vodi na niz teškoća vezanih za vakuumsko stanje koje nije dobro definisano. Da se eliminiše ova nekonzervacija treba, kao što smo videli, transformisati hamiltonian koji je izražen pomoću Pauli kreacionih i anihilacionih operatora. Uobičajeni postupak je, kao što smo naveli, primena standardnog A.S.Q. metoda u okviru koga se vrši prelazak na Bose operatore na samom početku analize sa nadom da se sve može korektno uraditi budući da na raspoloženju stoje bilo egzaktna Bose reprezentacija Pauli odnosno kvazi Pauli operatora /24/ /13/ ili Dyson-Maleev-a približna reprezentacija /25/ /26/. No egzaktna Bose reprezentacija predstavlja u stvari jedan beskonačan red po operatorima kreacije i anihilacije tako da to vodi na obavezu da se vrši procena maksimalnih mogućih doprinosa svih odbačenih članova što je, kao što je već bilo napomenuto i kao što ćemo se još uveriti, zadatak znatno teži no što se verovalo u nekim radovima /55/ /54/ i drugima. Dovoljno je na ovom mestu samo podsetiti na činjenicu da transformisani hamiltonian koji se dobiva primenom egzaktne bozonske reprezentacije, kao što je rečeno, sadrži beskonačno mnogo članova višeg reda po ovim operatorima od kojih svaki posle svodjenja na normalne produkte može dati doprinos svim članovima nižih i štaviše članovima drgog reda

---

* Rezultati ovog paragrafa publikovani su u /2o/ kao i veći deo izvodjenja.

po Bose operatorima.Ova okolnost predstavlja mogući uzrok grešaka koje su,kao što ćemo videti katkad dovodile do nekorektnih rezultata.S druge strane Dyson-Maleev-a reprezentacija koja je adekvatna za niske temperature predstavlja samo jednu aproksimativnu metodu čija vrednost se mora uvek iznova proveravati na svakoj novoj klasi problema i čiji stepen tačnosti treba procenjivati egzaktnijim metodama.

Poznato je da transformacije koje su unitarne u odnosu na Bose i Fermi operatore nisu nužno unitarne u odnosu na Pauli operatore, što je slučaj sa većinom najčešće primenjivanih transformacija.Na taj senačin uobičajeni postupak pri kome se odmah prelazi na Bose operatore kako bi se omogućila primena neke od unitarnih transformacija u cilju eliminisanja nekonzervativnog člana hamiltoniana,sukobljavao sa teškoćama koje u sebi sadrži korektna primena egzaktne Bose reprezentacije Pauli ili kvazi Pauli operatora.Ove teškoće kao što smo videli sastoje se u potrebi da se ispravno ocene svi mogući osetni doprinosi članova koji se nameravaju odbaciti.

Izlaz iz ovih teškoća je nadjen pomoću transformacije, unitarne u odnosu na Pauli operatore, čime konutacione relacije ostaju očuvane,koja je u stanju da eliminiše nekonzervativni član hamiltoniana.Tako će kako je to radjeno i u prethodnom paragrafu,i ovde biti iskorišćena transformacija II.2.4 pozajmljena iz kvantne teorije polja i primenjena pre prelaska na Bose operatore baš kao u paragrafu 2 ali ovde odnosno u /2o/ će ona prvi put biti korišćena za analizu energetskog spektra vezanih stanja.Ona, kao što smo videli, eliminiše glavni deo nekonzervacije te vodi na dobro definisano vakuumsko stanje a pri tome konzervira Pauli komutacione relacije i omogućuje uzajamnu kompenzaciju medju članovima transformisanog hamiltoniana na nivou egzaktnih Pauli operatorskih izraza te se tako glavni deo posla obavlja u okviru operatorskog računa koji poštuje komutacione relacije za Pauli operatore.To su ukratko razlozi koji nam dozvoljavaju da verujemo da transformacija za koju se zalažemo predstavlja jedan korektniji prilaz problematici sistema koji ne konzerviraju broj kvazi čestica,od do sada poznatih.I ovde polazimo od hamiltoniana II.2.1 pa koristimo uslov II.2.2,transformaciju II.2.3 sa antihermitskim operatorom II.2.4 te dolazimo do uslova II.2.7.U II.2 je navedeno i kako se odredjuje red veličine bilo koga komutatora koji figuriše u Weyl-ovom identitetu.

Na taj način dobiva se transformisani hamiltonian u obliku

$$H = C + \sum_n \Lambda P_n^+ P_n + \sum_{mn}{}' M_{mn} P_n^+ P_m + \sum_{mn}{}' \Gamma_{mn} P_m^+ P_n^+ P_m P_n +$$
$$+ \sum_{sml}^{a.d.} \Gamma_{snl} P_s^+ P_m^+ P_m P_l + \sum_{msln} \Gamma_{msln} P_m^+ P_s^+ P_l P_n +$$
$$+ \sum_{msn}^{a.d.} G_{msn} (P_m^+ P_s^+ P_n^+ P_n + c.c.) + \sum_{slmn} G_{snln} (P_s^+ P_l^+ P_m^+ P_m + c.c.) +$$
$$+ \sum_{slmn}^{a.d.} D_{slmn} (P_s^+ P_l^+ P_m^+ P_n^+ P_m P_n + c.c.) \qquad \text{II.3.1}$$

gde a.d. znači da su svi indeksi različiti

$$\Lambda = \Delta + \Big(\sum_a W_{ag} \beta_{ag} - \frac{\Delta}{2} \sum_a W_{ag}^2 \Big) + \frac{1}{2} \Big(\sum_a \gamma_{ag} \Big) \Big(\sum_a W_{ag}^2 \Big) - \sum_a \gamma_{ag} W_{ag}^2 -$$
$$- \frac{1}{2} \sum_s \Big\{ W_{sg} \sum_a \Big(\mathop{S}_{ag} W_{as} \alpha_{ag} \Big) + \alpha_{sg} \sum_a W_{ag} W_{as} \Big\} \qquad \text{II.3.2}$$

$$M_{mn} = \alpha_{mn} + \Big(\frac{\Delta}{2} \sum_a W_{an} W_{am} - \sum_a \mathop{S}_{m,n} W_{am} \beta_{an} \Big) + \frac{1}{2} \sum_a W_{am} W_{an} (\gamma_{am} + \gamma_{an} + \gamma_{mn}) +$$
$$+ \frac{1}{2} \mathop{S}_{mn} \sum_a \Big\{ \Big(W_{am} \sum_s \big(\mathop{S}_{a,n} W_{sa} \alpha_{sn} \big) - W_{am} \big(2 \mathop{S}_{a,n} W_{mn} \alpha_{na} \big) \Big) (1 - \delta_{an}) \Big\} \qquad \text{II.3.3}$$

$$\Gamma_{mn} = \gamma_{mn} - \frac{1}{2} \sum_a W_{an}^2 (\gamma_{mn} + \gamma_{na}) + \sum_a W_{na} \Big(\mathop{S}_{na} W_{na} \alpha_{nm} \Big) + \frac{1}{2} W_{mn}^2 \gamma_{mn} \qquad \text{II.3.4}$$

$$\Gamma_{snl} = \Big(2\, \underset{ls}{S}\, W_{nl}\beta_{ns} - \Delta W_{nl}W_{ns}\Big) + \frac{1}{2}\sum_a W_{al}W_{as}\gamma_{an} +$$
$$+ \frac{1}{4}(\gamma_{ns}+\gamma_{nl})\sum_a W_{al}W_{as} - \frac{1}{2}W_{nl}W_{ns}(2\gamma_{ns}+2\gamma_{nl}+\gamma_{sl}) +$$
$$+ \underset{l,s}{S}\Big\{ W_{nl}\Big(\underset{ms}{S} W_{ls}\alpha_{ln}\Big) - W_{nl}\sum_a\Big(\underset{ms}{S} W_{am}\alpha_{as}\Big) -$$
$$- \sum_a W_{al}\Big(\underset{as}{S} W_{ns}\alpha_{na}\Big) + W_{sl}W_{ns}\alpha_{ns}\Big\} \qquad \text{II.3.5}$$

$$\Gamma_{msln} = \frac{1}{4}W_{nl}W_{ns}(\gamma_{mn}+\gamma_{ls}) - \frac{1}{2}\underset{mn}{S} W_{nl}W_{ns}\alpha_{nm} \qquad \text{II.3.6}$$

G_{msn} je reda $\beta\eta$ II.3.7

G_{slmn} je reda $\beta\eta^2$ II.3.8

Jasno je sada da je za aproksimaciju reda eta kvadrat, koja je usvojena u ovom radu moguće zameniti W_{mn} sa $W'_{mn} = \beta_{mn}/\Delta$ u svim gornjim izrazima osim u drugom i trećem članu od Λ odn. M_{mn} koji su stavljeni u zagradu, i u prva dva člana od Γ_{snl} (koji su takodje stavljeni u zagradu). No efektivno vršeći izračunavanje ovih zagrada uvrštavanjem izraza $W_{nm} = W'_{nm} + \varepsilon_{nm}$ nalazi se da se svi članovi proporcionalni sa ε_{mn} medjusobno kompenzuju tako da se svuda u izrazima II.3.2 do II.3.6 može W_{nm} jednostavno zameniti sa W'_{nm}.

Kao i u paragrafu 2, tek sada se prelazi na Bose operatore pomoću egzaktne Bose reprezentacije Pauli operatora /24/ pri čemu se zadržavaju samo članovi razvoja II.2.3 koji su potrebni za odabranu tačnost (do članova proporcionalnih sa eta kvadrat inkluzivno). Pri tome se ima u vidu da je operator S proporcionalan sa W a ova pak funkcija je sa svoje strane kao što smo videli proporcionalna sa eta.

Prednosti koje pruža egzaktna Bose reprezentacija Pauli operatora u odnosu na druge poznate (približne) reprezentacije manifestuje se i time što je, pored drugih osobina, u stanju da dâ i korektne psi funkcije koje ne zahtevaju dodatne pretpostavke (upor./61/).

Pre no što se napiše hamiltonian izražen Bose operatorima treba ga što je moguće više uprostiti. Tako analogno onome što čine i ostali radovi koji su obradjivali ovu problematiku, a koje smo već citirali, i s tim što se ovde postupak mora saobraziti povišenim zahtevima tačnosti, treba odbaciti sve članove proporcionalne sa eta na treći, i višim stepenima od tri. Preostale treba onda napisati u obliku normalnih proizvoda. Iz dobivenog rezultata se onda odbacuju svi normalni produkti sa po 6 i više operatora B odn. B^+ koji imaju jednak broj anihilacionih i kreacionih operatora jer komutator operatora B^+B^+ sa tim članovima primenjen na vakuumsko stanje daje nulu. Članovi proporcionalni sa $\beta\eta$ koji imaju različit broj operatora B^+ i B takodje se odbacuju jer u prvom redu teorije perturbacija oni ne daju doprinos energetskom spektru a u drugoj aproksimaciji perturbacione teorije daju doprinose proporcionalne sa $\beta^2\eta^2\frac{1}{E_2-E_4}$ što je reda $\beta\eta^3$ te prevazilazi tačnost koju smo postavili za cilj u ovom radu. Na taj način hamiltonian dobiva sledeći oblik

$$H = C + \sum_{n} \Lambda B_n^+ B_n + \sum_{mn}{}' M_{mn} B_n^+ B_m - \sum_{mn}{}' \Lambda B_n^{+2} B_n^2 - \sum_{mn}{}' M_{mn} B_n^+ B_m^+ B_m^2 -$$
$$- \sum_{mn}{}' M_{mn} B_n^{+2} B_n B_m + \sum_{mn}{}' \Gamma_{mn} B_m^+ B_n^+ B_m B_n +$$
$$+ \sum_{sml}^{a.d.} \Gamma_{sml} B_s^+ B_m^+ B_m B_l + \sum_{msln}^{a.d.} \Gamma_{msln} B_m^+ B_s^+ B_l B_n \qquad \text{II.3.9}$$

gde su Λ, M_{mn} i Γ-ovi dati pod II.3.2 do II.3.6 i gde sve funkcije W_{mn} treba zameniti sa $W'_{mn} = \beta_{nm}/\Delta$

Sada se primenjuje Fourier transformacija

$$B_{\vec{n}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} B_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{n}}, \quad \sigma_{\vec{m}\vec{n}} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \sigma_{\vec{k}} e^{i\vec{k}(\vec{m}-\vec{n})} \quad \text{gde je } \sigma = \alpha, \beta, \gamma \qquad \text{II.3.10}$$

pri čemu je u aproksimaciji najbližih suseda za prostu kubnu rešetku

$$\sigma_{\vec{k}} = 2\sigma \sum_{i=x,y,z} \cos a k_i \qquad \sigma = \alpha, \beta, \gamma \qquad \text{II.3.11}$$

gde je a konstanta rešetke.

Prilikom primene Fourier-ove transformacije II.3.10 treba izričito voditi računa o tome da su svi indeksi kod svakog od koeficienata M_{mn}, Γ_{msln}, i Γ_{snl} medjusobno različiti.

Na taj način transformisani efektivni hamiltonian glasi:

$$H' = \sum_{\vec{k}} \theta_{\vec{k}} B^+_{\vec{k}} B_{\vec{k}} + \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}_1 \vec{k}_2 \vec{k}_3} A(\vec{k}_1 \vec{k}_2 \vec{k}_3) B^+_{\vec{k}_1} B^+_{\vec{k}_2} B_{\vec{k}_3} B_{\vec{k}_1+\vec{k}_2-\vec{k}_3} \qquad \text{II.3.12}$$

gde je $\theta_{\vec{k}} = \Lambda + M_{\vec{k}} \qquad A(\vec{k}_1 \vec{k}_2 \vec{k}_3) = -\Lambda - M_{\vec{k}_1} - M_{\vec{k}_2} + \Gamma(\vec{k}_1 \vec{k}_2 \vec{k}_3)$ II.3.13

i

$$\Lambda = \Delta + \frac{\ell \beta^2}{\Delta} + 2\ell(\ell-1)\frac{\beta^2 \gamma}{\Delta^2} \qquad \text{II.3.14}$$

$$M_{\vec{k}} = \alpha_{\vec{k}} - \frac{\beta^2_{\vec{k}}}{2\Delta} + \frac{\ell \beta^2}{\Delta} + \frac{1}{\Delta^2}\left\{\gamma(\beta^2_{\vec{k}} - 2\ell\beta^2) + \frac{1}{2}\alpha_{\vec{k}}\beta^2_{\vec{k}} - \alpha_{\vec{k}}\beta^2(3\ell-1)\right\} \qquad \text{II.3.15}$$

$$\Gamma(\vec{k}_1 \vec{k}_2 \vec{k}_3) = \gamma_{\vec{k}_1-\vec{k}_3} + \frac{1}{\Delta}(\beta_{\vec{k}_1}\beta_{\vec{k}_3} - \beta\beta_{\vec{k}_1-\vec{k}_3}) + \frac{1}{2\Delta^2}\Big\{(\alpha_{\vec{k}_1} + \alpha_{\vec{k}_3})(2\beta\beta_{\vec{k}_1-\vec{k}_3} - 2\beta_{\vec{k}_1}\beta_{\vec{k}_3} +$$
$$+ 2\ell\beta^2 - 3\beta^2) + 2\ell\alpha\beta(\beta_{\vec{k}_1} + \beta_{\vec{k}_3}) - \frac{1}{2}(\alpha_{\vec{k}_1} + \alpha_{\vec{k}_1+\vec{k}_2-\vec{k}_3})(\beta_{\vec{k}_2}\beta_{\vec{k}_3} - \beta_{\vec{k}_2-\vec{k}_3}) +$$
$$+ \frac{1}{2}\beta(\beta_{\vec{k}_2} + \beta_{\vec{k}_3})(\alpha_{\vec{k}_1+\vec{k}_2} + \alpha_{\vec{k}_1-\vec{k}_3}) + \beta_{\vec{k}_1}\beta_{\vec{k}_3}(\gamma_{\vec{k}_1-\vec{k}_3} + \gamma_{\vec{k}_1+\vec{k}_2} - 6\gamma) + 2(3-2\ell)\beta^2\gamma_{\vec{k}_1-\vec{k}_3} -$$
$$- 2\gamma\beta^2_{\vec{k}_1-\vec{k}_3} + 6\ell\beta^2\gamma + (\beta^2_{\vec{k}_1} + \beta^2_{\vec{k}_3})\left(\frac{1}{2}\gamma_{\vec{k}_1-\vec{k}_3} - \gamma\right)\Big\} \qquad \text{II.3.16}$$

Ovde ćemo sada najpre da izrazimo eksplicitno koeficienat koji stoji uz proizvod $B^+_k B_k$ u izrazu II.3.12 i koji predstavlja harmonijski deo hamiltoniana te daje energetski spektar eksitona u visokoj aproksimaciji:

$$\theta_{\vec{k}} = \Delta + \alpha_{\vec{k}} - \frac{\beta^2_{\vec{k}}}{2\Delta} + \frac{2\ell\beta^2}{\Delta} + \frac{1}{\Delta^2}\left\{\frac{\alpha_{\vec{k}}\beta^2_{\vec{k}}}{2} - \alpha_{\vec{k}}\beta^2(3\ell-1) + \beta^2_{\vec{k}}\gamma + 2\ell^2\beta^2\gamma - 4\ell\beta^2\gamma\right\} \qquad \text{II.3.17}$$

On se,kao što je trebalo i očekivati,tačno poklapa sa izrazom II.2.12.

S druge strane uzimajući u obzir simetrije koje su svojstvene strukturi izraza II.3.12 jasno je da se funkcija $A(\vec{k}_1 \vec{k}_2 \vec{k}_3)$ može uvek učiniti simetričnom u odnosu na permutaciju argumenata $\vec{k}_1$ i $\vec{k}_2$ .Isto važi i za funkciju $\Gamma(\vec{k}_1 \vec{k}_2 \vec{k}_3)$ a takodje i za permutaciju $\vec{k}_3$ sa $(\vec{k}_1 + \vec{k}_2 - \vec{k}_3)$.

S druge strane kao što je poznato energije vezanih stanja se mogu odrediti kao polovi Green-ove funkcije (o ulozi ovih funkcija u statističkoj fizici biće više reči u narednom paragrafu)

$$G(\vec{k}, \vec{s}) = \sum_{\vec{p}} \langle\langle B_{\vec{k}+\vec{s}-\vec{p}} B_{\vec{p}} | B^+_{\vec{k}} B^+_{\vec{s}} \rangle\rangle \qquad \text{II.3.18}$$

pri čemu stvarna elementarna pobudjenja kreira operator B_k^+ a $\vec{p},\vec{k}$ i $\vec{s}$ predstavljaju talasne vektore. Green-ova funkcija koja figuriše pod sumom je dvovremenska niskotemperaturska (T=0) Green-ova funkcija u energetskoj reprezentaciji.

Za funkciju

$$\Gamma_{\vec{Q}}(\vec{q}) = G\left(\frac{\vec{Q}}{2}+\vec{q}, \frac{\vec{Q}}{2}-\vec{q}\right) \qquad \text{II.3.19}$$

koja je kao što se to lako vidi iz II.3.18 simetrična po q dobiva se uz II.3.12 standardnim postupkom sledeća Fredholm-ova integralna jednačina druge vrste sa degenerisanim jezgrom.

$$\left(E-\theta_{\frac{\vec{Q}}{2}+\vec{q}}-\theta_{\frac{\vec{Q}}{2}-\vec{q}}\right)\Gamma_{\vec{Q}}(\vec{q}) = \frac{i}{\pi}+\frac{\ell}{N}\sum_{\vec{q}'}\sum_{\vec{q},-\vec{q}} A\left(\frac{\vec{Q}}{2}+\vec{q}', \frac{\vec{Q}}{2}-\vec{q}', \frac{\vec{Q}}{2}+\vec{q}\right)\Gamma_{\vec{Q}}(\vec{q}') \qquad \text{II.3.2o}$$

gde su A i θ dati pod II.3.13. Ova integralna jednačina može se svesti na sistem linearnih algebarskih jednačina. Sekularna jednačina korespondentnog homogenog sistema tada definiše polove funkcije II.3.18. U opštem slučaju pak ta sekularna jednačina se može rešiti samo numerički. U tom slučaju se može koristiti jednačina II.3.2o uz II.3.13 te izvršiti numeričko izračunavanje sa željenom tačnošću. Ovde se pak u taj račun nećemo upuštati no razmatraćemo jednodimenzionu rešetku koja može imati štaviše i praktičnu primenu. U stvari postoje neke jednodimenzione strukture kao što su polimeri i biostrukture u kojima eksitonski mehanizam igra značajnu ulogu /11/ str.127. U tom se slučaju II.3.2o svodi na

$$\Gamma_Q(q) = Y_Q(q) + \sum_{s=1}^{4} I_s(Q)\,\frac{P_Q^{(s)}(q)}{P_Q^{(0)}(q)} \qquad \text{II.3.21}$$

gde je $I_s(Q) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{\pi}\Gamma_Q(q)\cos^{s-1}q\,dq$ $\quad s=1,2,3,4 \quad$ $Y_Q(q) = -\frac{i}{\pi}\frac{1}{4\alpha P_Q^{(0)}(q)}$

$$P_Q^{(0)}(q) = 2\eta^2\phi(4\phi^2-3)\cos^3 q + \eta(1-2\phi^2)(\Omega-2\eta\tau)\cos^2 q + \phi\left[1+2\eta^2(2-3\phi^2)\right]\cos q + \bar{\beta} + \phi^2\eta\Omega + \eta^2\tau(1-2\phi^2)$$

$$P_Q^{(1)}(q) = 2\eta^2\phi(4\phi^2-3)\cos^3 q + \left[\Omega\eta(1-2\phi^2)+\tau\eta^2(4\phi^2-3)\right]\cos^2 q + \phi\left[1+\eta^2(7-10\phi^2)\right]\cos q + \bar{\alpha} - \frac{1}{2}\Omega\eta + 2\phi^2\Omega\eta + \tau\eta^2\left(\frac{5}{2}-4\phi^2\right)$$

$$P_Q^{(2)}(q) = \eta^2\tau(1-2\phi^2)\cos^3 q + 2\eta^2(4\phi^2-3)\cancel{\phi\cos}^2 q + \left[\eta\Omega-2\eta\Omega\phi^2-\tau-\tau\eta^2(4\phi^4-10\phi^2+3)\right)\cos q + \phi\left[1+\eta^2(7-10\phi^2)\right]$$

$$P_Q^{(3)}(q) = 2\eta^2\tau\cos^2 q + 2\eta^2(4\phi^2-3)\phi\cos q + \Omega\eta(1-2\phi^2) + \eta^2\tau(4\phi^2-3)$$

$$P_Q^{(4)}(q) = \eta^2\tau(1-2\phi^2)\cos q + 2\eta^2\phi(4\phi^2-3)$$

$$\phi \equiv \cos\frac{Q}{2} \qquad \bar{\alpha} \equiv \frac{\Delta}{2\alpha} \qquad \bar{\beta} \equiv \frac{2\Delta - E}{4\alpha} \qquad \Omega \equiv \frac{\beta}{\alpha} \qquad \tau \equiv \frac{\gamma}{\alpha} \qquad \eta = \frac{\beta}{\Delta}$$

korespondentna sekularna jednačina glasi:

$$\left| \delta_{rs} - N_{rs}(Q) \right| = 0 \qquad \text{II.3.22}$$

gde je

$$N_{sr} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{P_Q^{(s)}(q)}{P_Q^{(0)}(q)} \cos^{r-1} q \, dq \qquad r, s = 1, 2, 3, 4$$

Na taj način kada je potrebno može se energetski spektar vezanih stanja odrediti u visokoj aproksimaciji iz II.3.22. S druge strane rešenja u zatvorenom obliku mogu se očekivati samo u specijalnim slučajevima kada je $Q = \pm\frac{\pi}{2}$ i $Q = \pm\pi$

Sada kada je ceo problem iznalaženja vezanih stanja redukovan na čisto algebarsko pitanje definisano u potpunosti uslovom II.3.22 ograničićemo se nadalje na niži stepen aproksimacije i odbacićemo sve članove u izrazima za $P_Q^{(i)}(q)$ koji su reda η^2. Tada se II.3.22 svodi na determinantu trećeg reda.

Kako bismo olakšali naredna uporedjenja sa izrazima i rezultatima dobivenim drugim metodama ili u drugim radovima napisaćemo eksplicitno za jednodimenzioni slučaj sledeće izraze:

$$H' = \sum_k \left(\Delta + \alpha_k - \frac{\beta_k^2}{2\Delta} + \frac{2\beta^2}{\Delta} \right) B_k^+ B_k +$$
$$+ \frac{1}{N} \sum_{k_1 k_2 k_3} \Big\{ -\Delta - \frac{3\beta^2}{\Delta} - \alpha_{k_1} - \alpha_{k_3} + \frac{1}{2\Delta}\beta_{k_1}^2 + \frac{1}{2\Delta}\beta_{k_3}^2 + \gamma_{k_1-k_3} +$$
$$+ \frac{1}{\Delta}\left(\beta_{k_1}\beta_{k_3} - \beta\beta_{k_1-k_3}\right) \Big\} B_{k_1}^+ B_{k_2}^+ B_{k_3} B_{k_1+k_2-k_3} \qquad \text{II.3.23}$$

a za Green-ovu funkciju imaćemo sledeću integralnu jednačinu:

$$\Big\{ E - 2\Delta - 4\frac{\beta^2\phi^2}{\Delta} - 4\alpha\phi\cos q + 4\frac{\beta^2}{\Delta}(2\phi^2-1)\cos^2 q \Big\} \Gamma_Q(q) =$$
$$= \frac{i}{\pi} + \frac{1}{N}\sum_{q'} \Big\{ -2\Delta + \frac{2\beta^2}{\Delta} - \frac{8\beta^2\phi^2}{\Delta} - 4\alpha\phi\cos q - 4\alpha\phi\cos q' + \left(\frac{8\beta^2\phi^2}{\Delta} - \frac{4\beta^2}{\Delta} + 4\gamma \right)\cos q \cos q' +$$
$$+ \frac{4\beta^2}{\Delta}(2\phi^2-1)\cos^2 q + 4\frac{\beta^2}{\Delta}(2\phi^2-1)\cos^2 q' \Big\} \Gamma_Q(q') \qquad \text{II.3.24}$$

Rešavajući korespondentnu sekularnu jednačinu imamo za $Q=\pm\pi/2$ i $Q=\pm\pi$

$$E_1(\pm\tfrac{\pi}{2})=0 \qquad E_2(\pm\tfrac{\pi}{2})=2\Delta+2\gamma+\frac{\alpha^2}{\gamma}+2\eta\beta \qquad \text{II.3.25}$$

$$E_1(\pm\pi)=0 \qquad E_2(\pm\pi)=2\Delta+2\gamma+\eta\beta \qquad \text{II.3.26}$$

Kako je $\eta\ll 1$,potreban (ali ne i dovoljan)uslov za nastajanje vezanog stanja je u oba slučaja da dinamički koeficient γ bude negativan što odgovara privlačnoj eksitonsko-eksitonskoj interakciji.

Rezultati II.3.25 i II.3.26 koji su dobiveni ovde pomoću primene generalisanog Weyl-ovog identiteta u potpunosti su saglasni sa rezultatima koji su u /2o/ dobiveni ispravnom primenom Dyson-Maleev-e reprezentacije.Ovo poslednje se u nekoliko razlikuje od rezultata dobivenih u /54/ i to iz razloga podrobno navedenih u /2o/.No rad /2o/ je pored izračunavanja energije vezanih stanja i zakona disperzije u aproksimaciji do članova eta na kvadrat inkluzivno,a budući da koristi egzaktnu Bose reprezentaciju Pauli operatora i da upravo predlaže jednu novu tačniju metodu čiju efikasnost želi da demonstrira imao za cilj i procenu valjanosti aproksimativne Dyson-Maleev-e Bose reprezentacije Pauli operatora u primeni na izračunavanje zakona disperzije i vezanih stanja eksitona.Stoga je potpuno slaganje, u okviru aproksimacije do članova linearnih po eta inkluzivno,izraza dobivenih u /2o/ pomoću aproksimativne Dyson-Maleev-e reprezentacije sa rezultatima II.3.25 i II.3.26 koji su dobiveni pomoću našeg egzaktnog (u okviru korišćene aproksimacije) metoda, poslužilo samo kao povod da se u /2o/ ide dalje,do višeg stepena aproksimacije kako bi se odredio red aproksimacije za koji će aproksimativna Dyson-Maleev-a reprezentacija početi da pokazuje svoju netačnost.I taj zadnji cilj koji je sadržavao program rada /2o/ uspešno je ostvaren pa je u tom radu dokazano da u aproksimaciji do članova reda eta na kvadrat inkluzivno, Dyson-Maleev-a reprezentacija uprkos nekoliko korektnih članova proporcionalnih sa eta na kvadrat, daje i neke koji to nisu, te je tako u /2o/ pokazano da u toj aproksimaciji Dyson-Maleev-Bose reprezentacija nije više u stanju da daje tačne rezultate i zaključeno je da je diskrepanca u energetskom spektru koji se dobiva primenom ove reprezentacije, koja se javlja samo u aproksimaciji reda eta na kvadrat i višoj (što je već sasvim dovoljno da ovu aproksimativnu reprezentaciju svrsta medju veoma uspešne), posledica inherentne nepotpunosti Dyson-Maleev-e reprezentacije (nesimetričnost u odnosu na operaciju adjungovanja).

Posle ove digresije koja se odnosila na ocenu valjanosti Dyson-Maleev-e reprezentacije vratimo se rezultatima II.3.25 i II.3.26 i njima korespondentnim rezultatima u drugim, ranijim radovima. Tako npr. rezultati dobiveni u /55/ nisu korektni što je navedeno u /2o/ i to iz dva razloga. Prvo jer nivoi E_3 i E_4 ne postoje i rezultat su omaške u izračunavanju a drugo (ovo važi i za /54/) efektivan hamiltonian u tim radovima nije sasvim korektan što je posledica glomaznosti načina na koji je on tamo izveden (mada je taj isti metod tzv. u-v transformacija korektno bio primenjen u radovima /15/ i /16/), kao i teškoća vezanih za korektnu procenu svih mogućih osetnih doprinosa koji potiču od članova koji se javljaju posle primene egzaktne Bose reprezentacije Pauli operatora. U /2o/ je pokazano da doprinos dijagonalnom delu hamiltoniana koji potiče od npr. nekog malog nekonzervativnog člana ne može da se proceni ako se ne uzme u obzir i prisustvo ostalih članova hamiltoniana višeg reda jer bi uklanjanje onog prvog zahtevalo jednu dodatnu transformaciju a najveći doprinos koji se javlja pri njenoj primeni može biti uzrokovan prisustvom nekoga od viših članova hamiltoniana. Ovo čini spomenutu, već ionako tešku, procenu doprinosa članova hamiltoniana raznog reda još težom.

Pošto smo ukazali na ove teškoće, lako je shvatiti da u efektivnom hamiltonianu radova /55/ i /54/ nisu bili uključeni svi mogući članovi koji bi mogli dati osetan doprinos. Sve su to bile posledice glomaznog aparata i neusavršenosti prilaza koji su u tim i ranijim radovima drugih autora korišćeni iz jednostavnog razloga što bolji prilaz nije bio poznat. Na taj način, prilaz koji je u /2o/ predložen i u ovom radu izložen i primenjen ne samo što je efikasniji od prethodnih no imamo osnova da verujemo da takodje predstavlja čistiji i adekvatniji prilaz od dosada poznatih.

4. Termodinamička analiza sistema Frenkel-ovih eksitona*

Dicke je u /62/ diskutovao o superradiativnim stanjima i time pobudio interesovanje istraživača za mnoge nove probleme tako da su i termodinamičke osobine Frenkel-ovih eksitona, od kojih se neke mogu odrediti na osnovu analogije iz poznatih osobina hamiltoniana Heisenberg-ovog modela iz teorije magnetizma, počele da ulaze u krug zanimljivih istraživanja /63/.

Da bi se ispitale termodinamičke osobine sistema Frenkel-ovih eksitona korisno je uvesti parametar σ koji predstavlja meru uredjenosti molekula analogno korespondentnom parametru koji se normalno koristi u teoriji magnetizma. Tako je npr. Dicke razmatrao u /62/ razliku broja molekula u eksitiranom i osnovnom stanju. Pri tome je stanje pri kome σ ima minimalnu vrednost nazvano superradiatiativno. Ovakvo stanju je od posebnog intere-

---

* Rezultati ovog paragrafa kao i veći deo izvodjenja publikovani su u /21/.

sa jer se kristal doveden u takvo stanje može koristiti kao laser.

U ovom radu biće izvršena analiza temperaturne zavisnosti parametra σ i biće razmatrani potrebni uslovi za prelaz u superradiativno stanje. U stvari glavni problem vezan za ovakvu analizu nastaje baš kao posledica nekonzervacije kvazi čestica što onemogućava neposrednu primenu standardnih metoda /25/ /64/ /23/ koje bi inače bile adekvatne za rešavanje problema temperaturne zavisnosti parametra uredjenosti. Stoga je izlaz iz ovih teškoća nadjen u primeni metoda izloženog i primenjenog u paragrafima 1,2 i 3 druge glave kojim se hamiltonian sistema transformiše tako da transformisani hamiltonian konzervira, u granicama željene aproksimacije, broj kvazi čestica a potom se pristupa bezbednoj primeni već spomenutih standardnih metoda.

Hamiltonian sistema je dat izrazom II.2.1 pa koristeći generalisan Weyl-ov identitet i uslov II.2.2 dolazimo do transformisanog hamiltoniana Heitler-Londonovog tipa

$$H = C + \sum_{n} \Lambda P_n^+ P_n + \sum_{nm}{}' M_{mn} P_n^+ P_m + \sum_{mn} \Gamma_{mn} P_m^+ P_n^+ P_m P_n +$$
$$+ \sum_{sml}{}' \Gamma_{sml} P_s^+ P_m^+ P_m P_l + \sum_{msln}{}' \Gamma_{msln} P_m^+ P_s^+ P_l P_n +$$
$$+ \sum_{slmn} L_{slmn} \left(P_s^+ P_l^+ P_m^+ P_n + c.c. \right) + H_6 \qquad \text{II.4.1}$$

gde su koeficienti Λ, M i Γ-ovi dati pod II.3.2 do II.3.6, znak $'$ nad sigmom označava da se sabiranje vrši samo po različitim indeksima pri čemu je L reda $\Delta\eta$ pa se, obzirom na činjenicu da ćemo ovde vršiti analizu samo do članova kvadratnih po parametru eta i obzirom na rezonman analogan onome koji je naveden u paragrafu 3 ispred izraza II.3.9, članovi u kojima figuriše L mogu, kao što ćemo videti, sasvim ispustiti.

Parametar uredjenosti se može izraziti na sledeći način

$$\sigma = a^+_{n0}a_{n0} - a^+_{nf}a_{nf} = 1 - 2\langle P^+_n P_n \rangle \qquad \text{II.4.2}$$

(zavisnost od čvora rešetke odnosno od n je samo prividna jer su svi čvorovi identični).Pri tome indeks o označava nepobudjeno stanje a f jedino moguće pobudjeno stanje (dvonivoska šema).Ovaj parametar karakteriše stepen tzv. "optičke napumpanosti" koji dostiže najveću vrednost pri uslovu $\sigma = \sigma_{min}$.

Najpre ćemo analizirati ponašanje parametra σ na niskim temperaturama primenjujući metod koji su prv-i koristili K$_u$lić i Tošić u /65/ a koji u teoriji magnetizma vodi na već provereni Dyson-ov rezultat.Tako će analiza biti izvedena uz pomoć dvovremenskih temperaturnih Green-ovih funkcija.Da bi se mogle dekuplovati Green-ove funkcije višeg reda iz lanca spregnutih jednačina, biće korišćena Wick-ova teorema /23/ i /66/ str.163. Zbog toga je potrebno da se predje od Pauli na Bose operatore budući da Wick-ova teorema važi za Bose ali ne i za Pauli operatore.Ovde treba napomenuti da je dekuplovanje pomoću Wick-ove teoreme, primenjeno na Pauli operatore već vodilo u teoriji magnetizma na pogrešne rezultate sa korekcijama za σ koje su bile proporcionalne sa T^3.Upor./23/ i /67/.Na taj način se metod koji će biti ovde primenjen razlikuje od stadardnih na tri načina: a)sistem jednačina kretanja napisan je neposredno za Fourier likove. b) izvršen je prelaz od Pauli na Bose operatore pre primene Wick-ove teoreme, kako bi se ona mogla korektno primeniti. c) korišćena je egzaktna Bose reprezentacija Pauli operatora /24/ i /13/.

a),b), i c) u teoriji magnetizma vode na korektan Dyson-ov rezultat kao što je to pokazano u /65/.

Po završetku analize ponašanja parametra uredjenosti na niskim temperaturama biće ispitano ponašanje ovog parametra na visokim temperaturama pri čemu će biti korišćena aproksimacija haotičnih faza tzv. R.P.A. a takodje će biti razmatrani uslovi koji bi omogućavali da se ostvari superradiativno stanje.

U ovom paragrafu biće korišćene Green-ove funkcije za slučaj T=0 kao i za slučaj T≠0 pa je umesno potsetiti na sledeće: jedan od veoma uspešnih metoda statističke fizike je metod Green-ovih funkcija.On omogućava izračunavanje kako mikroskopskih (energija elementarnih eksitacija i vreme njihovog života)tako i makroskopskih karakteristika sistema.Primena metoda Green-ovih funkcija u nerelativističkoj teoriji mnogih tela pri nultoj temperaturi najpre je izložena u /68/ i /69/ na predlog Bogoljubova.U daljem razvitku ovog metoda veliku je ulogu odigrala spektralna teorema Källen-Lehmann-a /7o/ i /71/ i to u vezi zadataka koji su bili postavljeni u kvantnoj teoriji polja.Prenošenje ove teoreme na slučaj nerelativističkog problema mnogih čestica /72/ omogućilo je da se uspostavi veza singularnih tačaka funkcije Green-a sa karakteristikama energetskog spektra sistema što će u ovom radu biti višestruko korišćeno.

Pokušaj izgradnje aparata pogodnog za slučaj T≠0 najpre je potekao od Matsubara-e /73/ no u tom radu razmatrao je samo Green-ove funkcije nezavisne od vremena što nije omogućavalo primenu na izučavanje energetskog spektra sistema.Potom je usledilo uopštavanje pa je slučaj proizvoljne temperature uspešno obradjen u radovima /74/ do /84/.Veoma mi je bio koristan i članak Zubarjeva /85/.

Sada prelazimo na analizu sistema eksitona na niskim temperaturama.Polazimo od hamiltoniana Heitler-London-ovog tipa II.4.1 kod koga je eliminisan efekat neodržanja kvazi čestica sa tačnošću do članova kvadratnih po malom parametru eta koji predstavlja,kako je to već navedeno u paragrafu 1,odnos izmedju širine zone elementarnih pobudjenja i energije eksitacije izolovanog molekula kristala.

Jednačina kretanja za operator P_n glasi

$$E \langle\langle P_{\vec{f}} | P_{\vec{g}}^{+} \rangle\rangle = \frac{i}{2\pi} \langle [P_{\vec{f}}, P_{\vec{g}}^{+}] \rangle + \langle\langle \Omega_{\vec{f}} | P_{\vec{g}}^{+} \rangle\rangle \qquad \text{II.4.3}$$

gde je $\Omega_{\vec{f}} = [P_{\vec{f}}, H]$. $\langle [P_{\vec{f}}, P_{\vec{g}}^{+}] \rangle = (1 - 2\langle P_{\vec{f}}^{+} P_{\vec{f}} \rangle)\, \delta_{\vec{f}\vec{g}}$

Članove četvrtog reda tipa $P^{+}P^{+}P^{+}P$ + c.c. ispustićemo iz hamiltoniana II.4.1 jer bi oni, obzirom na ono što je već rečeno u vezi koeficienta L mogli da daju samo doprinose proporcionalne kvadratu koncentracije. Na taj način

$$\Omega_{\vec{f}} = \Lambda P_{\vec{f}} + \sum_{\vec{m}} M'_{\vec{m}\vec{f}} P_{\vec{m}} - 2\sum_{\vec{m}} M'_{\vec{m}\vec{f}} P_{\vec{f}}^{+} P_{\vec{f}} P_{\vec{m}} + 2\sum_{\vec{m}} \Gamma'_{\vec{m}\vec{f}} P_{\vec{m}}^{+} P_{\vec{m}} P_{\vec{f}} +$$
$$+ \sum_{\vec{m}\vec{b}} \Gamma'_{\vec{f}\vec{m}\vec{b}} P_{\vec{m}}^{+} P_{\vec{m}} P_{\vec{b}} + \sum_{\vec{s}\vec{b}} \Gamma'_{\vec{s}\vec{f}\vec{b}} P_{\vec{s}}^{+} P_{\vec{f}} P_{\vec{b}} + \sum_{\vec{s}\vec{b}\vec{m}} (\Gamma'_{\vec{f}\vec{s}\vec{b}\vec{m}} + \Gamma'_{\vec{s}\vec{f}\vec{b}\vec{m}}) P_{\vec{s}}^{+} P_{\vec{b}} P_{\vec{m}} \qquad \text{II.4.4}$$

Znak ′ nad koeficientima M i Γ koji su dati pod II.3.2 do II.3.6 označava da se pri sumiranju ima smatrati da se oni anuliraju kadgod im svi indeksi nisu različiti.

Koristeći hamiltonian II.4.1 moguće je i dalje nastaviti analizu u aproksimaciji reda $\beta\gamma^2$ no jednostavnosti radi ograničićemo se u sledećim izvodjenjima na aproksimaciju reda $\beta\gamma$. Za Fourier likove u aproksimaciji najbližih suseda iz II.4.3 i II.4.4 se tada dobiva

$$\left(E - \Lambda - \alpha_{\vec{k}} + \frac{\beta_{\vec{k}}^{2}}{2\Delta} - \frac{\ell\beta^{2}}{\Delta}\right) \langle\langle P_{\vec{k}} | P_{\vec{k}}^{+} \rangle\rangle = \frac{i}{2\pi}(1 - 2\langle P_{\vec{f}}^{+} P_{\vec{f}} \rangle) +$$
$$- \frac{2}{N} \sum_{\vec{q}_1 \vec{q}_2} \Big\{ \alpha_{\vec{q}_1} - \frac{\beta_{\vec{q}_1}^{2}}{2\Delta} + \frac{\ell\beta^{2}}{\Delta} - \gamma_{\vec{q}_1 - \vec{q}_2} + \frac{\beta\beta_{\vec{q}_1 - \vec{q}_2}}{\Delta} - \qquad \text{II.4.5}$$
$$- \frac{1}{2\Delta} \beta_{\vec{q}_1} (\beta_{\vec{k}} + \beta_{\vec{q}_2}) \Big\} \langle\langle P_{\vec{q}_2}^{+} P_{\vec{q}_1} P_{\vec{k} - \vec{q}_1 + \vec{q}_2} | P_{\vec{k}}^{+} \rangle\rangle$$

Kako je za eksitone $\alpha \neq \gamma$ (pri čemu su α i γ matrični elementi interakcije $\alpha_{\vec{n}\vec{m}}$ i $\gamma_{\vec{n}\vec{m}}$ najbližih suseda) to izračunavanja koja idu do prvog stepena po koncentraciji Bozona pri dekuplovanju viših Green-ovih funkcija, vode na rezultat koji je korektan do članova T^3 inkluzivno. U teoriji magnetizma pak je $\alpha = \gamma$ tako da isti prilaz obezbedjuje rezultat korektan do članova T^4. (videti /65/). Izračunavanja koja bi uključivala kvadratne članove po koncentraciji vodila bi na korekciju masenog operatora reda $12(\alpha-\gamma)\tau^3$ pri čemu je $\tau = kT/4\pi|\alpha|$, što bi dalo za srednji broj eksitona doprinos proporcionalan sa $\tau^{7/2}$.

Sada prelazimo na Bose operatore pomoću egzaktne Bose reprezentacije Pauli operatora /24/ a potom na Fourier likove. Tako dobivamo

$$P_{\vec{k}} = B_{\vec{k}} - \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}_1 \vec{q}_2} B^+_{\vec{q}_2} B_{\vec{q}_1} B_{\vec{k}-\vec{q}_1+\vec{q}_2} \qquad \text{II.4.6}$$

i sledstveno tome

$$\langle\langle P_{\vec{k}} | P^+_{\vec{k}} \rangle\rangle = \langle\langle B_{\vec{k}} | B^+_{\vec{k}} \rangle\rangle - \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}_1 \vec{q}_2} \langle\langle B_{\vec{k}} | B^+_{\vec{k}-\vec{q}_1+\vec{q}_2} B^+_{\vec{q}_1} B_{\vec{q}_2} \rangle\rangle + \qquad \text{II.4.7}$$

$$- \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}_1 \vec{q}_2} \langle\langle B^+_{\vec{q}_2} B_{\vec{q}_1} B_{\vec{k}-\vec{q}_1+\vec{q}_2} | B^+_{\vec{k}} \rangle\rangle$$

Dekuplovanje ćemo ostvariti pomoću Wick-ove teoreme na sledeći način:

$$\langle\langle B_{\vec{k}} | B_{\vec{k}-\vec{q}_1+\vec{q}_2} B^+_{\vec{q}_1} B_{\vec{q}_2} \rangle\rangle \approx (\delta_{\vec{q}_1 \vec{k}} + \delta_{\vec{q}_1 \vec{q}_2}) \langle B^+_{\vec{q}_2} B_{\vec{q}_2} \rangle_o \langle\langle B_{\vec{k}} | B^+_{\vec{k}} \rangle\rangle \qquad \text{II.4.8}$$

uz još jedan analogan izraz za c.c. Green-ovu funkciju pri čemu indeks o označava da je za izračunavanje srednje vrednosti $\langle B^+_q B_q \rangle$ korišćen eksitonski hamiltonian nulte aproksimacije koji kao i eksitonski spektar nulte aproksimacije po definiciji ne sadrži članove proporcionalne prvom i višim stepenima koncentracije.

Sada iz II.4.5 uz pomoć II.4.7 i II.4.8 nalazimo sledeći izraz za Green-ovu funkciju

$$\langle\langle B_{\vec{k}} | B^+_{\vec{k}} \rangle\rangle = \frac{i}{2\pi} \frac{1+2C_o}{E - E^{(1)}_{\vec{k}}} \qquad \text{II.4.9}$$

gde je

$$C_o = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \langle B^+_{\vec{k}} B_{\vec{k}} \rangle_o = \langle B^+_{\vec{n}} B_{\vec{n}} \rangle_o \qquad \text{II.4.10}$$

$$E^{(1)}_{\vec{k}} = E^{(0)}_{\vec{k}} - M(\vec{k}) \qquad \text{II.4.11}$$

$$E_{\vec{k}}^{(0)} = \Delta + \alpha_{\vec{k}} - \frac{\beta_{\vec{k}}^2}{2\Delta} + 2\ell\beta\gamma \qquad \text{II.4.12}$$

$$M(\vec{k}) = \frac{2}{N}\sum_{\vec{q}}\left(\alpha_{\vec{k}} + \alpha_{\vec{q}} - \gamma_0 - \gamma_{\vec{k}-\vec{q}} - \frac{\beta_{\vec{k}}^2}{\Delta} - \frac{\beta_{\vec{q}}^2}{\Delta} + 4\ell\beta\gamma + \gamma\beta_{\vec{k}-\vec{q}} - \frac{\beta_{\vec{k}}\beta_{\vec{q}}}{\Delta}\right)\langle B_{\vec{q}}^{+}B_{\vec{q}}\rangle_0 \qquad \text{II.4.13}$$

gde je za $\ell = 3$ u aproksimaciji najbližih suseda $\gamma_0 = 6\gamma$

$\alpha_k = 2\alpha \sum_i \cos a k_i \quad i = x, y, z$ i analogni izrazi za β_k i γ_k.

Spektralna intenzivnost Green-ove funkcije II.4.9 data je izrazom $I_{B_{\vec{k}}B_{\vec{k}}^{+}}(E) = (1+2C_0)(e^{\rho E}-1)^{-1}\delta(E-E_{\vec{k}}^{(1)})$ $\quad \rho = \frac{1}{kT} = \frac{1}{\theta}$ II.4.14

upor. /23/ str.216 pri čemu je korišćena poznata reprezentacija delta funkcije $2\pi i\delta(x) = \frac{1}{x-i\varepsilon} - \frac{1}{x+i\varepsilon}$.

Kao što se vidi iz II.4.14 bozonska interakcija menja ne samo zakon disperzije za bozone, već i njihovu statistiku.

Posle uobičajenog prelaza pomoću Fourier transformacije na izraz u prostoru rešetke koristi se relacija (26.5) iz /23/ koja srednju vrednost proizvoda dva operatora iskazuje spektralnom intenzivnošću. Posle identifikacije čvorova nalazi se da srednji populacioni broj čestica u prvoj aproksimaciji iznosi

$$\langle B_{\vec{n}}^{+}B_{\vec{n}}\rangle_1 = (1+2C_0)\frac{1}{N}\sum_{\vec{k}}\left(e^{\rho E_{\vec{k}}^{(1)}} - 1\right)^{-1} \qquad \text{II.4.15}$$

Analogno se može zaključiti da je srednji populacioni broj u nultoj aproksimaciji C_0 iz II.4.10 dat izrazom

$$C_0 = \langle B_{\vec{n}}^{+}B_{\vec{n}}\rangle_0 = \frac{1}{N}\sum_{\vec{k}}\left(e^{\rho E_{\vec{k}}^{(0)}} - 1\right)^{-1} \qquad \text{II.4.16}$$

budući da, kao što je rečeno indeks o označava da se pri izračunavanju srednje vrednosti ima koristiti hamiltonian nulte aproksimacije koji ne sadrži članove proporcionalne koncentraciji i statistika neinteragujućih bozona.

Koristeći opet egzaktnu boze reprezentaciju Pauli operatora /24/ nalazi se za parametar uredjenosti iz II.4.2 izraz

$$\sigma = 1 - 2\langle P_{\vec{n}}^{+}P_{\vec{n}}\rangle = 1 - 2\langle B_{\vec{n}}^{+}B_{\vec{n}}\rangle + 2\langle B_{\vec{n}}^{+2}B_{\vec{n}}^{2}\rangle = 1 - 2\langle B_{\vec{n}}^{+}B_{\vec{n}}\rangle_1 + 4\langle B_{\vec{n}}^{+}B_{\vec{n}}\rangle_0^2$$

koji sa II.4.15 i II.4.16 daje

$$\sigma = 1 - 2\frac{1}{N}\sum_{\vec{k}}\left(e^{\rho E^{(1)}_{\vec{k}}}-1\right)^{-1} - 4C_0\frac{1}{N}\sum_{\vec{k}}\left(e^{\rho E^{(1)}_{\vec{k}}}-1\right)^{-1} + 4C_0^2 \qquad \text{II.4.17}$$

može se pokazati da je suma zadnja dva člana u ovom izrazu reda $\sigma(\tau^{7/2})$ gde je τ reda $\kappa T/4\pi|\alpha|$ pa se na taj način za parametar uredjenosti nalazi

$$\sigma = 1 - \frac{2}{N}\sum_{\vec{k}}\left(e^{\rho E^{(1)}_{\vec{k}}}-1\right)^{-1} + \sigma(\tau^{7/2}) \qquad \text{II.4.18}$$

Za odredjivanje energije $E^{(1)}_{\vec{k}}$ treba u izrazu II.4.13 srednju vrednost $\langle B^{+}_{\vec{q}} B_{\vec{q}}\rangle_0$, prema II.4.1o i II.4.16, smeniti sa $\left(e^{\rho E^{(0)}_{\vec{q}}}-1\right)^{-1}$

Na taj način se u radu javljaju sume oblika

$$S = \frac{1}{N}\sum_{\vec{q}} \frac{(qa)^{2s}}{e^{\frac{\tilde{\Delta}+\alpha'(qa)^2+\beta'_{\vec{q}}(qa)^4}{\theta}}-1} \qquad \text{gde je } \beta'_{\vec{q}} \equiv \bar{\beta} A_{\vec{q}} \quad \text{uz}$$

$$A_{\vec{q}} = \cos^4\varphi_q \sin^4\theta_q + \sin^4\varphi_q \sin^4\theta_q + \cos^4\theta_q$$

pri čemu su φ_q i θ_q ugaone koordinate vektora q. Ovakve sume se posle prelaska na integraciju i posle niza celishodnih zamena svode najpre na izraz

$$S = \frac{1}{(2\pi)^3}\int d\varphi\, d\theta \sin\theta \left\{ \frac{1}{2}\left(\frac{\theta}{\alpha'}\right)^{s+3/2} Z_{s+3/2}\left(\frac{\tilde{\Delta}}{\theta}\right)\Gamma\left(s+\frac{3}{2}\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{\theta}{\alpha'}\right)^{s+5/2} Z_{s+5/2}\left(\frac{\tilde{\Delta}}{\theta}\right)\Gamma\left(s+\frac{7}{2}\right)\frac{\beta'_q}{\alpha'} + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{4}\left(\frac{\theta}{\alpha'}\right)^{s+7/2} Z_{s+7/2}\left(\frac{\tilde{\Delta}}{\theta}\right)\Gamma\left(s+\frac{11}{2}\right)\frac{\beta'^2_q}{\alpha'^2} \right\}$$

a potom posle izvršene integracije po uglovima na izraz

$$S = \frac{1}{2}\left(\frac{\theta}{\alpha'}\right)^{s+3/2} Z_{s+3/2}\left(\frac{\tilde{\Delta}}{\theta}\right)\Gamma\left(s+\frac{3}{2}\right)\frac{4\pi}{(2\pi)^3} - \frac{1}{2}\left(\frac{\theta}{\alpha'}\right)^{s+5/2} Z_{s+5/2}\left(\frac{\tilde{\Delta}}{\theta}\right)\Gamma\left(s+\frac{7}{2}\right)\frac{1}{(2\pi)^3}\frac{\bar{\beta}}{\alpha'}\frac{12\pi}{5} +$$
$$+ \frac{1}{4}\left(\frac{\theta}{\alpha'}\right)^{s+7/2} Z_{s+7/2}\left(\frac{\tilde{\Delta}}{\theta}\right)\Gamma\left(s+\frac{11}{2}\right)\frac{1}{(2\pi)^3}\frac{\bar{\beta}^2}{\alpha'^2}\frac{164\pi}{105} \qquad \text{II.4.19}$$

gde su Γ gama funkcije a funkcije Z su date su date sa

$$Z_p(\alpha) = \sum_{m=1}^{\infty}\frac{e^{-\alpha m}}{m^p} \qquad \text{II.4.2o}$$

Koeficienti zavisni od vektora $\vec{k}$ u aproksima ciji najbližih suseda razvijaju se do četvrtog stepena po k. Na taj način npr.:

$$\alpha_{\vec{k}} = 2\alpha\sum_i \cos a k_i \simeq 2\alpha\left(3 - \frac{k^2a^2}{2} + \frac{k^4a^4}{24}A_{\vec{k}}\right)$$ i slično tome

$$\beta_{\vec{k}-\vec{q}} = 6\beta - \beta(ka)^2 - \beta(qa)^2 + \frac{\beta}{12}(ak)^2 A_{\vec{k}} + \frac{\beta}{12}(aq)^2 A_{\vec{q}} + \frac{\beta}{2} a^4 (k_x^2 q_x^2 + k_y^2 q_y^2 + k_z^2 q_z^2) +$$
$$+ 2\beta a^2 (\vec{k}\vec{q}) - \frac{\beta}{3} a^4 (k_x^3 q_x + k_y^3 q_y + k_z^3 q_z) - \frac{\beta}{3} a^4 (k_x q_x^3 + k_y q_y^3 + k_z q_z^3)$$

Razvijaćemo po stepenima temperature i funkcije Z sa priraštajima u argumentu. Tako je npr. $Z_{3/2}\left(\frac{\tilde{\Delta} + C_1 \theta^{3/2}}{\theta}\right) \approx$

$$\approx Z_{3/2}\left(\frac{\tilde{\Delta}}{\theta}\right) - C_1 \theta^{1/2} Z_{1/2}\left(\frac{\tilde{\Delta}}{\theta}\right) + \frac{1}{2} C_1^2 \theta Z_{-1/2}\left(\frac{\tilde{\Delta}}{\theta}\right) - \frac{1}{6} C_1^3 \theta^{3/2} Z_{-3/2}\left(\frac{\tilde{\Delta}}{\theta}\right)$$

Izvodeći sve naznačene operacije dolazi se najzad do izraza za energiju u obliku

$$E_{\vec{k}}^{(1)} = \Delta + 6\alpha - 12\beta\gamma - (\alpha - 6\beta\gamma)(ak)^2 + \frac{1}{12}(\alpha - 6\beta\gamma)(ak)^4 A_{\vec{k}} +$$
$$+ Z_{3/2}\left\{24(\gamma - \alpha) - 180\beta\gamma - [2(\gamma - \alpha) + 34\beta\gamma](ak)^2\right\} \tau^{3/2} +$$
$$+ Z_{5/2}\pi\left\{6(\gamma - \alpha) - 339\beta\gamma\right\} \tau^{5/2} + \mathcal{O}(\tau^{7/2})$$

II.4.21

gde je $\tau = \frac{kT}{4\pi\alpha^*}$ $\quad Z_p = Z_p\left(\frac{\Delta^*}{kT}\right)$ $\quad \alpha^* = -\alpha + 6\beta\gamma$

$\Delta^* = \Delta + 6\alpha - 12\beta\gamma$

Temperaturna zavisnost parametra uredjenosti se sada dobiva iz II.4.18, II.4.21 uz II.4.19 u obliku

$$\sigma = 1 - 2Z_{3/2}\tau^{3/2} - \frac{12}{\pi}\left\{\delta + 3\left(2\delta - \frac{5}{2}\right)\frac{\beta}{\alpha}\gamma\right\} Z_{3/2} Z_{1/2} \tau^2 -$$
$$- \left\{\frac{36}{\pi^2}\left[\delta^2 + 6\delta\left(2\delta - \frac{5}{2}\right)\frac{\beta}{\alpha}\gamma\right] Z_{3/2}^2 Z_{-1/2} + \frac{3}{2}\pi Z_{5/2}\right\} \tau^{5/2} -$$
$$- Z_{3/2}^2 \left\{3\delta + 3\left(6\delta - \frac{113}{2}\right)\frac{\beta}{\alpha}\gamma + \frac{72}{\pi^3}\left[\delta^3 + 9\delta^2\left(2\delta - \frac{5}{2}\right)\frac{\beta}{\alpha}\gamma\right] Z_{3/2} Z_{-3/2}\right\} \tau^3 + \mathcal{O}(\tau^{7/2})$$

II.4.22

gde je $\delta = \frac{\gamma - \alpha}{\alpha}$

Sada prelazimo na analizu sistema eksitona na visokim temperaturama. Počećemo od hamiltoniana II.4.1 pa se uz II.4.3 i II.4.4 nalazi da je

$$E\langle\langle P_{\vec{f}} | P_{\vec{j}}^+ \rangle\rangle = \frac{i}{2\pi}\sigma\delta_{\vec{f}\vec{j}} + \Lambda\langle\langle P_{\vec{f}} | P_{\vec{j}}^+ \rangle\rangle + \sum_{\vec{n}} M'_{\vec{n}\vec{f}} \langle\langle P_{\vec{n}} | P_{\vec{j}}^+ \rangle\rangle - 2\sum_{\vec{n}} M'_{\vec{n}\vec{f}} \langle\langle P_{\vec{f}}^+ P_{\vec{f}} P_{\vec{n}} | P_{\vec{j}}^+ \rangle\rangle +$$
$$+ 2\sum_{\vec{n}} \Gamma'_{\vec{n}\vec{f}} \langle\langle P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{n}} P_{\vec{f}} | P_{\vec{j}}^+ \rangle\rangle + \sum_{\vec{n}\vec{\ell}} \Gamma'_{\vec{f}\vec{n}\vec{\ell}} \langle\langle P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{n}} P_{\vec{\ell}} | P_{\vec{j}}^+ \rangle\rangle + \sum_{\vec{s}\vec{\ell}} \Gamma'_{\vec{s}\vec{f}\vec{\ell}} \langle\langle P_{\vec{s}}^+ P_{\vec{f}} P_{\vec{\ell}} | P_{\vec{j}}^+ \rangle\rangle +$$
$$+ \sum_{\vec{s}\vec{\ell}\vec{n}} \left(\Gamma'_{\vec{f}\vec{s}\vec{\ell}\vec{n}} + \Gamma'_{\vec{s}\vec{f}\vec{\ell}\vec{n}}\right) \langle\langle P_{\vec{s}}^+ P_{\vec{\ell}} P_{\vec{n}} | P_{\vec{j}}^+ \rangle\rangle$$

II.4.23

Primenjujući aproksimaciju haotičnih faza (R.P.A.) i Tjablikovljevo dekuplovanje dobiva se

$$\langle\langle P_f^+ P_f P_{\vec m} | P_{f'}^+ \rangle\rangle \approx \langle P_f^+ P_f \rangle \langle\langle P_{\vec m} | P_{f'}^+ \rangle\rangle = \frac{1-\sigma}{2} \langle\langle P_{\vec m} | P_{f'}^+ \rangle\rangle$$

a takodje $\langle\langle P_{\vec a}^+ P_{\vec b} P_{\vec c} | P_{f'} \rangle\rangle = 0$ kada su $\vec a, \vec b, \vec c$ svi različiti.

Nadalje ćemo se ograničiti na aproksimaciju reda $\beta\gamma$ pa u aproksimaciji najbližih suseda nalazimo

$$[E - \Lambda - (1-\sigma)\gamma_0] \langle\langle P_f | P_{f'}^+ \rangle\rangle = \frac{i}{2\pi}\sigma\delta_{ff'} + \sigma \sum_{\vec g} \alpha_{\vec g f} \langle\langle P_{\vec g} | P_{f'} \rangle\rangle + \tag{II.4.24}$$

$$+ \left(1 - \frac{\sigma}{2}\right) \sum_{\vec g \vec m} \frac{\beta_{\vec m f}\beta_{\vec m \vec g}}{\Delta} (1 - \delta_{\vec g f}) \langle\langle P_{\vec g} | P_{f'}^+ \rangle\rangle$$

Posle Fourier transformacije nalazimo za Green-ovu funkciju izraz

$$\langle\langle P_{\vec k} | P_{\vec k}^+ \rangle\rangle = \frac{i}{2\pi} \frac{\sigma}{E - E_{\vec k}} \tag{II.4.25}$$

gde je

$$E_{\vec k} = \Delta + \gamma_0 + \frac{\beta_{\vec k}^2}{\Delta} - \ell\beta\gamma + \sigma\left(\alpha_{\vec k} - \gamma_0 - \frac{\beta_{\vec k}^2}{2\Delta} + \ell\beta\gamma\right) \tag{II.4.26}$$

γ_0 je $2\ell\gamma$ a za $\ell = 3$ $\alpha_{\vec k}$ i $\beta_{\vec k}$ mogu da se izraze na poznat način u obliku $\alpha_{\vec k} = 2\alpha \sum_i \cos a k_i$ $\quad i = x, y, z$ pri čemu je $\alpha = \alpha_{n,n+1}$

Kao i u odeljku koji je tretirao niske temperature, i ovde odredjujemo srednji broj pauliona koristeći izraz za spektralni intenzitet koji se nalazi na osnovu II.4.25. Na taj način

$$\langle P_{\vec k}^+ P_{\vec k} \rangle = \sigma \left(e^{\rho E_{\vec k}} - 1\right)^{-1} \tag{II.4.27}$$

tako da se za parametar uredjenosti nalazi

$$\sigma = 1 - \frac{2\sigma}{N} \sum_{\vec k} \left(e^{\rho E_{\vec k}} - 1\right)^{-1} \tag{II.4.28}$$

Pogodnim transformacijama se ova zadnja relacija svodi na

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{1}{N} \sum_{\vec k} \mathrm{Cothyp}\, \frac{E_{\vec k}}{2\Theta} \tag{II.4.29}$$

Kako je $\Delta \gg \alpha, \beta, \gamma$ možemo koristiti poznat razvoj

$$\mathrm{Cothyp}\, \frac{E_{\vec k}}{2\Theta} = \frac{1}{t_0} + \frac{1 - t_0^2}{t_0} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \left(\frac{t_{\vec k}}{t_0}\right)^n$$

gde u našem slučaju

$$t_0 = \mathrm{Tghyp}\, \frac{h}{2\Theta} \qquad t_{\vec k} = \mathrm{Tghyp}\, y_{\vec k} \tag{II.4.30}$$

$$h = \Delta + \gamma_0 - \ell\beta\eta \qquad y_k = \frac{\sigma}{2\theta}\left(\alpha_k - \gamma_0 - \frac{\beta_k^2}{2\Delta} + \ell\beta\eta\right) + \frac{1}{2\theta}\frac{\beta_k^2}{\Delta} \tag{II.4.31}$$

Na ovom mestu moramo uvesti dodatne pretpostavke i tako ćemo nastaviti analizu za slučaj

a) ekstremno visokih temperatura tj.razmatraćemo oblast gde je $\theta \gg \frac{\Delta}{2}$ a potom

b) oblast gde je θ istog reda sa γ_0 .

a)Ovde kako je $t_k \ll 1$ možemo y_k zameniti sa t_k i u prvoj aproksimaciji po količniku t_k/t_0 biće

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{1}{t_0}\left\{1 + \frac{1-t_0^2}{t_0}\left(\frac{\sigma\gamma_0}{2\theta} - \ell\right)\right\} \qquad \text{gde} \quad \ell = \frac{\ell\beta}{\theta}\eta \ll t_0 \ll 1 \tag{II.4.32}$$

No u ovoj oblasti važi takodje $\sigma\gamma_0/2\theta t_0 \approx \sigma\gamma_0/\Delta \ll 1$

tako da je $$\sigma = t_0\left\{1 + \frac{1-t_0^2}{t_0}\left(\frac{t_0\gamma_0}{2\theta} - \ell\right)\right\}^{-1} \approx \frac{\Delta}{2\theta}\left(1 - \frac{\gamma_0}{2\theta}\right) \tag{II.4.33}$$

b)U ovoj oblasti potrebna je veća preciznost.Stoga razvijamo t_k po stepenima od y_k .Ako se zadržimo samo na članovima y_k i y_k^2 iz II.4.29 sledi

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{1}{t_0}\left\{1 - \frac{1-t_0^2}{t_0}\frac{\sigma}{\xi}(1-\varepsilon) + \frac{1-t_0^2}{t_0^2}\frac{\sigma^2}{\xi^2}\left(1 + \frac{1}{2\ell}\frac{\alpha^2}{\gamma^2} - 2\varepsilon\right)\right\} + O\left(\frac{1}{\xi^3}\right) \tag{II.4.34}$$

gde je $\xi = \frac{2\theta}{\gamma_0}$ i $\varepsilon \approx \frac{\beta}{\gamma}\eta$

Dobivena jednačina se može rešiti iterativnim metodom.U drugom iterativnom koraku se nalazi

$$\sigma = t_0\left\{1 + \frac{1-t_0^2}{\xi}(1-\varepsilon) + \frac{1-t_0^2}{\xi^2}\left[\left(1 - \frac{1}{2\ell}\frac{\alpha^2}{\gamma^2}\right) - 2t_0^2 + 2\varepsilon(2t_0^2 - 1)\right]\right\} + O\left(\frac{1}{\xi^3}\right) \tag{II.4.35}$$

Sada uvodimo parametar χ analogan magnetnom susceptibilitetu (koeficienat μ uvodimo iz čisto formalnih razloga; u cilju da dobijemo analogne dimenzionalnosti).Na taj način

$$\frac{\chi}{\mu^2} = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial h}\right)_{h=0} = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial h}\right)_{t_0=0} = \frac{1}{2\theta}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{a_n}{\xi^n} \tag{II.4.36}$$

gde prva tri koeficienta glase $a_0 = 1$, $a_1 = 1-\varepsilon$, $a_2 = a_2' - 2\varepsilon$ sa $a_2' = 1 - \frac{1}{2\ell}\frac{\alpha^2}{\mu^2}$

Ovde sada treba naglasiti da dok je u teoriji magnetizma moguće slobodno odabirati veličinu spoljašnjeg magnetnog polja, te razmatrati izraz oblika $\left(\frac{\partial\sigma}{\partial H}\right)_{H\to 0}$ koji je analogan izrazu $\left(\frac{\partial\sigma}{\partial h}\right)_{h\to 0}$ koji figuriše u II.4.36, dotle ovde u slučaju sistema eksitona na mesto μH stupa Δ koji se ne može po volji odabirati te tako nije moguće $h \sim \Delta$ pustiti da teži nuli. No umesto da posmatramo izraz $\left(\frac{\partial\sigma}{\partial h}\right)_{h\to 0}$ možemo posmatrati $\left(\frac{\partial\sigma}{\partial h}\right)_{t_0\to 0}$ koji je u ovom slučaju jednak prethodnom. Sada pak t_0 može težiti nuli na dva načina pa umesto da $t_0 \to 0$ time što $h \to 0$ može se ostvariti da $t_0 \to 0$ time što $\theta \to \infty$. Ovo znači da polazeći od asimptotskog ponašanja izraza $\left(\frac{\partial\sigma}{\partial h}\right)_{t_0\to 0}$ u oblasti visokih temperatura možemo ipak doći do razvoja II.4.36 te potom nastaviti analogiju sa teorijom magnetizma.

Na taj način budući da je ε reda $\eta \ll 1$, u slučaju da je $\alpha^2 \lesssim \mu^2$ zanemarujući razliku izmedju a_2' i jedinice i koristeći time aproksimaciju koju je Tjablikov u sličnoj prilici koristio u /23/ dolazimo do sledećeg rezultata:

$$\frac{\chi}{\mu^2} \approx \frac{1}{2\theta}\left\{1 + \frac{1-\varepsilon}{\xi} + \frac{(1-\varepsilon)^2}{\xi^2} + O(\xi^{-3})\right\} \qquad \text{II.4.37}$$

koji za $\frac{\xi}{1-\varepsilon} > 1$ daje
$$\frac{\chi}{\mu^2} \approx \frac{1}{2}\frac{1}{\theta - \theta_{c_p}} + O(\theta^{-4}) \qquad \text{II.4.38}$$

gde je
$$\theta_{c_p} = -\frac{\mu_0}{2}(1-\varepsilon) \qquad \text{II.4.39}$$

θ_{c_p} je paramagnetna Curie temperatura a uslov $\frac{\xi}{1-\varepsilon} > 1$ je ekvivalentan sa $\theta > \theta_{c_p}$. Pri tome je μ_0 jednako sa $\sum_m \mu_{nm} = 6\mu$.

Kako je II.4.38 formalno identično sa Curie-Weiss-ovim zakonom iz teorije magnetizma, to se mogu očekivati iste posledice tj.: za privlačnu dinamičku interakciju ($\mu_0 < 0$) dobiveni izraz ukazuje na fazni prelaz. Ako je $\mu_0 > 0$ posmatrani izraz nema singulariteta što znači da tada nema faznog prelaza druge vrste. Umesto singulariteta tada postoji samo jedan maksimum.

Ovde treba napomenuti da ukoliko bi se zahtevala veća preciznost u istraživanju tipa singulariteta u tački Θ_{cr} ,primenom metoda Pade aproksimanata kao u/86/i drugim metodama /87/ itd. moglo bi se doći do rezultata da singularitet u Curie tački nije tako jednostavan kao što je onaj dat izrazom II.4.38 već reda $(1+\alpha)$ gde je $0<\alpha<\frac{1}{2}$ .Istraživanje detalja ove vrste izlazilo bi iz okvira namene ovog paragrafa čiji je prvenstveni cilj bio da izloži metode i da ukaže na veliku formalnu analogiju sa teorijom magnetizma.

U stvari kao što se vidi,u ovom paragrafu je pokazano

a) da je vodeći član anharmonijske korekcije parametra uredjenosti pri niskim temperaturama proporcionalan sa T^2 budući da su α i γ različiti.Stoga aproksimacija korišćena u okviru niskotemperaturske analize ne dovodi do rezultata sa tačnošću do $T^{9/2}$ koja bi bila ostvarena u teoriji magnetizma sa istim prilazom već samo do $T^{7/2}$.

b) budući da je Δ reda 5eV. vidi se da parametar uredjenosti na niskim temperaturama sporo opada sa porastom temperature.

c) za $\gamma_0>0$ nema prelaza u superradiativno stanje.Fazni prelaz može se očekivati samo za privlačnu dinamičku interakciju.

5. <u>Korektan harmonijski spektar polaritona</u> *

O prednostima korišćenja sistema polaritonskih funkcija stanja kao kompletnog sistema funkcija nulte aproksimacije pri analizi pojava koje nastaju izlaganjem kristala dejstvu spoljašnjeg elektromagnetnog polja nije ovde potrebno više govoriti jer

---

* Osnovni rezultati ovog paragrafa kao i veći deo izvodjenja biće publikovani/22/

je o tome bilo opširno reči u prvoj glavi ovog rada a naročito u paragrafu 3 prve glave.

Ovde će biti primenjen metod koji je izložen u paragrafu 1 druge glave i već primenjen u paragrafima 2,3 i 4 za rešavanje različitih problema.

Slično kao i u prethodnim paragrafima ove glave,prednost primene ovog novog metoda za odredjivanje harmonijskog spektra polaritona sastoji se u tome što će on voditi na korektnije a pri tome strukturalno jednostavnije rezultate za zakon disperzije i za transformacione funkcije koje povezuju polaritonske, eksitonske i fotonske operatore,no što je to do sada bio slučaj sa primenom standardnog A.S.Q. metoda i u-v transformacije a sve to zahvaljujući činjenici da naš metod na korektan način tretira problem neodržanja kvaži čestica u sistemu.Tako su npr.,kao što smo već naveli,izrazi za amplitude verovatnoće koji se dobivaju standardnim metodama i standardnim prilazima tako glomazni i složeni,da ih zbog nepraktičnosti autori i ne navode za opšti slučaj već samo kada su specificirani na posebne slučajeve /44/. Stoga će energetski spektar koji odgovara normalnim elektromagnetnim talasima u kristalu biti razmatran ovde tek posle eliminacije kvazičestične nekonzervacije iz sistema.Kao dalje poboljšanje u odnosu na dosadašnje metode i njihove rezultate pokazaćemo da deo hamiltoniana četvrtog reda po Pauli operatorima više ne sadrži članove koji korespondiraju simultanoj anihilaciji (ili kreaciji) četiri polaritona.Ovakvi članovi su bili prisutni u ranijim teorijama i posledica su nedovoljnog vodjenja računa o efektima nekonzervacije.

Koliko nam je poznato pre /19/ do /22/ nije bilo pokušaja da se posveti dužna pažnja problemu nekonzervacije i da se iznadje prilaz koji bi na adekvatan način tretirao probleme vezane za sisteme koji ne konzerviraju broj kvazi čestica.

Kao i u prethodnim paragrafima ove glave pri odredjivanju korektnog harmonijskog spektra Frenkel-ovih eksitona, pri odredjivanju energija vezanih stanja i pri termodinamičkoj analizi sistema Frenkel-ovih eksitona i ovde ćemo koristiti generalisani Weyl-ov identitet odnosno unitarnu transformaciju II.2.3 kao i nešto proširene uslove II.2.2. Antihermitski operator S biće složeniji no do sada što se moglo i očekivati obzirom da je ovde potrebno da se iz sistema eliminišu ne samo nekonzervacije eksitona već i nekonzervacije fotona i polaritona. Pokazaćemo da je red veličine operatora S odredjen redovima veličina količnika $\frac{\beta_{mn}}{\Delta}$ i $\frac{Z_j(nk)\sqrt{N}}{\Delta+\mathcal{E}_k}$ gde je funkcija Z (n k) proporcionalna skalarnom proizvodu matričnog elementa operatora impulsa elektrona uzetog izmedju osnovnog i pobudjenog stanja sa jediničnim vektorom polarizacije vektor potencijala spoljašnjeg elektromagnetnog polja i gde je

$$\mathcal{E}_k^2 = (\hbar c k)^2 + (\hbar \omega_0)^2 \qquad \text{II.5.1}$$

pri čemu je

$$\omega_0^2 = \frac{4\pi e^2 N}{V m} \qquad \text{II.5.2}$$

tzv. plazmena učestanost a N broj elementarnih ćelija u osnovnom elementu cikličnosti kristala.

Sada je odmah jasno da za uspešnu primenu predložene metode na ovaj problem treba da budu zadovoljeni i sledeći uslovi

$$\frac{\beta_{mn}}{\Delta}, \; \frac{Z_j(nk)\sqrt{N}}{\Delta + \mathcal{E}_k} \ll 1 \qquad \text{II.5.3}$$

Za prvi od ova dva uslova poznato je da je zadovoljen u slučaju Frenkel-ovih eksitona. Drugi pak se odnosi na količnik energije interakcije polja zračenja sa kristalom i sume energija od kojih je prva približno jednaka energiji izolovanog molekula a druga (takodje približno) energiji fotona u vakuumu. Ovaj drugi uslov nije uvek zadovoljen no treba istaći prvo, da je taj drugi uslov bezuslovno zadovoljen u velikom broju fizički zanimljivih slučajeva i drugo da i u slučajevima kada nije bezuslovno zadovoljen, on se može zadovoljiti pogodnim izborom polarizacije upadnog zračenja, budući da funkcija Z zavisi od ugla koji zaklapaju dipolni momenat i vektor polarizacije upadnog talasa. Štaviše, to su jedina ograničenja koja se imaju uzeti u obzir da bi se osigurala bezbedna primena predloženog metoda koji sa svoje strane garantuje korektan prilaz problemu nekonzervacije, nudi korektno rešenje toga problema, dovodi do transformacionih funkcija sa kojima se može operisati, vodi najjednostavniju strukturu disperzionog zakona i uklanja iz hamiltoniana članove koji bi korespondirali simultanoj anihilaciji odnosno kreaciji četiri polaritona.

Polazimo od izraza za hamiltonian sistema u obliku I.3.1 gde je H_{exc} dato pod II.2.1, H_{ph} pod I.3.2 a H_{int} u nerelativističkoj aproksimaciji, pod I.3.5. Koristimo izraz za operator vektor potencijala I.3.6 te dobivamo interakciju u obliku I.3.7 sa plazmenom učestanošću iz I.3.8.

Pre no što napišemo kompletan hamiltonian sistema kristal + elektromagnetno polje razmotrićemo fotonski deo hamiltoniana koji sadrži i onaj deo retardovane interakcije koji je proporcionalan sa kvadratom vektor potencijala spoljašnjeg polja:

$$\tilde{H}_{ph} = \sum_{\vec{k}j} \hbar ck \left(1 + \frac{\hbar^2\omega_c^2}{2\hbar^2c^2k^2}\right) b'^{+}_{\vec{k}j} b'_{\vec{k}j} + \frac{\omega_c^2\hbar^2}{4\hbar ck}\left(b'^{+}_{\vec{k}j} b'^{+}_{\vec{k}j} + b'_{-\vec{k}j} b'_{\vec{k}j}\right) \qquad \text{II.5.4}$$

i posle jedne kanoničke transformacije:

$$\tilde{H}_{ph} = \sum_{\vec{k}j} \varepsilon_{\vec{k}}\, c^{+}_{\vec{k}j} c_{\vec{k}j} \qquad \text{II.5.5}$$

gde je $\varepsilon_{\vec{k}}$ dato sa II.5.1 i gde su $c^{+}_{\vec{k}j}$, $c_{\vec{k}j}$ boze operatori a indeks j specifikuje polarizaciju.

Na taj način sada kompletan hamiltonian glasi:

$$H = H_{exc} + \tilde{H}_{ph} + H_T \qquad \text{II.5.6}$$

gde je

$$H_T = \sum_{\vec{n}\vec{k}j} Z_j(\vec{n}\vec{k})\left(P^{+}_{\vec{n}} c_{\vec{k}j} - c^{+}_{-\vec{k}j} P_{\vec{n}} + P^{+}_{\vec{n}} c^{+}_{-\vec{k}j} - c_{\vec{k}j} P_{\vec{n}}\right) \qquad \text{II.5.7}$$

$$Z_j(\vec{n}\vec{k}) = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2e^2}{Vm^2\varepsilon_{\vec{k}}}}\left(\vec{M}\,\vec{l}_{\vec{k}j}\right) e^{i\vec{k}\vec{n}}$$

pri čemu je $\vec{M}=\langle o|\vec{p}|f\rangle$ matrični element operatora impulsa uzet izmedju osnovnog i pobudjenog stanja, $\vec{l}_{\vec{k}j}$ je jedinični vektor koji odredjuje polarizaciju vektor potencijala. No funkciju Z možemo napisati i u obliku $Z_j(\vec{n}\vec{k})=i\frac{\hbar\omega_o}{2\sqrt{N}}\sqrt{\frac{E_f}{\varepsilon_{\vec{k}}}}\sqrt{F_j}\,e^{i\vec{n}\vec{k}}$ II.5.8

gde je $$\sqrt{F_j}=-\sqrt{\frac{2mE_f}{e^2\hbar^2}}\left(\vec{d}^{of}\vec{l}_{\vec{k}j}\right)$$ II.5.9

$\vec{d}^{of}$ je matrični element dipolnog momenta uzet izmedju osnvnog i jedinog pobudjenog stanja (dvonivoska šema), E_f je sopstvena vrednost operatora energije izolovanog molekula koja u ovom izrazu može da se zameni, kao što se to obično i čini, a u dobroj aproksimaciji sa energijom eksitona. Na taj je način F_j sila oscilatora odgovarajućeg prelaza. Pri tome kao što se lako uvidja funkcija Z zadovoljava uslov $-Z_j^*(\vec{n},-\vec{k})=Z_j(\vec{n},\vec{k})$ II.5.1o

Ovaj uslov implicira hermiticitet operatora H_T.

Sada pristupamo rotaciji Hilbert-ovog prostora eksitonskih i fotonskih stanja kako bismo eliminisali nekonzervativne članove iz hamiltoniana koji su proporcionalni sa $(P_n^+P_n^+ + P_nP_n)$ i sa $(P_n^+c^+ - cP_n)$. Kao i u prethodnim paragrafima ove glave pri odredjivanju korektnog spektra Frenkel-ovih eksitona, pri odredjivanju disperzionog zakona za bieksitone i pri termodinamičkoj analizi sistema Frenkel-ovih eksitona a budući da razmatrani problem ne može da se reši u zatvorenom vidu, analiza se izvodi u vidu razvoja po stepenima parametra eta koji, kao što je poznato, predstavlja odnos izmedju širine zone eksitonskih pobudjenja i energije eksitacije izolovanog molekula kristala. Stoga ćemo umesto celokupnog generalisanog Weyl-ovog identiteta koristiti samo članove H, [S,H] i [S,[S,H]]. Da bi se eliminisali nekonzervativni članovi hamiltoniana treba antihermitski operator S da se odabere u vidu

$$S=\frac{1}{4\Delta}\sum_{\vec{n}\vec{m}}\beta_{\vec{n}\vec{m}}\left(P_{\vec{n}}P_{\vec{m}}-P_{\vec{n}}^{+}P_{\vec{m}}\right)-$$

$$-\sum_{\vec{n}\vec{k}j}\frac{Z_j(\vec{n}\vec{k})}{\Delta+\varepsilon_{\vec{k}}}\left(P_{\vec{n}}c_{\vec{k}j}+c^{+}_{-\vec{k}j}P_{\vec{n}}^{+}\right) \qquad \text{II.5.11}$$

Na taj način postupkom koji je potpuno analogan onome u paragrafima 2,3 i 4 druge glave dobivamo transformisani hamiltonian Heitler-London-ovog tipa. No sada posle ove transformacije fotonski deo hamiltoniana sadrži neke nedijagonalne članove tipa $\sum_{\vec{k}}\frac{\varphi_{\vec{k}1}\varphi_{\vec{k}2}}{\Delta+\varepsilon_{\vec{k}}}\left(c^{+}_{\vec{k}1}c_{\vec{k}2}+c^{+}_{\vec{k}2}c_{\vec{k}1}\right)$ gde je

$$\varphi_{\vec{k}j}=i\frac{\hbar\omega_0}{2}\sqrt{\frac{E_f}{\varepsilon_{\vec{k}}}}\sqrt{F_j} \qquad \text{II.5.12}$$

pri čemu je znak imaginarne funkcije $\varphi_{\vec{k}j}$ odredjen znakom korena iz F_j a ovaj pak prema II.5.9 znakom skalarnog proizvoda vektora električnog dipolnog momenta sa vektorom polarizacije j-te fotonske grane. Ovaj fotonski deo hamiltoniana se može dijagonalizovati jednom jednostavnom transformacijom kojom se od operatora $c_{\vec{k}j}$ prelazi na nove Boze operatore $b_{\vec{k}j}$. Ta transformacija glasi $c=\rho b$ uz $\rho_{11}=\rho_{22}=\frac{1}{\sqrt{1+\sigma^2}}$ $\rho_{21}=-\rho_{12}=\frac{\sigma}{\sqrt{1+\sigma^2}}$ II.5.13

gde je

$$\sigma=\frac{\varphi_{\vec{k}2}}{\varphi_{\vec{k}1}}=\frac{(\vec{d}^{of}\vec{l}_{\vec{k}2})}{(\vec{d}^{of}\vec{l}_{\vec{k}1})} \qquad \text{II.5.14}$$

Nasuprot ranijim, manje korektnim, standardnim prilazima kod kojih se sa Pauli na Bose operatore prelazilo u ranijim fazama analize i ne vodeći računa o nekonzervativnim članovima hamiltoniana, ovde u prilazu koji se predlaže i koristi, a koji se je već pokazao kao uspešan na drugim problemima u /2o/, /21/ i /22/, prelaz na Bose operatore se vrši tek sada, posle niza transformacija i posle eliminacije nekonzervativnih članova hamiltoniana. Pri tome koristimo egzaktnu Bose reprezentaciju Pauli operatora /24/. Posle prelaska na Bose operatore vršimo još jednu, Fourier transformaciju i prelazimo iz prostora rešetke na $\vec{k}$ prostor. Na taj način, za kvadratni deo hamiltoniana dobivamo izraz

$$H_2=\sum_{\vec{k}}\Big\{(\tilde{\Delta}+\tilde{\alpha}_{\vec{k}})B^+_{\vec{k}}B_{\vec{k}}+\sum_{j=1,2}E_{\vec{k}j}b^+_{\vec{k}j}b_{\vec{k}j}+$$
$$+\sum_{j=1,2}\phi_{\vec{k}j}(B^+_{\vec{k}}b_{\vec{k}j}-b^+_{\vec{k}j}B_{\vec{k}})\Big\} \qquad \text{II.5.15}$$

gde je $$\tilde{\Delta}=\Delta+\frac{\ell\beta^2}{\Delta}+\frac{\hbar^2\omega_0^2}{2N}\sum_{\vec{k}}\frac{E_f}{\varepsilon_{\vec{k}}(\Delta+\varepsilon_{\vec{k}})}\sum_j F_j$$

$$\tilde{\alpha}_{\vec{k}}=\alpha_{\vec{k}}-\frac{\beta^2_{\vec{k}}}{2\Delta}+\frac{\ell\beta^2}{\Delta}-\frac{\hbar^2\omega_0^2}{4(\Delta+\varepsilon_{\vec{k}})}\frac{E_f}{\varepsilon_{\vec{k}}}\sum_j F_j \qquad \text{II.5.16}$$

pri čemu su energije dvaju transformisanih fotonskih grana date sa

$$E_{\vec{k}1}=\varepsilon_{\vec{k}}-\frac{1}{4}\frac{E_f}{\varepsilon_{\vec{k}}}\frac{\hbar^2\omega_0^2}{\Delta+\varepsilon_{\vec{k}}}\sum_j F_j \qquad E_{\vec{k}2}=\varepsilon_{\vec{k}} \qquad \text{II.5.17}$$

a funkcije ϕ su date izrazima

$$\phi_{\vec{k}j}=\sum_s\tilde{\phi}_{\vec{k}s}\rho_{sj} \qquad \tilde{\phi}_{\vec{k}j}=I\varphi_{\vec{k}j} \qquad I=1+\frac{\beta_{\vec{k}}}{2(\Delta+\varepsilon_{\vec{k}})}+\frac{\beta_{\vec{k}}}{4\Delta} \qquad \text{II.5.18}$$

pri čemu su koeficienti ρ_{sj} dati sa II.5.13 a funkcije φ izrazima II.5.12

Dijagonalizaciju hamiltoniana II.5.15 vršimo prelaskom na polaritonske operatore pri čemu koristimo jedan uprošćen oblik Tjablikovljeve transformacije

$$\begin{bmatrix} B_{\vec{k}} \\ b_{\vec{k}1} \\ b_{\vec{k}2}\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\tilde{b}_1 \\ \tilde{b}_2 \\ \tilde{b}_3\end{bmatrix}=\begin{bmatrix} & & \\ & \theta & \\ & & \end{bmatrix}\begin{bmatrix}\xi_{\vec{k}1} \\ \xi_{\vec{k}2} \\ \xi_{\vec{k}3}\end{bmatrix} \qquad \text{II.5.19}$$

pri tome koeficienti transformacione matrice zadovoljavaju uslove ortonormiranosti i uslove koji obezbedjuju egzistenciju recipročne transformacije.

$$\sum_\mu \theta_{\mu\rho}\theta^*_{\nu\rho}=\delta_{\mu\nu} \qquad \sum_\mu \theta^*_{\mu\rho}\theta_{\mu\gamma}=\delta_{\rho\gamma} \qquad \text{II.5.2o}$$

No najpre se hamiltonian II.5.15 napiše u simetričnijem vidu $$H_2=\sum_{\vec{k}}\sum_{\mu,\nu=1}^{3}\Psi_{\mu\nu}\tilde{b}^+_\mu\tilde{b}_\nu \qquad \text{II.5.21}$$

gde su koeficienti psi dati sa $\Psi_{11}=\tilde{\Delta}+\tilde{\alpha}_{\vec{k}}=A$ $\quad\Psi_{22}=E_{\vec{k}1}=B'$

$\Psi_{33}=E_{\vec{k}2}=B''$ $\quad\Psi_{12}=\phi_{\vec{k}1}=C=-\Psi_{21}$ $\quad\Psi_{13}=-\Psi_{31}=\phi_{\vec{k}2}$ $\quad\Psi_{23}=\Psi_{32}=0$

zatim se pokaže da je $\Psi_{13}=\Psi_{31}=0$ na osnovu II.5.18 i II.5.13.

Dalje se iz II.5.19 vidi da svi koeficienti $\theta_{\mu\nu}$ imaju definisano $\vec{k}$. Potom se, koristeći relaciju koja izražava vremenski izvod operatora u Heisenberg-ovoj reprezentaciji pomoću komutatora operatora i Hamiltoniana, izračuna izvod operatora $\tilde{b}_{\gamma}$. Na taj se način dolazi do homogenog sistema oblika $E\theta_{\gamma q} = \sum_{\nu=1}^{3} \psi_{\gamma\nu}\theta_{\nu q}$

čija sekularna jednačina glasi

$$(E-B'')\{E^2-(A+B')E+AB'+C^2\}=0 \qquad \text{II.5.22}$$

Na taj način se odredjuju polaritonske energije

$$E_{1,2} = \frac{E_{exc}+\varepsilon_{\vec{k}}'}{2} \pm \frac{1}{2}\sqrt{(E_{exc}-\varepsilon_{\vec{k}}')^2 + \frac{E_f}{\varepsilon_{\vec{k}}} I^2 \hbar^2\omega_0^2 \sum_j F_j} \qquad \text{II.5.23}$$

$$E_3 = \varepsilon_{\vec{k}}$$

gde je $\varepsilon_{\vec{k}}' = \varepsilon_{\vec{k}} - \frac{1}{4}\frac{E_f}{\varepsilon_{\vec{k}}}\frac{\hbar^2\omega_c^2}{\Delta+\varepsilon_{\vec{k}}}\sum_j F_j$ pri čemu je

$I^2 = 1 + \frac{\beta_{\vec{k}}^2}{\Delta+\varepsilon_{\vec{k}}} + \frac{\beta_{\vec{k}}}{2\Delta}$ deo doprinosa koji nastaje eliminacijom nekonzervacije. Sa E_{exc} je u II.5.23 obeležen izraz $\tilde{\Delta}+\tilde{\alpha}_{\vec{k}}$ koji predstavlja eksitonsku energiju kao što se to vidi iz II.5.15. Pri izvodjenju izraza II.5.23 uzeta je u obzir i činjenica da $c=\rho b$ predstavlja unitarnu transformaciju kao i da je $\beta/\Delta \ll 1$.

Izraz II.5.23 predstavlja zakon disperzije za polaritone koji se dobiva kao rezultat primene generalisanog Weyl-ovog identiteta.

U cilju da olakšamo poredjenje sa rezultatima ranije teorije i ostalih radova posmatraćemo slučaj $(\vec{d}^{\,of}\vec{\ell}_{\vec{k}2}) = 0$. Sa novim rezultatom II.5.23 treba uporediti rezultat I.3.14 koji je dobiven iz sistema (2.3) str.1o7 Agranovičeve monografije /11/, primenom standardne u-v transformacije. Očigledno je sada da je struktura izraza II.5.23 znatno jednostavnija od strukture I.3.14 jer I.3.14 ne iskazuje energiju neposredno, već daje njen kvadrat. Kao što je već rečeno, uprkos jednostavnije strukture izraz II.5.23 je korektniji od I.3.14 i drugih analognih poznatih izraza koji su bili dobiveni standardnim prilazom i pomoću standardnih metoda koje koriste u-v transformaciju i ne vode računa o problemima vezanim za nekonzervaciju.

Treba napomenuti da oznaka E_{eks} u I.3.14 iako u stvari takodje predstavlja eksitonsku energiju ipak nije potpuno jednaka sa E_{exc} iz II.5.23 koja je sadržajno bogatija jer sadrži i korekcije koje nastaju kao posledica eliminacije efekata nekonzervacije. Imajući u vidu uslov II.5.3 sledi da u okolini rezonance II.5.23 vodi za polaritonske energije na sledeći izraz

$$E_{1,2}^2 = \frac{E_{exc}^2 + \mathcal{E}_{\vec{k}}'^2 + 2E_{exc}\mathcal{E}_{\vec{k}}'}{4} \pm \frac{E_{exc} + \mathcal{E}_{\vec{k}}'}{2}\sqrt{\frac{E_t}{\mathcal{E}_{\vec{k}}}}\, I\hbar\omega_0\sqrt{F} \qquad \text{II.5.24}$$

Dizanje na kvadrat je ovde izvršeno kako bi se olakšalo poredjenje sa izrazom

$$E_{1,2}^2 = \frac{E_{eks}^2 + \mathcal{E}_{\vec{k}}^2}{2} \pm E_{eks}\hbar\omega_0\sqrt{F} \qquad \text{II.5.25}$$

koji sledi iz I.3.14 u okolini rezonance. Štaviše, lako se uvidja da se, u oblasti rezonance, izrazi II.5.24 i II.5.25 slažu, razume se u meri u kojoj to dopušta netačnost izraza II.5.25 nastala kao posledica nevodjenja računa o efektima nekonzervacije.

Ovde treba istaći da je izraz II.5.23, koji je, kao što smo videli, tačniji od I.3.14, izražen pomoću E_{exc} i $\mathcal{E}_{\vec{k}}'$ koji se ne poklapaju sa E_{eks} i $\mathcal{E}_{\vec{k}}$ koji figurišu u I.3.14 tako da ni sama rezonanca nije sasvim jednaka u izrazima II.5.23 i I.3.14. Dalje u II.5.23 figuriše i koeficienat I koga nema u I.3.14. Sve te razlike predstavljaju različite delove doprinosa koje donose korekcije nastale eliminacijom efekata nekonzervacije.

Za odredjivanje matričnih elemenata $\Theta_{\nu\mu}$ imamo osim uslova datih pod II.5.20 i sledeće jednačine

$$\begin{bmatrix} A-E_\nu & C & 0 \\ -C & B'-E_\nu & 0 \\ 0 & 0 & B''-E_\nu \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Theta_{1\nu} \\ \Theta_{2\nu} \\ \Theta_{3\nu} \end{bmatrix} = 0 \qquad \text{II.5.26}$$

koje za $\nu=3$ odnosno za $E_\nu=E_3=B''=\mathcal{E}_{\vec{k}}$ daju

$$\Theta_{13}=\Theta_{23}=0 \qquad \Theta_{33}=1 \tag{II.5.27}$$

a iz $\xi_\rho=\sum_\nu \Theta^*_{\nu\rho}\tilde{b}_\nu$ $\qquad \xi_3=b_{\vec{k}2}$ II.5.28

Na taj način prelaz od Bose operatora $c_{\vec{k}j}$ na Bose operatore $b_{\vec{k}j}$ ne samo što dijagonalizuje fotonski deo hamiltoniana posle primene generalisanog Weyl-ovog identiteta no takodje vodi na uslov $\phi_{\vec{k}2}=0$ i,kao što vidimo,na identifikaciju treće polaritonske i druge transformisane fotonske grane.Na taj način se i njihove energije kao što se to iz II.5.23 i II.5.17 vidi,poklapaju.Za $\nu=1$ stavićemo

$$\begin{aligned} r_1&=E_1-B'=\frac{A-B'}{2}+\sqrt{\left(\frac{A-B'}{2}\right)^2+|C|^2}\\ r_2&=A-E_1=\frac{A-B'}{2}-\sqrt{\left(\frac{A-B'}{2}\right)^2+|C|^2}=E_2-B' \end{aligned} \tag{II.5.29}$$

gde je $|C|^2=I^2\frac{E_I}{\mathcal{E}_{\vec{k}}}\frac{\hbar\omega_0^2}{4}\sum_j F_j$ pa iz II.5.26 nalazimo

$$\Theta_{11}=\frac{r_1}{\sqrt{r_1^2+|C|^2}} \qquad \Theta_{21}=\frac{-C}{\sqrt{r_1^2+|C|^2}} \qquad \Theta_{31}=0 \tag{II.5.3o}$$

tako da je
$$\xi_1=\frac{r_1B_{\vec{k}}+C\,b_{\vec{k}1}}{\sqrt{r_1^2+|C|^2}} \tag{II.5.31}$$

Za $\nu=2$
$$\Theta_{12}=\frac{r_2}{\sqrt{r_2^2+|C|^2}} \qquad \Theta_{22}=\frac{-C}{\sqrt{r_2^2+|C|^2}} \qquad \Theta_{32}=0 \tag{II.5.32}$$

tako da je
$$\xi_2=\frac{r_2B_{\vec{k}}+C\,b_{\vec{k}1}}{\sqrt{r_2^2+|C|^2}} \tag{II.5.33}$$

Sada iz $\tilde{b}_\nu=\sum_s\Theta_{\nu s}\xi_s$ nalazimo

$$\begin{aligned} B_{\vec{k}}&=\frac{r_1}{\sqrt{r_1^2+|C|^2}}\,\xi_1+\frac{r_2}{\sqrt{r_2^2+|C|^2}}\,\xi_2\\ b_{\vec{k}1}&=\frac{-C}{\sqrt{r_1^2+|C|^2}}\,\xi_1+\frac{-C}{\sqrt{r_2^2+|C|^2}}\,\xi_2\\ b_{\vec{k}2}&=\xi_3 \end{aligned} \tag{II.5.34}$$

Kao što se vidi prilaz primenjen u ovom radi dovodi do veoma jednostavnih transformacionih obrazaca koji povezuju eksitonske,fotonske i polaritonske operatore.Ovo je tim značajnije što su,kao što je poznato,ove transformacione funkcije potrebne za analizu i za izračunavanje i svih ostalih fizičkih efekata a posebno nelinearnih optičkih efekata.

Osim toga, u ovom paragrafu je pokazano kako se primenom generalisanog Weyl-ovog identiteta, hamiltonian sistema, koji se sastoji iz kristala i spoljašnjeg elektromagnetnog polja, svodi na oblik u kome su eliminisani članovi koji ne konzerviraju broj kvazi čestica. Na taj način stvorena je mogućnost da se odredi korektan spektar normalnih elektromagnetnih talasa u kristalu što primena ranijih prilaza koji koriste standardni A.S.Q. metod i u-v transformaciju nije omogućavala. Pokazano je da je dobiveni izraz za zakon disperzije polaritona ne samo korektniji od prethodnih, nego da je štaviše i po strukturi jednostavniji od korespondentnih izraza koji su bili izvedeni u okviru ranije teorije koja nije vodila računa o efektima nekonzervacije.

6. Trofotonska apsorpcija i kombinaciono rasejanje*

Za trofotonsku apsorpciju odgovorni su oni članovi četvrtog reda iz hamiltoniana, koji su proporcionalni sa tri anihilaciona i jednim kreacionim operatorom a koje ćemo zajednički obeležiti sa $H_4^{3\rightleftarrows 1}$ dok su za kombinaciono rasejanje odgovorni članovi četvrtog reda sa jednakim brojem anihilacionih i kreacionih operatora koje ćemo obeležiti sa $H_4^{2\rightleftarrows 2}$.

Posle primene generalisanog Weyl-ovog identiteta i eliminacije članova koji ne konzerviraju broj kvazi čestica, za potrebne delove hamiltoniana četvrtog reda nalazimo sledeće izraze

$$H_4^{3\rightleftarrows 1} = \frac{1}{N}\sum_{k_1 k_2 k_3} F(k_1 k_2 k_3)\left(B^+_{k_1+k_2+k_3} B_{k_3} B_{k_2} B_{k_1} + c.c.\right) +$$
$$+ \frac{1}{N}\sum_{\substack{k_1 k_2 k_3 \\ j}} \left(F_j(k_1 k_2 k_3) B^+_{k_1+k_2+k_3} B_{k_3} B_{k_2} C_{k_1 j} + c.c.\right) + \frac{1}{N}\sum_{\substack{k_1 k_2 k_3 \\ j\ell}} F_{j\ell}(k_1 k_2 k_3)\left(B^+_{k_1+k_2+k_3} B_{k_3} C_{k_2 j} C_{k_1 \ell} + c.c.\right)$$

II.6.1

---

* Osnovni rezultati ovog paragrafa kao i veći deo izvodjenja biće publikovani /22/.

gde su $F(k_1 k_2 k_3) = \frac{1}{\Delta}\left\{\beta_{k_2}(\alpha_{k_1} - \gamma_{k_1+k_2}) - \beta(\alpha_{k_1+k_2} - \gamma_{k_1})\right\}$

$$F_j(k_1 k_2 k_3) = \left(\frac{\beta_{k_2}}{\Delta} + 2\frac{\gamma_{k_1+k_2} - \alpha_{k_2}}{\Delta + \varepsilon_{k_1}}\right)\varphi_{k_1 j} \qquad \text{II.6.2}$$

$$F_{jl}(k_1 k_2 k_3) = -\frac{2\varphi_{k_1 l}\,\varphi_{k_2 j}}{\Delta + \varepsilon_{k_1}}$$

i na analogan način

$$H_4^{2\rightleftarrows 2} = \frac{1}{N}\sum_{k_1 k_2 k_3} F(k_1 k_2 k_3) B^+_{k_1} B^+_{k_2} B_{k_3} B_{k_1+k_2-k_3} + \frac{1}{N}\sum_{\substack{k_1 k_2 k_3 \\ j}}\left(F_j(k_1 k_2 k_3) B^+_{k_1} B^+_{k_2} C_{k_3 j} B_{k_1+k_2-k_3} + c.c.\right) +$$

$$+ \frac{1}{N}\sum_{\substack{k_1 k_2 k_3 \\ lj}}\left(F_{jl}(k_1 k_2 k_3) B^+_{k_1} C^+_{k_2 j} C_{k_3 l} B_{k_1+k_2-k_3} + c.c.\right) \qquad \text{II.6.3}$$

gde su

$$F(k_1 k_2 k_3) = \gamma_{k_1-k_3} + \frac{1}{\Delta}(\beta_{k_1}\beta_{k_3} - \beta_{k_1-k_3}\beta) + V_{eff} - \alpha_{k_1} - \alpha_{k_3}$$

$$F_j(k_1 k_2 k_3) = -\left(\frac{1}{2\Delta} + \frac{1}{\Delta + \varepsilon_{k_3}}\right)\beta_{k_1}\varphi_{k_3 j} - \phi_{k_3 j} \qquad \text{II.6.4}$$

$$F_{jl}(k_1 k_2 k_3) = -\frac{1}{\Delta + \varepsilon_{k_3}}\varphi_{k_2 j}\,\varphi_{k_3 l}$$

gde $V_{eff} - \tilde{\alpha}_{k_1} - \tilde{\alpha}_{k_3} = F^c$ i $F_j^c = -\phi_{k_3 j}$ kao i odgovarajući adjungovani član predstavljaju kinematičke korekcije koje nastaju iz kvadratnog dela hamiltoniana posle prelaska sa Pauli na Bose operatore. U vodećem članu kinematičke korekcije koja proizilazi iz člana $\sum_n \tilde{\Delta} P_n^+ P_n$ odnosno iz člana $-\sum_n \tilde{\Delta} B_n^{+2} B_n^2$, potencijal $-2\tilde{\Delta}\,\delta_{nm}$ (upor./24/), koga nije moguće obuhvatiti i razmatrati u okviru Born-ove aproksimacije, treba pre prelaska na Fourier likove Bose operatora zameniti jednim ekvivalentnim potencijalom izraženim preko amplitude rasejanja. Taj ekvivalentni potencijal je, kao što su to pokazali Agranovič i Tošić u /24/, $V_{eff} = \frac{\pi\hbar^2}{m^* a^2}$. Ova pitanja su detaljno razmotrena u /24/ kao i na str.29o monografije /11/.

Da bismo izraze II.6.1 i II.6.3 mogli da koristimo za izračunavanje trofotonske apsorpcije i kombinacionog rasejanja, moramo ih izraziti pomoću polaritonskih operatora. Stoga su nam potrebni sledeći transformacioni obrasci:

$$\begin{bmatrix} B_\kappa \\ C_{\kappa 1} \\ C_{\kappa 2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \rho_{11} & \rho_{12} \\ 0 & \rho_{21} & \rho_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} B_\kappa \\ b_{\kappa 1} \\ b_{\kappa 2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \multicolumn{2}{c}{\rho} \\ 0 & & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} & & \\ & \Theta & \\ & & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \xi_1 \\ \xi_2 \\ \xi_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_1 & x_2 & x_3 \\ y_1 & y_2 & y_3 \\ z_1 & z_2 & z_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \xi_1 \\ \xi_2 \\ \xi_3 \end{bmatrix} \qquad \text{II.6.5}$$

gde su x_i y_i z_i dati sa

$$x_j = \frac{\tau_j}{\sqrt{\tau_j^2 + |C|^2}}, \quad \tau_3 = 0$$

$$y_1 = \frac{-\tilde{\Phi}_{\kappa 1}}{\sqrt{\tau_1^2+|C|^2}} \qquad y_2 = \frac{-\tilde{\Phi}_{\kappa 1}}{\sqrt{\tau_2^2+|C|^2}} \qquad y_3 = \rho_{12} \qquad \text{II.6.6}$$

$$z_1 = \frac{-\tilde{\Phi}_{\kappa 2}}{\sqrt{\tau_1^2+|C|^2}} \qquad z_2 = \frac{-\tilde{\Phi}_{\kappa 2}}{\sqrt{\tau_2^2+|C|^2}} \qquad z_3 = \rho_{22}$$

Nije potrebno naglašavati prednosti koje proističu iz jednostavnosti ovih izraza neophodnih za dalja izračunavanja. U ranijim radovima koji koriste standardne prilaze ove transformacione funkcije su bile neobično glomazne. Štaviše, već smo napomenuli da hamiltonian $H_4^{2\rightleftarrows 2}$ odgovara procesu rasejanja polaritona na polaritonima dok $H_4^{3\rightleftarrows 1}$ odgovara fuziji triju polaritona u jedan i raspadu jednog na tri. No sada treba naglasiti da prilaz primenjen u ovom radu ne dovodi do članova hamiltoniana proporcionalnih sa $\xi\xi\xi\xi$ (i $\xi^+\xi^+\xi^+\xi^+$) koji odgovaraju simultanij anihilaciji (odnosno kreaciji) četiri polaritona. To je očigledna posledica činjenice da su ovde efekti nekonzervacije bili efikasno eliminisani. Ovakvi članovi su se dobivali pri primeni standardnih prilaza. Videti npr. izraz (14) koji je izveden u /47/.

Kako je za proces trofotonske apsorpcije potrebno razmatrati deo hamiltoniana četvrtog reda proporcionalan sa $\xi^+\xi\xi\xi$ to II.6.1 treba izraziti pomoću polaritonskih operatora.

Najpre razmatramo opšti slučaj interakcije eksitona sa obema fotonskim granama, tada iz II.6.1 sledi

$$H_4^{3\rightleftarrows 1} = \frac{1}{N} \sum_{\substack{k_1 k_2 k_3 \\ \rho_1\rho_2\rho_3\rho_4}} \left(\mathcal{F}_{\rho_1\rho_2\rho_3\rho_4}(k_1 k_2 k_3)\, \xi^+_{\rho_4}(k_1+k_2+k_3)\, \xi_{\rho_3}(k_3)\, \xi_{\rho_2}(k_2)\, \xi_{\rho_1}(k_1) + c.c. \right) \qquad \text{II.6.7}$$

gde ρ_s uzima vrednosti 1,2,3 i gde je

$$\mathcal{F}_{\rho_1\rho_2\rho_3\rho_4}(k_1 k_2 k_3)=\frac{1}{\Delta}\left\{\beta_{k_1}(\alpha_{k_1}-\gamma_{k_1+k_2})-\beta(\alpha_{k_1+k_2}-\gamma_{k_1})\right\}x^{*}_{\rho_4}(k_1+k_2+k_3)x_{\rho_3}(k_3)x_{\rho_2}(k_2)x_{\rho_1}(k_1)+$$

$$+\left(\frac{\beta_{k_2}}{\Delta}+2\frac{\gamma_{k_1+k_2}-\alpha_{k_2}}{\Delta+\varepsilon_k}\right)x^{*}_{\rho_4}(k_1+k_2+k_3)x_{\rho_3}(k_3)x_{\rho_2}(k_2)\left(\varphi_{k_1 1}y_{\rho_1}(k_1)+\varphi_{k_1 2}z_{\rho_1}(k_1)\right)+$$

$$-2\frac{1}{\Delta+\varepsilon_{k_1}}x^{*}_{\rho_4}(k_1+k_2+k_3)x_{\rho_3}(k_3)\left(\varphi_{k_1 1}\varphi_{k_2 1}y_{\rho_2}(k_2)y_{\rho_1}(k_1)+2\varphi_{k_1 1}\varphi_{k_2 2}z_{\rho_2}(k_2)z_{\rho_1}(k_1)+\varphi_{k_1 2}\varphi_{k_2 2}z_{\rho_2}(k_1)z_{\rho_1}(k_1)\right)$$

II.6.8

Kako bismo pojednostavili izračunavanje razmatraćemo nadalje slučaj eksitonske interakcije sa samo jednom fotonskom granom. Sada imamo dve polaritonske grane pa indeks ρ ima samo dve vrednosti 1 i 2 a $z_{\rho_s}=0$ u svim gore izvedenim opštim formulama a fotonska energija je $E_{k1}=\varepsilon_k+\frac{\varphi_{k1}^2}{\Delta+\varepsilon_k}=E_{pk}$ pri čemu ćemo nadalje izostaviti indeks 1 u simbolima koji se odnose na fotone. Sada je

$$\begin{bmatrix} B_k \\ C_k \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} x_1 & x_2 \\ y_1 & y_2 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} \xi_{k1} \\ \xi_{k2} \end{bmatrix} \qquad \text{II.6.9}$$

gde su $x_j=\frac{\tau_j}{\sqrt{\tau_j^2+|\tilde{\Phi}_k|^2}}$ $\quad y_j=\frac{-\tilde{\Phi}_k}{\sqrt{\tau_j^2+|\tilde{\Phi}_k|^2}}$ uz j=1,2 kao i

$$\tau_{1,2}=\frac{\tilde{\Delta}+\tilde{\alpha}_k-E_{pk}}{2}\left[1\pm\sqrt{1+\frac{4|\tilde{\Phi}_k|^2}{(\tilde{\Delta}+\tilde{\alpha}_k-E_{pk})^2}}\right]$$

Na taj način iz II.6.1 sledi da se rezultat može napisati u obliku II.6.7 ako uzmemo $\rho_s=1,2$ i $z_{\rho_s}=0$.

U oblasti rezonance pri $\delta_k=\tilde{\Delta}+\tilde{\alpha}_k-E_{pk}$ je $\delta_k \ll |\tilde{\Phi}_k|$ i $\tau_{1,2}=\frac{\delta}{2}\pm|\tilde{\Phi}_k|$ tako da je

$$x_1\approx\frac{1}{\sqrt{2}}(1+\tau) \qquad x_2\approx-\frac{1}{\sqrt{2}}(1-\tau) \qquad \text{gde je } \tau=\frac{\delta}{4|\tilde{\Phi}_k|}$$

$$y_1\approx-\frac{\tilde{\Phi}}{|\tilde{\Phi}|}\frac{1}{\sqrt{2}}(1-\tau) \qquad y_2\approx-\frac{\tilde{\Phi}}{|\tilde{\Phi}|}\frac{1}{\sqrt{2}}(1+\tau) \qquad \text{II.6.10}$$

U slučaju kada je $\alpha\approx\gamma$ i $\varepsilon_k\approx\Delta$ izraz za amplitudu verovatnoće se svodi na

$$\frac{1}{N}\mathcal{F}_{\rho_1\rho_2\rho_3\rho_4}(k_1k_2k_3) \approx \varphi_{k_1}\frac{\beta_{k_2}}{N\Delta}X_{\rho_4}(k_1+k_2+k_3)X_{\rho_3}(k_3)X_{\rho_2}(k_2)Y_{\rho_1}(k_1) -$$

$$- \frac{\varphi_{k_1}\varphi_{k_2}}{N\Delta}X_{\rho_4}(k_1+k_2+k_3)X_{\rho_3}(k_3)Y_{\rho_2}(k_2)Y_{\rho_1}(k_1) \qquad \text{II.6.11}$$

Kada je početno stanje $|i\rangle = |0_{\rho_4,k_1+k_2+k_3};\, n_{\rho_3k_3};\, n_{\rho_2k_2};\, n_{\rho_1k_1}\rangle$ zanima nas verovatnoća prelaza u stanje $\langle f| = \langle 1_{\rho_4,k_1+k_2+k_3};\, n_{\rho_3k_3}-1;\, n_{\rho_2k_2}-1;\, n_{\rho_1k_1}-1|$ pod dejstvom operatora $\xi^+_{\rho_4}(k_1+k_2+k_3)\,\xi_{\rho_3}(k_3)\,\xi_{\rho_2}(k_2)\,\xi_{\rho_1}(k_1)$ koji anihilira tri polaritona sa talasnim vektorima k_1 k_2 k_3 a stvara polariton sa talasnim vektorom $(k_1+k_2+k_3)$.

U oblasti rezonance je verovatnoća prelaska data izrazom

$$W_{\rho_1\rho_2\rho_3\rho_4}(k_1k_2k_3) = \frac{2\pi}{\hbar}\frac{1}{N^2}\left|\mathcal{F}_{\rho_1\rho_2\rho_3\rho_4}(k_1k_2k_3)\right|^2 n_{\rho_1}(k_1)n_{\rho_2}(k_2)n_{\rho_3}(k_3)\,\times$$

$$\times\,\delta\left\{E_{\rho_1}(k_1)+E_{\rho_2}(k_2)+E_{\rho_3}(k_3)-E_{\rho_4}(k_1+k_2+k_3)\right\} \qquad \text{II.6.12}$$

Za ocenjivanje redova veličina dovoljno je koristiti sledeće aproksimacije: $k_1=k_2=k_3=k$ kao i $n_{\rho_1}(k_1)=n_{\rho_2}(k_2)=n_{\rho_3}(k_3)=n(k)$

Na taj način za $\rho_4=2$ (fotonska grana) dobivamo za verovatnoću u jedinici vremena sledeći izraz

$$\overline{W} = \frac{1}{N}\sum_{\substack{\rho_1\rho_2\rho_3\\ k}} W_{\rho_1\rho_2\rho_3 2}(k) \qquad \text{II.6.13}$$

gde je

$$W_{\rho_1\rho_2\rho_3\rho_4}(k) = \frac{2\pi}{\hbar N^2}\left|\mathcal{F}_{\rho_1\rho_2\rho_3\rho_4}(k)\right|^2 n^3(k)\,\delta(3\tilde{\Delta}-3\hbar c|k|)$$

koja odredjuje vrednost talasne dužine $\lambda(3k) \sim 1.3\cdot10^{-5}$ cm koja pripada ultraljubučastoj oblasti spektra. S druge strane eksperimentalni rezultati Sing-a i Bradly-a /43/ navode pri procesu trofotonske apsorpcije λ reda $3.2\cdot10^{-5}$ cm. Ove rezultate treba tumačiti kao dovoljno saglasne obzirom na uprošćenja koja su bila korišćena pri izračunavanju izraza $\delta(E_i-E_f)$.

Posle sumacije po ρ_i i prelaska od suma na integrale po k biće

$$\overline{W} = \frac{4a^3}{3\pi\hbar^2 c N^2}\, n^3\left(|\mathcal{F}_a|^2+|\mathcal{F}_b|^2\right) \qquad \text{II.6.14}$$

gde su $\mathcal{F}_a = \frac{\varphi_k}{4\Delta}(\Delta_k+|\varphi_k|)$ $\mathcal{F}_b = \frac{\varphi_k}{4\Delta}(\Delta_k-|\varphi_k|)$ tako da se za

$a\sim 6$Å, $n\sim10^{21}$, $N\sim10^{24}$, $\Delta\sim5\cdot10^{-12}$erg, $\beta_k\sim10^{-13}$erg i $|\varphi_k|\sim2\,10^{-13}$erg dobiva za verovatnoću prelaska $\overline{W} \sim 10^{18}$ prelazaka u sekundi.

Za vreme života polaznog polaritona koje je reda 10^{-8} sec nastaje 10^{10} prelazaka u jednoj sekundi tako da efikasnost trofotonskog procesa iznosi $10^{10} \times 10^{-21} = 10^{-11}$ što je kvalitativno u skladu sa vrednošću koju Sing i Bradly navode u /43/.

Sada prelazimo na proces rasejanja polaritona na polaritonima (analogno rasejanje u slučaju fotona poznato je pod nazivom Raman-ovog rasejanja pa se isti naziv katkada koristi i da se označi rasejanje polaritona na polaritonima). Za proces rasejanja polaritona na polaritonima odgovorni su članovi hamiltoniana četvrtog reda koji imaju jednak broj kreacionih i anihilacionih operatora. Izraz II.6.3 uz pomoć transformacionih formula II.6.5 treba izraziti pomoću polaritonskih operatora. Tako se nalazi

$$H_4^{2\rightleftarrows 2} = \frac{1}{N} \sum_{\substack{\rho_1\rho_2\rho_3\rho_4 \\ k_1k_2k_3}} \Gamma_{\rho_1\rho_2\rho_3\rho_4}(k_1k_2k_3)\, \xi^+_{\rho_1}(k_1)\, \xi^+_{\rho_2}(k_2)\, \xi_{\rho_3}(k_3)\, \xi_{\rho_4}(k_1+k_2-k_3) \qquad \text{II.6.15}$$

gde je u slučaju interakcije sa obema fotonskim granama

$$\Gamma_{\rho_1\rho_2\rho_3\rho_4}(k_1k_2k_3) = F(k_1k_2k_3)\, x^+_{\rho_1}(k_1) x^+_{\rho_2}(k_2) x_{\rho_3}(k_3) x_{\rho_4}(k_1+k_2-k_3) +$$

$$+\Big\{\Big[F_1(k_1k_2k_3)\, x^+_{\rho_1}(k_1) x^+_{\rho_2}(k_2) y_{\rho_3}(k_3) x_{\rho_4}(k_1+k_2-k_3) + F_2(k_1k_2k_3)\, x^+_{\rho_1}(k_1) x^+_{\rho_2}(k_2) Z_{\rho_3}(k_3) x_{\rho_4}(k_1+k_2-k_3) +$$

$$+ F_{11}(k_1k_2k_3)\, x^+_{\rho_1}(k_1) y^+_{\rho_2}(k_2) y_{\rho_3}(k_3) x_{\rho_4}(k_1+k_2-k_3) + F_{22}(k_1k_2k_3)\, x^+_{\rho_1}(k_1) Z^+_{\rho_2}(k_2) Z_{\rho_3}(k_3) x_{\rho_4}(k_1+k_2-k_3) +$$

$$+ F_{12}(k_1k_2k_3)\, x^+_{\rho_1}(k_1) y^+_{\rho_2}(k_2) Z_{\rho_3}(k_3) x_{\rho_4}(k_1+k_2-k_3) + F_{21}(k_1k_2k_3)\, x^+_{\rho_1}(k_1) Z_{\rho_2}(k_2) y_{\rho_3}(k_3) x_{\rho_4}(k_1+k_2-k_3)\Big] + c.c.\Big\}$$

II.6.16

gde su koeficienti F F_i i F_{ij} dati pod II.6.4

Koeficienti Γ su Fourier likovu efektivnog potencijala rasejanja polaritona na polaritonima.

U slučaju interakcije sa samo jednom fotonskom granom u navedene izraze treba staviti $\rho_s = 1, 2$ i $z_\beta = 0$.

Za ocenu reda veličine pomaka energija koji nastaju usled rasejanja polaritona na polaritonima, treba razmotriti vodeći član izraza II.6.15 tj. član

$$H' = \frac{\pi \hbar^2}{m^* a^2} \frac{1}{N} \sum_{\substack{\rho_1 \rho_2 \rho_3 \rho_4 \\ k_1 k_2 k_3}} X^*_{\rho_1}(k_1) X^*_{\rho_2}(k_2) X_{\rho_3}(k_3) X_{\rho_4}(k_1+k_2-k_3)\, \xi^+_{\rho_1}(k_1) \xi^+_{\rho_2}(k_2) \xi_{\rho_3}(k_3) \xi_{\rho_4}(k_1+k_2-k_3) \qquad \text{II.6.17}$$

Srednja vrednost ovog izraza može se dobiti primenom Wick-ove teoreme i iznosi

$$\langle H' \rangle = \frac{2\pi \hbar^2}{m^* a^2} \frac{1}{N} \sum_{\substack{\rho_1 \rho_2 \\ k_1 k_2}} |X_{\rho_1}(k_1)|^2 |X_{\rho_2}(k_2)|^2 n_{\rho_1}(k_1) n_{\rho_2}(k_2) \qquad \text{II.6.18}$$

gde je $n_\rho(k) = \langle \xi^+_\rho(k) \xi_\rho(k) \rangle$ srednja vrednost koja se dobiva pomoću hamiltoniana nulte aproksimacije.

Pomak energije dat je sa

$$\delta \varepsilon_\rho(k) = \frac{\partial \langle H' \rangle}{\partial n_\rho} = \frac{4\pi \hbar^2}{m^* a^2} |X_\rho(k)|^2 \frac{1}{N} \sum_{\rho' k'} |X_{\rho'}(k')|^2 n_{\rho'}(k') \sim \frac{2\pi \hbar^2}{m^* a^2} \frac{n}{N} \qquad \text{II.6.19}$$

i on je reda 10^{-15} erg tj. $6 \cdot 10^{-4}$ eV. za obe grane $\rho=1$ i $\rho=2$. Kao što se vidi pomak koji je posledica nebozonskog karaktera eksitona je reda $10^{-4} E_0$ pri čemu je E_0 energija nulte aproksimacije. Ovaj pomak predstavlja doprinos koji daje kinematička korekcija.

Na taj način bitno poboljšanje koje donosi prilaz korišćen u ovom radu u kome je na korektan način tretiran problem neodržanja kvazi čestica, u odnosu na ranije radove, ogleda se i u ovom paragrafu i to na taj način što ovde izveden hamiltonian četvrtog reda ne sadrži članove koji odgovaraju procesima simultane anihilacije ili kreacije četiri polaritona. Ovakvi članovi su bili prisutni u ranijim radovima koji nisu vodili računa o efektima nekonzervacije.

Osim toga, izvršena je ocena energetskog pomaka koji nastaje kao posledica rasejanja polaritona na polaritonima i nadje-no je da je on reda $6 \cdot 10^{-4}$ eV. a takodje je izvršena ocena efikasnosti trofotonske apsorpcije za koju je dobivena vrednost reda 10^{-11} koja se u priličnoj meri slaže sa eksperimentalnim rezultatima koje su Sing i Bradly dobili u /43/.Takodje je pokazano da talasna dužina teorijski izračunate svetlosti koja odgovara utrojenom talasnom vektoru pripada Schumann-ovoj oblasti ultraljubičastog dela spektra što je takodje u skladu sa eksperimentalnim rezultatima.

I na kraju,konzistencije radi,treba napomenuti da svi simboli k u ovom paragrafu pretstavljaju vektorske veličine.

III GLAVA

KOREKCIJE NEKIH MAKROSKOPSKIH KARAKTERISTIKA MOLEKULARNIH KRISTALA

1. Indeks prelamanja

Jačina električnog polja kao rešenje homogenih Maxwell-ovih jednačina može se izraziti u obliku

$$\vec{E} = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{q}} \vec{E}(\vec{q})\, e^{i(\vec{k}\vec{r}-\omega t)} \qquad \text{III.1.1}$$

pri tome su moguća dva tipa elektromagnetnih talasa u kristalu.

a) Prostorno homogeni ili normalni elektromagnetni talasi. U tom slučaju su talasni vektori realni tj. $\vec{k}=\vec{q}$ gde je $\vec{q}$ realan vektor a učestanosti su kompleksne:

$$\omega = \omega(\vec{q}) + i\,\delta'(\vec{q}) \qquad \text{III.1.2}$$

U tom slučaju amplitude ovih (normalnih) elektromagnetnih talasa ne zavise od prostornih koordinata a njihova evolucija vodi na opadanje amplitude dato funkcijom $e^{-\delta' t}$ pri čemu je $\delta' \geqslant 0$ koeficient prigušenja.

b) Prostorno nehomogeni elektromagnetni talasi. Sada je učestanost realna i odredjena spoljašnjim poljem kao što je to normalno slučaj kod sistema u režimu prinudnih oscilacija. Ovoga puta je talasni vektor kompleksan i može se predstaviti u vidu

$$\vec{k} = \vec{q} + i\,\vec{\Lambda} = \frac{\omega}{c}\,\vec{s}\,(n + i\varkappa) \qquad \text{III.1.3}$$

ako se ograničimo na slučaj kada su $\vec{q}$ i $\vec{\Lambda}$ kolinearni (u opštem slučaju kada ima apsorpcije, čemu odgovara kompleksni tenzor dielektrične permeabilnosti, ovi vektori ne moraju biti kolinearni). Terminologija nije ujednačena pa se talasi vida III.1.1 koji odgovaraju talasnom vektoru koji se može predstaviti u obliku III.1.3 katkad nazivaju homogenim ravnim talasima. Pri tome se koeficient $\varkappa$ naziva koeficientom apsorpcije, prigušenja odnosno ekstinkcije kod Landau-Lifšic-a, Davidova i Knox-a respektivno a koeficient n je indeks prelamanja. Na taj način je

$$n = \frac{qc}{\omega} \quad \text{kao i} \quad \chi = \frac{\Lambda c}{\omega} \qquad \text{III.1.4}$$

S druge strane može se uvesti kompleksni indeks prelamanja

$$N = \frac{c}{\omega} k = n + i\chi \qquad \text{III.1.5}$$

U slučaju kada nema apsorpcije ili kada je ona zanemariva, dobiva se relacija $n = \frac{ck}{\omega}$.

Sada ćemo preći na razmatranje izraza za indeks prelamanja koji se dobiva s jedne strane, na osnovu ranije teorije, a s druge strane, primenom generalisanog Weyl-ovog identiteta, pa ćemo izvršiti poredjenje dobivenih izraza.

Iz sistema I.3.13 uz I.3.18 nalazi se sa jedne strane I.3.21 a iz treće jednačine I.3.13 sledi relacija

$$(\mathcal{E}_k^2 - E_p^2) u_1 - 2T E_{eks} \frac{\hbar c k + E_p}{E_{eks} + E_p} u_0 = 0 \qquad \text{III.1.6}$$

Sada I.3.21 uz III.1.6 obrazuju homogeni sistem iz koga se nalazi

$$\mathcal{E}_k^2 - E_p^2 - A = 0 \qquad \text{III.1.7}$$

gde je $A = 4\hbar c k E_{eks} \frac{T^2}{E_p^2 - E_{eks}^2}$ pri čemu se T može izraziti pomoću sile oscilatora prelaza na osnovu relacije I.3.1o. Na taj način bi se iz III.1.7 za član proporcionalan sili oscilatora prelaza u izrazu za kvadrat indeksa prelamanja dobio sledeći izraz

$$- \frac{\omega_{eks}^2 \omega_0^2 F}{\omega^2 (\omega^2 - \omega_{eks}^2)} \qquad \text{III.1.8}$$

gde su $\omega_{eks} = \hbar^{-1} E_{eks}$ i $\omega = \hbar^{-1} E_p$ učestanosti eksitona i polaritona respektivno.

S druge strane primena rezultata iz paragrafa 5 druge glave vodi na relaciju II.5.22 pri čemu je $A = E_{eks}$ $B = \mathcal{E}_k' = \mathcal{E}_k + \frac{\varphi^2}{\Delta + \mathcal{E}_k}$ $C^2 = \Gamma^2 \varphi^2$ kao i $\mathcal{E}_k^2 = (\hbar c k)^2 + (\hbar \omega_0)^2$ te se nalazi da je

$$\frac{\mathcal{E}_n'}{E} - 1 - \frac{I^2 \varphi^2}{E(E-E_{exc})} = 0 \qquad \text{III.1.9}$$

odakle se uz odgovarajuće aproksimacije dobiva u rezonantnoj oblasti izraz za kvadrat indeksa prelamanja koji se od onoga koji daje ranija teorija, prikazana u prvoj glavi, razlikuje samo u članu koji je proporcionalan sili oscilatora prelaza, a koji ovde sada glasi

$$-\frac{\omega_0^2 F}{2\omega(\omega-\omega_{exc})} I^2 \qquad \text{III.1.10}$$

Ovaj rezultat se u oblasti rezonance dobro slaže sa izrazom III.1.8 koji daje ranija teorija pri čemu I predstavlja korektivni faktor jer potiče od eliminacije efekata nekonzervacije. O razlici izmedju E_{exc} i E_{ex}, koja takodje predstavlja korekciju u odnosu na raniju teoriju koja nije vodila računa o efektima nekonzervacije, bilo je podrobno reči u paragrafu 5 druge glave.

2. <u>Vektor električne polarizacije i njegova zavisnost od temperature</u>

Interakcija kristala sa spoljašnjim elektromagnetnim poljem može se predstaviti u sledećem obliku koji je korišćen i u /22/

$$H_{int} = -\frac{e}{mc}\sum_{\vec{n}f_1f_2} \vec{A}_{\vec{n}} \langle f_1|\vec{p}_{\vec{n}}|f_2\rangle a^+_{\vec{n}f_1} a_{\vec{n}f_2} \qquad \text{III.2.1}$$

gde je $\vec{p}_n$ impuls elektrona a a^+ i a su fermi operatori pri čemu se vektor potencijal može napisati u obliku

$$\vec{A}_{\vec{n}} = \sum_{\vec{k}j} \vec{A}_0(\vec{k}j) e^{i\vec{k}\vec{n}} + c.c. \qquad \text{III.2.2}$$

gde je $\vec{A}_0(\vec{k}j) = \tilde{A}_0 \vec{l}_{\vec{k}j} b_{\vec{k}j}$ $\quad \tilde{A}_0 = \sqrt{\frac{2\pi\hbar c}{Na^3 k}}$

Pri tome se kao u /22/ operator impulsa može napisati na sledeći način $\sum_{f_1f_2}\langle f_1|\vec{p}_{\vec{n}}|f_2\rangle a^+_{\vec{n}f_1} a_{\vec{n}f_2} = \vec{M}^{of}(P_{\vec{n}} - P^+_{\vec{n}})$ gde za matrični element $\vec{M}^{of}$ važi relacija $\vec{M}^{of} = \frac{-i}{\hbar}\frac{m}{e}E_f \vec{d}^{of}$ koja sledi iz poznatog obrasca za vremenski izvod operatora koji ne zavisi eksplicitno od vremena pri čemu je energija E_f definisana u tekstu iza obrasca II.5.9. Za interakciju koja je periodična funkcija vremena a uključena na adiabatski način (razmatramo slučaj interakcije sa samo jednom fotonskom granom) biće

$$H^{(\omega)}_{int}(t) = \frac{i}{\hbar c}\sum_{\vec{n}\vec{q}} E_f \vec{d}^{\,of}\vec{A}_o (P_{\vec{n}} - P^+_{\vec{n}}) e^{i(\vec{q}\vec{n} - \omega t) + \gamma t} + c.c. \qquad \text{III.2.3}$$

pa prelazeći na Fourier likove Pauli operatora

$$H^{(\omega)}_{int}(t) = \sum_{\vec{k}} (\vec{E}_o \vec{d}^{\,of}) \frac{\omega_f \sqrt{N}}{2\omega} e^{-i\omega t + \gamma t} (P_{-\vec{k}} - P^+_{\vec{k}}) + c.c. \qquad \text{III.2.4}$$

pri tome je korišćena relacija $\vec{E}(\vec{q}) = \frac{1}{2}\vec{E}_o e^{i(\vec{q}\vec{n} - \omega t)} + c.c.$ i baždarenje koje anulira skalarni potencijal.

S druge strane Green-ove funkcije sistema koji se nalazi u statističkoj ravnoteži mogu se koristiti za opisivanje nestacionarnog procesa. Tako prema /85/, za srednju vrednost operatora A pri adiabatskom uključenju periodičke perturbacije $H_{int} = \sum_\omega e^{-i\omega t + \gamma t} V_\omega$ važi relacija

$$\bar{A} = \langle A \rangle + \sum_\omega e^{-i\omega t + \gamma t} 2\pi \langle\langle A | V_\omega \rangle\rangle^{ret}_{Zub.} \qquad \text{III.2.5}$$

Uzimajući u obzir faktor -i kojim je množen izraz za Green-ovu funkciju Zubarova u odnosu na standardno definisane Green-ove funkcije kao i činjenicu da relacija III.2.5 važi prvobitno za observablu A tj. za makro veličinu no da zbog identičnosti čvorova rešetke ona važi i za pojedinačan čvor, biće za vektor polarizacije $\vec{\mathcal{P}}_n = \vec{d}^{\,of}(P^+_n + P_n)$

$$\bar{\vec{\mathcal{P}}}_n = -2\pi i \sum_\omega e^{-i\omega t + \gamma t} \langle\langle \vec{\mathcal{P}}_n | V_\omega \rangle\rangle \qquad \text{III.2.6}$$

budući da je u statističkoj ravnoteži pri odsustvu spoljašnjeg polja polarizacija ravna nuli.

Prelazimo na Fourier likove pa zbog konzerviranja impulsa ostaju u izrazu za Green-ovu funkciju od cele sume po k koja figuriše u V, samo članovi sa fiksiranim q vrednostima. Na taj se način nalazi

$$\langle\langle \vec{\mathcal{P}}_{\vec{q}} | V \rangle\rangle = - \vec{d}^{of} \frac{\omega_f \sqrt{N}}{2\omega} (\vec{E}_o \vec{d}^{of}) \left(\langle\langle P_{\vec{q}}^{+} | P_{\vec{q}} \rangle\rangle - \langle\langle P_{\vec{q}} | P_{\vec{q}}^{+} \rangle\rangle \right) \qquad \text{III.2.7}$$

Ovde je potrebno koristiti izraz za Green-ovu funkciju u nešto boljoj aproksimaciji od one sa kojom je taj izraz naveden u II.4. Naime, polazeći od relacije $(E - E_{\vec{k}}^{(1)}) \langle\langle B_{\vec{k}} | B_{\vec{k}}^{+} \rangle\rangle = \frac{i}{2\pi} \frac{1 - 2\langle P_{\vec{k}}^{+} P_{\vec{k}} \rangle}{1 - 4\langle B_{\vec{k}}^{+} B_{\vec{k}} \rangle_o}$ i analogne relacije za funkciju $\langle\langle B_{\vec{k}}^{+} | B_{\vec{k}} \rangle\rangle$ koja sledi na osnovu osobine $\langle\langle B_{\vec{k}} | B_{\vec{k}}^{+} \rangle\rangle_E = \langle\langle B_{\vec{k}}^{+} | B_{\vec{k}} \rangle\rangle_{-E}$ (upor. /85/ i /23/) kao i izraza $\langle\langle P_{\vec{k}} | P_{\vec{k}}^{+} \rangle\rangle = (1 - 4C_o) \langle\langle B_{\vec{k}} | B_{\vec{k}}^{+} \rangle\rangle$ koji sledi iz II.4.7 i II.4.8 nalazi se uz $C_o \ll 1$ da je

$$\langle\langle P_{\vec{k}} | P_{\vec{k}}^{+} \rangle\rangle = \frac{i}{2\pi} \frac{1 - 2\langle P_{\vec{k}}^{+} P_{\vec{k}} \rangle}{E - E_{\vec{k}}^{(1)}}$$

Na taj način

$$\langle\langle \vec{\mathcal{P}}_{\vec{q}} | V_o \rangle\rangle = - \frac{i}{2\pi} \vec{d}^{of} (\vec{E}_o \vec{d}^{of}) \sqrt{N} \hbar\omega_f \frac{1 - 2\langle P_{\vec{k}}^{+} P_{\vec{k}} \rangle}{E^2 - E_{\vec{q}}^{(1)2}} \qquad \text{III.2.8}$$

što vodi na sledeći izraz za polarizaciju

$$\vec{\mathcal{P}}_{\vec{k}} = - \sum_{\omega} e^{-i\omega t + \gamma t} \vec{d}^{of} (\vec{E}_o \vec{d}^{of}) \hbar\omega_f \sqrt{N} \frac{1 - 2\langle P_{\vec{k}}^{+} P_{\vec{k}} \rangle}{E^2 - E_{\vec{k}}^{(1)2}} \qquad \text{III.2.9}$$

Zavisnost izraza $1 - 2\langle P_{\vec{k}}^{+} P_{\vec{k}} \rangle$ od temperature navedena je pod II.4.22 te je $\sigma = 1 + g_1 \tau^{3/2} + g_2 \tau^2 + g_3 \tau^{5/2} + g_4 \tau^3 + O(\tau^{7/2})$

gde su koeficienti g dati sa

$$g_1 = -2Z_{3/2} \qquad g_2 = -\frac{12}{\pi}\left[\delta + 3\delta(2\delta - \tfrac{5}{2})\tfrac{\beta}{\alpha}\eta\right] Z_{3/2} Z_{1/2} \qquad g_3 = g_3' + g_3''$$

$$g_3' = -\frac{3}{2}\pi Z_{5/2} \qquad g_3'' = -\frac{36}{\pi^2}\left[\delta^2 + 6\delta(2\delta - \tfrac{5}{2})\tfrac{\beta}{\alpha}\eta\right] Z_{3/2}^2 Z_{-1/2}$$

$$g_4 = -Z_{3/2}^2 \left\{ 3\delta + 3\left(6\delta - \tfrac{113}{2}\right)\tfrac{\beta}{\alpha}\eta + \frac{72}{\pi^3}\left[\delta^3 + 9\delta^2(2\delta - \tfrac{5}{2})\tfrac{\beta}{\alpha}\eta\right] Z_{3/2} Z_{-3/2} \right\}$$

i gde je $\delta = \frac{\gamma - \alpha}{\alpha}$ $\quad Z_p = Z_p\left(\frac{\Delta^*}{\kappa T}\right)$ $\quad \tau = \frac{\kappa T}{4\pi\alpha^*}$ $\quad \alpha^* = -\alpha + 6\beta\eta$ $\quad \Delta^* = \Delta + 6\alpha - 12\beta\eta$

Pod II.4.12 naveden je izraz za energiju

$$E_k^{(1)} = E_{\vec{k}\,harm}^{(1)} + E_{\vec{k}\,anh.}^{(1)} + O(\tau^{7/2}) \qquad \text{III.2.1o}$$

gde harmonijski članovi potiču samo iz kvadratnog dela hamiltoniana po operatorima P i glase

$$E^{(1)}_{\vec{k}\,harm} = \Delta + 6\alpha - 12\beta\eta - (\alpha - 6\beta\eta)a^2k^2 + \frac{1}{12}(\alpha - 6\beta\eta)a^4k^4A_{\vec{k}} \qquad \text{III.2.11}$$

pri čemu je $A_{\vec{k}} = \cos^4\varphi_k \sin^4\theta_k + \sin^4\varphi_k \sin^4\theta_k + \cos^4\theta_k$

dok anharmonijski deo iznosi

$$E^{(1)}_{\vec{k}\,anh.} = Z_{3/2}\{24(\gamma-\alpha) - 180\beta\eta - [2(\gamma-\alpha)+34\beta\eta]a^2k^2\}\tau^{3/2} + Z_{5/2}\pi\{6(\gamma-\alpha)-339\beta\eta\}\tau^{5/2} \qquad \text{III.2.12}$$

Uz oznake $h = E^{(1)}_{k\,harm}$ $\quad a = E^{(1)}_{k\,anh}$ III.2.13

biće

$$\frac{\sigma}{E^2 - E_k^{(1)2}} \approx \frac{\sigma}{E^2 - h^2} + \frac{2h\sigma}{(E^2-h^2)^2}a \qquad \text{III.2.14}$$

Kako je vodeći član anharmonijske korekcije parametra uredjenosti proporcionalan sa τ^2, iz III.2.14 sledi da je vodeći član anharmonijske korekcije u izrazu za polarizaciju proporcionalan sa $\frac{2\Delta}{(E^2-h^2)^2}a$ tj. sa $\tau^{3/2}$.

Anharmonijska korekcija će voditi na pomeranje rezonantne učestanosti no treba imati u vidu da u blizini rezonance aproksimativna relacija III.2.14 ne važi. Time je ispitano ponašanje polarizacije na niskim temperaturama.

Da bismo odredili ponašanje vektora polarizacije kristala na visokim temperaturama koristićemo odgovarajuće izraze koji su izvedeni u okviru termodinamičke analize sistema Frenkel-ovih eksitona primenom metode generalisanog Weyl-ovog identiteta. Potrebni rezultati iz II.4 glase: $\langle\langle P_{\vec{k}} | P^+_{\vec{k}} \rangle\rangle = \frac{i}{2\pi}\frac{\sigma}{E - E_{\vec{k}}}$ i njemu analogan izraz, zatim izraz II.4.26 za energiju. Na taj način se za polarizaciju nalazi kao i malopre kod niskih temperatura izraz oblika III.2.9 gde je sada

$$E_{\vec{k}} = h + Y_{\vec{k}} \qquad h = \Delta + \gamma_0 - \ell\beta\eta \qquad Y_{\vec{k}} = \sigma(\alpha_{\vec{k}} - \gamma_0 - \frac{\beta^2_{\vec{k}}}{2\Delta} + \ell\beta\eta) + \frac{\beta^2_{\vec{k}}}{\Delta} \qquad \text{III.2.15}$$

Za oblast ekstremno visokih temperatura gde je ispunjen uslov $t_{\vec{k}} = th\frac{Y_{\vec{k}}}{2\theta} \ll 1$ koristimo izraz

$$\sigma = \frac{\Delta}{2\theta}\left(1 - \frac{\gamma_0}{2\theta}\right) \qquad \text{III.2.16}$$

pa se za polarizaciju nalazi

$$\overline{\vec{\mathcal{P}}_{\vec{k}}} = -\sum_{\omega} e^{-i\omega t + \eta t}\, \vec{d}^{\,of}(\vec{E}_0 \vec{d}^{\,of})\sqrt{N}\,\hbar\omega_f\, \frac{\frac{\Delta}{2\theta}\left(1 - \frac{\gamma_0}{2\theta}\right)}{E^2 - E_{\vec{k}}^2} \qquad \text{III.2.17}$$

S druge strane za oblast gde su θ i γ_0 istog reda, treba koristiti izraz $\overline{\vec{\mathcal{P}}_{\vec{k}}} = -\sum_{\omega} e^{-i\omega t + \eta t}\, \vec{d}^{\,of}(\vec{E}_0 \vec{d}^{\,of})\sqrt{N}\,\hbar\omega_f\, \frac{\sigma}{E^2 - (h + Y_{\vec{k}})^2}$ III.2.18

gde je σ dato relacijom

$$\sigma = t_0\left\{1 + \frac{1-t_0^2}{\xi}(1-\varepsilon) + \frac{1-t_0^2}{\xi^2}\left[\left(1 - \frac{1}{2l}\frac{\alpha^2}{\gamma^2}\right) - 2t_0^2 + 2\varepsilon(2t_0^2 - 1)\right]\right\} + O\left(\frac{1}{\xi^3}\right) \qquad \text{III.2.19}$$

gde su $\xi = \frac{2\theta}{-\gamma_0}$ $\quad \varepsilon \approx \frac{\beta}{\gamma}\eta$ $\quad t_0 \approx th\frac{h}{2\theta}$

Izvod srednje vrednosti polarizacije po parametru h pri $t_0 \to 0$ glasi

$$\left(\frac{\partial \overline{\vec{\mathcal{P}}_{\vec{k}}}}{\partial h}\right)_{t_0 = 0} = -\sum_{\omega} e^{-i\omega t + \eta t}\, \vec{d}^{\,of}(\vec{E}_0 \vec{d}^{\,of})\sqrt{N}\,\hbar\omega_f\, \frac{\left[E^2 - (h + Y_{\vec{k}})^2\right]\frac{\chi}{\mu^2} + 2\sigma(h + Y_{\vec{k}})}{\left(E^2 - (h + Y_{\vec{k}})^2\right)^2}$$

što u blizini Curie tačke vodi na

$$\left(\frac{\partial \overline{\vec{\mathcal{P}}}}{\partial h}\right)_{t_0 \to 0} \approx -\sum_{\omega} e^{-i\omega t + \eta t}\, \vec{d}^{\,of}(\vec{E}_0 \vec{d}^{\,of})\sqrt{N}\,\hbar\omega_f\, \frac{\frac{\chi}{\mu^2}}{E^2 - (h + Y_{\vec{k}})^2} \qquad \text{III.2.2o}$$

Ovaj izraz omogućuje eksperimentalnu proveru izvedenih rezultata budući da je polarizacija merljiva veličina povezana sa dielektričnom permeabilnošću čije su makroskopske karakteristike dostupne merenju. Tako za proveru egzistencije faznog prelaza koji sledi iz rezultata paragrafa 4 druge glave odnosno iz II.4.39 trebalo bi izvršiti gust niz merenja i ustanoviti tok krive dielektrične permeabilnosti u okolini temperature

$$\theta_{c_r} = -\frac{\gamma_0}{2}(1-\varepsilon) \qquad \text{III.2.21}$$

gde je ρ_0 dinamička interakcija koja u aproksimaciji najbližih suseda iznosi $\sum_{\vec{n}} \rho_{\vec{n}\vec{n}} = 6\rho$ pri čemu fazni prelaz nastaje za $\rho_0 < 0$ tj. za slučaj pozitivne dinamičke interakcije.

3. Korigovani izraz za tenzor dielektrične permeabilnosti

U paragrafu 4 prve glave pokazano je kako se odredjuje tenzor dielektrične permeabilnosti a u paragrafu 6 glave I tenzori nelinearne polarizacije.Tako je uspostavljena veza mikro i makro teorije.Pri tome je bio korišćen hamiltonian I.4.47 sa energijama polaritona prema I.3.14 a kao transformacioni obrasci korišćeni su izrazi dati pod I.3.11 te je najpre vektor potencijal elektromagnetnog polja I.4.48 izražen pomoću polaritonskih operatora a potom je odredjena jačina električnog polja prema I.4.55 uz I.4.56 pa je tako dobivena jačina polja korišćena da se odredi Fournier lik retardirane Green-ove funkcije elektromagnetnog polja I.4.63 koji omogućuje da se najzad izračuna tenzor dielektrične permeabilnosti prema I.4.45.No sve je to bilo radjeno u okviru standardnih metoda i prilaza koji ne vode računa o efektima nekonzervacije kvazi čestica.Na taj način i rezultati dobiveni u glavi I inherentno sadrže i sve netačnosti koje su vezane za izraze I.3.14 i I.3.11, zakona disperzije i transformacionih obrazaca.O netačnostima ovih izraza kao i o njihovoj strukturalnoj složenosti bilo je iscrpno govoreno u prethodnim poglavljima.

U glavi II smo izložili jedan korektniji prilaz od dosadašnjih.On redukuje hamiltonian na Heitler-London-ov tip te eliminiše efekte nekonzervacije.Prilaz izložen i mnogostruko primenjen u II glavi koristi generalisani Weyl-ov identitet i ima niz prednosti u odnosu na ranije prilaze što je sve iscrpno prikazano u glavi II.Ovde ćemo pokazati kako se on može koristiti za izračunavanje tenzora dielektrične permeabilnosti u aproksimaciji boljoj od one sa kojom je ovaj tenzor do sada izračunavan.

Polazimo od izraza za vektor potencijal u obliku

$$\vec{A}_{\vec{n}} = \sum_{\vec{k}\, j=1,2} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c}{V k}}\; \vec{l}_{\vec{k}j}\left(b'_{\vec{k}j} + b'^{+}_{-\vec{k}j}\right) e^{i\vec{k}\vec{n}} \qquad \text{III.3.1}$$

gde je k intenzitet vektora $\vec{k}$ pa kao u II.5.4 nalazimo za kompletan fotonski deo hamiltoniana izraz

$$\tilde{H}_{ph} = \sum_{\vec{k}j}\left\{\hbar c k\left(1+\frac{\hbar^2\omega_0^2}{2\hbar^2c^2k^2}\right) b'^{+}_{\vec{k}j} b'_{\vec{k}j} + \frac{\omega_0^2\hbar^2}{4\hbar c k}\left(b'^{+}_{\vec{k}j} b'^{+}_{-\vec{k}j} + b'_{-\vec{k}j} b'_{\vec{k}j}\right)\right\} \qquad \text{III.3.2}$$

Sada se koristi u-v transformacija koja prevodi Bose operatore b′ u nove Bose operatore c koja glasi

$$b'_{\vec{k}j} = u'_{\vec{k}} c_{\vec{k}j} + v'_{\vec{k}} c^{+}_{-\vec{k}j} \qquad \text{III.3.3}$$

gde je $$u'_{\vec{k}} = \frac{\hbar c k + \varepsilon_{\vec{k}}}{2\sqrt{\varepsilon_{\vec{k}}\hbar c k}} \qquad v'_{\vec{k}} = \frac{\hbar c k - \varepsilon_{\vec{k}}}{2\sqrt{\varepsilon_{\vec{k}}\hbar c k}} \qquad \text{III.3.4}$$

Transformacija III.3.3 dijagonalizuje fotonski deo hamiltoniana III.3.2

$$\tilde{H}_{ph} = \sum_{\vec{k}j} \varepsilon_{\vec{k}} c^{+}_{\vec{k}j} c_{\vec{k}j} \qquad \text{III.3.5}$$

Dalje se kao u II.5 primenom generalisanog Weyl-ovog identiteta eliminišu nekonzervativni članovi iz kompletnog hamiltoniana koji odgovara sistemu kristal + elektromagnetno polje. No ovaj postupak radja nedijagonalne delove u fotonskom delu hamiltoniana koji se lako eliminišu novom transformacijom $c=\rho b$ kao u II.5 pri čemu je matrica ρ data pod II.5.13 pa se tako dolazi do izraza

$$H_2 = \sum_{\vec{k}}\left\{(\tilde{\Delta}+\mathcal{I}_{\vec{k}}) B^{+}_{\vec{k}} B_{\vec{k}} + \sum_{j=1,2} E_{\vec{k}j} b^{+}_{\vec{k}j} b_{\vec{k}j} + \sum_{j=1,2} \phi_{\vec{k}j}\left(B^{+}_{\vec{k}} b_{\vec{k}j} - b^{+}_{\vec{k}j} B_{\vec{k}}\right)\right\} \qquad \text{III.3.6}$$

gde su energije dvaju transformisanih fotonskih grana $E_p(\vec{k})$ date pod II.5.17. Sada prema II.5.19 prelazimo na polaritonske operatore čime se hamiltonian III.3.6 dijagonalizuje te dobiva oblik

$$H_0 = H_2 - E = \sum_{\vec{k}\rho} E_\rho(\vec{k})\, \xi^{+}_{\rho}(\vec{k})\, \xi_{\rho}(\vec{k}) \qquad \text{III.3.7}$$

pri čemu su polaritonske energije $E_\rho(\vec{k})$ date izrazom II.5.23 koji je kao što smo videli tačniji a i jednostavniji od izraza dobivenih ranijim metodama.

Da izrazimo vektor potencijal pomoću polaritonskih operatora treba izračunati binom $(b'_{\vec{k}j} + b'^{+}_{-\vec{k}j})$. Pomoću III.3.3 i III.3.4 lako se nalazi da je

$$b'_{\vec{k}j} + b'^{+}_{-\vec{k}j} = \nu_k (c_{\vec{k}j} + c^{+}_{-\vec{k}j}) \qquad \text{III.3.8}$$

gde je

$$\nu_k = \sqrt{\frac{\hbar c k}{\mathcal{E}_k}} \qquad \text{III.3.9}$$

Dalje je potrebno operatore c izraziti pomoću ξ prema II.6.5 i II.6.6

$$B_{\vec{k}} = \sum_\rho x_\rho \xi_\rho \qquad c_{\vec{k}1} = \sum_\rho y_\rho \xi_\rho \qquad c_{\vec{k}2} = \sum_\rho z_\rho \xi_\rho \qquad \text{III.3.1o}$$

Na taj način se nalazi za vektor potencijal elektromagnetnog polja izraz

$$\vec{A}_{\vec{n}} = \sum_{\vec{k}\rho} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c}{Vk}}\, \nu_k (\vec{l}_{\vec{k}1} y_\rho + \vec{l}_{\vec{k}2} z_\rho) e^{i\vec{k}\vec{n}} + c.c. \qquad \text{III.3.11}$$

Uvešćemo oznake

$$u_{\vec{k}1\rho} = \nu_k y_\rho \qquad u_{\vec{k}2\rho} = \nu_k z_\rho \qquad u_{\vec{k}0\rho} = x_\rho \qquad \text{III.3.12}$$

pa je

$$\vec{A}_{\vec{n}} = \sum_{\vec{k}\rho j} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c}{Vk}}\, \vec{l}_{\vec{k}j} u_{\vec{k}j\rho} \xi_{\rho\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{n}} + c.c. \qquad \text{III.3.13}$$

pa na osnovu I.4.49 pri čemu je u ovom slučaju H_0 dato sa III.3.7 a polaritonske energije $E_\rho(\vec{k})$ sa II.5.23, nalazimo da je

$$\vec{E}^{\perp}(\vec{r}) = i \sum_{\vec{k}j\rho} \sqrt{\frac{2\pi}{V\hbar c k}}\, E_\rho(\vec{k}) \vec{l}_{\vec{k}j} u_{\vec{k}j\rho} \xi_{\rho\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}} \pm c.c. \qquad \text{III.3.14}$$

S druge strane prema I.4.53 je

$$\vec{E}^{\parallel}(\vec{r}) = -4\pi \sum_{\vec{k}} \frac{\vec{k}}{k^2} (\vec{k}\vec{d}^{\,0f}_{\vec{k}}) B_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}} + c.c. \qquad \text{III.3.15}$$

gde je $\vec{d}^{\,0f}_{\vec{k}}$ matrični elemenat prelaza iz osnovnog u pobudjeno stanje sa kulonovskim eksitonom karakterisanim vektorom $\vec{k}$ i stanjem f . Sada prema III.3.1o uz III.3.12 iz III.3.14 i III.3.15

nalazimo za jačinu električnog polja izraz

$$\vec{E}(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}\rho} \vec{S}_\rho(\vec{k}) \xi_\rho(\vec{k}) e^{i\vec{k}\vec{r}} + c.c. \qquad \text{III.3.16}$$

gde je

$$\vec{S}_\rho(\vec{k}) = -4\pi \frac{\vec{k}}{k^2}(\vec{k}\vec{d}_{\vec{k}}^{of}) u_{\vec{k}o\rho} + i\sum_j \sqrt{\frac{2\pi}{V\hbar ck}}\, E_\rho(\vec{k}) \vec{l}_{\vec{k}j} u_{\vec{k}j\rho} \qquad \text{III.3.17}$$

Ovaj izraz je po strukturi sličan izrazu I.4.56 s tim što su mu sada koeficienti drugačiji i dati sa III.3.12, III.3.9, II.6.6 i II.5.23.

Pri tome je tenzor dielektrične permeabilnosti prema I.4 dat izrazom $\quad \varepsilon_{ij}(\omega\vec{k}) = \frac{c^2k^2}{\omega^2}\eta_{ij} + 4\pi D_{ij}^{-1}(\omega\vec{k})$ III.3.18

gde je $\quad \eta_{ij} = \delta_{ij} - \frac{k_i k_j}{k^2}$

$$D_{ij}(\omega\vec{k}) = \frac{V}{\hbar}\sum_\rho \left(\frac{S_{\rho i}(\vec{k}) S_{\rho j}^*(\vec{k})}{\omega - \omega_{\vec{k}\rho} + i\delta} - \frac{S_{\rho i}^*(-\vec{k}) S_{\rho j}(-\vec{k})}{\omega + \omega_{\vec{k}\rho} + i\delta} \right) + 4\pi\delta_{mn} \qquad \text{III.3.19}$$

U slučaju izotropne sredine sa centrom inverzije (upor. I.4) funkcije S su realne i ne zavise od smera talasnog vektora pa se izraz III.3.19 svodi na

$$D_{ij}(\omega\vec{k}) = \frac{2V}{\hbar}\sum_\rho \frac{S_{\rho i}(\vec{k}) S_{\rho j}(\vec{k})}{\omega^2 - \omega_{\vec{k}\rho}^2}\omega_{\vec{k}\rho} + 4\pi\delta_{ij} \qquad \text{III.3.2o}$$

Za ocenu poprvaki koje u odnosu na rezultate ranijih teorija donosi primena generalisanog Weyl-ovog identiteta odnosno eliminacija efekata nekonzervacije kvazi čestica, tenzoru dielektrične permeabilnosti, treba formirati sledeće izraze (ograničićemo se na oblast rezonance i na slučaj interakcije sa samo jednom fotonskom granom):

$$\Delta\varepsilon_{ij} \approx -\frac{4\pi}{D_{ij}^2(\omega\vec{k})}\sum_\rho \left(\frac{\partial D_{ij}}{\partial S_{\rho i}}\Delta S_{\rho i} + \frac{\partial D_{ij}}{\partial S_{\rho j}}\Delta S_{\rho j} + \frac{\partial D_{ij}}{\partial \omega_{\vec{k}\rho}}\Delta\omega_{\vec{k}\rho} \right) \qquad \text{III. 3.21}$$

$$\Delta\vec{S}_\rho(\vec{k}) = -4\pi\frac{\vec{k}}{k}(\vec{k}\vec{d}_{\vec{k}}^{of})\Delta U_{o\rho} + i\sqrt{\frac{2\pi}{V\hbar ck}}\,\vec{l}_{\vec{k}1}\left(E_\rho(\vec{k})\Delta U_{1\rho} + \nu_k y_\rho \Delta E_\rho(\vec{k})\right) \qquad \text{III.3.21}$$

gde je

$$\Delta U_{o\rho} = x_\rho - \left(u_{\vec{k}o}(\rho) + v_{\vec{k}o}(\rho)\right) \qquad \Delta U_{1\rho} = \nu_k y_\rho - \left(u_{\vec{k}1}(\rho) + v_{\vec{k}1}(\rho)\right)$$

pri čemu funkcije u i v odredjuje sistem I.3.12, a za razliku energija u oblasti rezonance važi

$$\hbar\Delta\omega_{\vec{k}\rho} = \Delta E_\rho(\vec{k}) = E_\rho(\vec{k}) - E'_\rho(\vec{k}) \approx \frac{E_\rho^2 - E_\rho'^2}{2E_\rho} \qquad \text{III.3.23}$$

gde je $E_\rho(\vec{k})$ dato sa II.5.23 odnosno II.5.24 a $E'_\rho(\vec{k})$ je polaritonska energija ranije teorije koja je u oblasti rezonance data sa II.5.25. Na osnovu izraza II.5.24 i II.5.25 može se pokazati da je u okolini rezonance $\Delta E_\rho(\vec{k}) \approx \rho\beta\gamma + \lambda - \bar{\lambda}$ III.3.24

gde je $\lambda = \frac{\varphi_{\vec{k}}^2}{\Delta + 2\vec{k}}$ $\bar{\lambda} = \frac{1}{N}\sum_{\vec{k}}\lambda$ pa se vidi da se u odnosu na raniju teoriju nivoi $\rho = 1, 2$ paralelno pomeraju kao i da je pomeranje zavisno od dva mala parametra i to γ i $\hbar^2\omega_0^2 F$.

S druge strane sistem I.3.12 uz I.3.13 i I.3.18 daje

$$u_{\vec{k}0} + v_{\vec{k}0} = \frac{2E_\rho}{E_{eks} + E_\rho} u_{\vec{k}0} \qquad u_{\vec{k}1} + v_{\vec{k}1} = \frac{E_\rho - E_{eks}}{\varphi} \gamma_k u_{\vec{k}0} \qquad \text{III.3.25}$$

pri čemu iz uslova normiranja sledi dalje

$$|u_{\vec{k}0}| = \sqrt{\frac{\varepsilon_{\vec{k}}}{E_\rho}} \frac{|\varphi|(E_{eks} + E_\rho)}{\sqrt{(E_{eks}^2 - E_\rho^2)^2 + 4E_{eks}\varepsilon_k|\varphi|^2}} \qquad \text{III.3.26}$$

Može se pokazati da je u okolini rezonance $|u_{\vec{k}0}(\rho)| \approx \frac{1}{\sqrt{2}}$ a za uskladjenje faznih faktora polaritonskih operatora stare teorije izložene u I.3 i nove, izložene u drugoj i trećoj glavi ovoga rada, treba odabrati $u_{\vec{k}0}(\rho) = \pm\frac{1}{\sqrt{2}}$ za $\rho = 1, 2$.
Ovi obrasci uz pomoć II.6.10 daju

$$\Delta U_{0\rho} = -\frac{\varphi_k}{2\sqrt{2}} \frac{1}{i E_{eks}} \approx -\frac{\hbar\omega_0\sqrt{F}}{4\sqrt{2}E_{eks}} \qquad \Delta U_{1\rho} \approx 0$$

Na taj način odredjene su sve razlike koje figurišu u izrazu III.3.22 pa je poznat i priraštaj $\Delta \ddot{\vec{S}}_\rho(\vec{k})$ pomoću koga se izračunava $\Delta\varepsilon_{ij}$. Pri tome popravka polaritonske energije ulazi u izraz za tenzor dielektrične permeabilnosti dvojako: preko izraza III.3.22 kao i preko $\Delta\omega_{\vec{k}j}$ koje figuriše u III.3.21.

4. O korigovanju izraza za tenzor nelinearne polarizacije

Kao što je napomenuto u prvoj glavi, nelinearni efekti trećeg reda mogu nastati u kristalima bez centra inverzije. Ukoliko kristal ima centar inverzije koji se poklapa sa centrom inverzije molekula onda su najniži nelinearni efekti koji mogu da nastanu i da budu zapaženi, efekti četvrtog reda.

U paragrafu šest prve glave analizirana je veza koja postoji izmedju tenzora nelinearne polarizacije i odgovarajućih koeficienata anharmoničnosti. Posebno je kao primer zbog jasnoće izlaganja, bio obradjen slučaj tenzora nelinearne polarizacije trećeg reda kao najjednostavniji, a ukazano je kako se izvodjenja mogu uopštiti na slučaj tenzora nelinearnih polarizacija viših redova.

S druge strane metod koji je izložen u prvim paragrafima druge glave primenjen je u drugoj i trećoj glavi na sistem čiji hamiltonian nije sadržao članove anharmonizma trećeg reda jer je bilo pretpostavljeno da kristal ima centar inverzije. Stoga ćemo ovde ukazati kako se može dobiti korigovani izraz za tenzor nelinearne polarizacije četvrtog reda budući da je najniži koeficient anharmoničnosti različit od nule, hamiltoniana analiziranog u drugoj glavi ovog rada, četvrtog reda.

U prethodnom paragrafu izračunat je korigovani izraz za tenzor dielektrične permeabilnosti. Na taj način se dobiva korigovani izraz operatora Δ_{ij} koji glasi

$$\Delta_{ij}(\omega \vec{k}) = k^2 \delta_{ij} - k_i k_j - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_{ij}(\omega \vec{k}) \qquad \text{III.4.1}$$

gde je ε_{ij} dato sa III.3.18. Za odredjivanje korigovanog izraza za tenzor nelinearne polarizacije četvrtog reda polazi se od relacije izvedene u /48/ ~~na~~ način analogan onome koji je opisan u paragrafu šest prve glave. On glasi: $\mathcal{E}_{ijlm}(\vec{k}\omega;\vec{k}'\omega';\vec{k}''\omega'';\vec{k}'''\omega''')=$

$$=\left(\frac{c^2}{4\pi}\right)^4 \frac{\Delta_{ip}(\vec{k}\omega)\Delta_{jq}(\vec{k}'\omega')\Delta_{lr}(\vec{k}''\omega'')\Delta_{sm}(\vec{k}'''\omega''')}{\omega\,\omega'\,\omega''\,\omega'''} T_{pqrs}(\vec{k}\omega;\vec{k}'\omega';\vec{k}''\omega'';\vec{k}'''\omega''') \qquad \text{III.4.2}$$

uz uslove $\vec{k}=\vec{k}'+\vec{k}''+\vec{k}'''$ $\quad \omega=\omega'+\omega''+\omega'''$.

Na taj način forme izraza za tenzor nelinearne polarizacije II.4.2, za operator delta iz III.4.1, za tenzor dielektrične permeabilnosti III.3.18, pa čak i III.3.19 odnosno III.3.2o za Fourier lik retardirane Green-ove funkcije ostale su očuvane a relacija III.3.17 ostala je slična prvobitnoj nekorigovanoj relaciji I.4.56 zahvaljujući pogodno uvedenim oznakamaIII.3.12. Na taj način relacija III.4.2 (baš kao malopre III.3.18) predstavlja nov sadržaj izražen u starom obliku. Sada još treba da se odredi korigovani izraz za tenzor T_{pqrs} koji je relacijom IV.1.6o iz /48/ (koja je analogna sa I.6.31) izražen kao zbir 24 funkcije tipa (upor. I.6.32)

$$a_{s_1s_2s_3s_4}(\vec{q}_1\vec{q}_2\vec{q}_3;\omega_1\omega_2\omega_3)=\frac{(2\pi)^{10}}{3\hbar^3}\int\frac{\Psi_{s_1s_2s_3s_4}(\vec{q}_1\nu_1;\vec{q}_2\nu_2;\vec{q}_3\nu_3)}{(\nu_1+\omega_1)(\nu_2+\omega_2)(\nu_3+\omega_3)}\,\frac{d\nu_1\,d\nu_2\,d\nu_3}{\nu_1\nu_3(\nu_1-\nu_3)(\nu_2-\nu_3)} \qquad \text{III.4.3}$$

gde su $\Psi_{s_1s_2s_3s_4}(\vec{q}_1\nu_1\,\vec{q}_2\nu_2\,\vec{q}_3\nu_3)$ Fourier likovi korelacionih funkcija elektromagnetnog polja

$$\Psi_{\alpha\alpha_1\alpha_2\alpha_3}(\vec{r}t;\vec{r}'t';\vec{r}''t'';\vec{r}'''t''')=\langle E_\alpha(\vec{r}t)E_{\alpha_1}(\vec{r}'t')E_{\alpha_2}(\vec{r}''t'')E_{\alpha_3}(\vec{r}'''t''')\rangle \qquad \text{III.4.4}$$

koje korespondiraju homogenoj sredini dovedenoj u stacionarno stanje te zavise samo od razlika prostornih odnosno vremenskih koordinata. U III.4.4 usrednjavanje se vrši po statističkom Gibbs-ovom ansamblu (upor. I.4.). Pri tome u III.4.4 figurišu komponente jačine električnog polja koje se mogu izraziti na sledeći način

$$E_l(\vec{r}t)=\sum_{\vec{k}\rho}\left(E_l(\vec{k}\rho)e^{i\vec{k}\vec{r}}\xi_\rho(\vec{k},t)+c.c.\right) \qquad \text{III.4.5}$$

gde funkcije $E_l(\vec{k},\rho)$ označene u prethodnom paragrafu sa $S_{\rho l}(\vec{k})$

zadovoljavaju homogenu talasnu jednačinu

$$\Delta_{ij}(\vec{k}\omega)\, E_j(\vec{k}\rho) = 0 \qquad \text{III.4.6}$$

I ova je jednačina oblikom ista kao jednačina I.6.37 ranije teorije no sadržaj joj je korigovan jer je ovde Δ_{ij} dato sa III.4.1 u kojoj figuriše korigovani tenzor dielektrične permeabilnosti dat u III.3.

U I.6 je pokazano da se pri zanemarivanju anharmonizma $\vec{E}(\vec{r}t)$ svodi na

$$\vec{E}^{(o)}(\vec{r},t) = \sum_{\vec{k}\rho} \left\{ \vec{E}(\vec{k}\rho)\, \xi_\rho(\vec{k})\, e^{i[\vec{k}\vec{r}-\Omega_\rho(\vec{k})t]} + c.c. \right\} \qquad \text{III.4.7}$$

gde su $\hbar\Omega_\rho(\vec{k}) = E_\rho(\vec{k})$ polaritonske energije date sa II.5.23 što takodje unosi korekciju u odnosu na izvodjenja u I.6 gde su energije bile date sa I.3.14.

Kada se anharmonizam ne zanemaruje onda je

$$\Psi_{\alpha\alpha_1\alpha_2\alpha_3}(\vec{r}t;\vec{r}'t';\vec{r}''t'';\vec{r}'''t''') =$$
$$= \langle S^{-1}(t,-\infty) E^{(o)}_{\alpha}(\vec{r}t) S(t,t') E^{(o)}_{\alpha_1}(\vec{r}'t') S(t',t'') E^{(o)}_{\alpha_2}(\vec{r}''t'') S(t'',t''') E_{\alpha_3}(\vec{r}'''t''') S(t''',-\infty) \rangle \qquad \text{III.4.8}$$

gde je

$$S(t_1,t_0) \approx 1 - \frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t_1} H^{(4)}(t')\,dt' \qquad \text{III.4.9}$$

pri čemu je matrica rasejanja razvijena samo do članova linearnih po anharmonizmu četvrtog reda. Za $H^{(4)}$ iz III.4.9 se prema

$$H^{(4)}(t) = e^{i\frac{H_0}{\hbar}t}\, H^{(4)}\, e^{-i\frac{H_0}{\hbar}t} \qquad \text{III.4.1o}$$

nalazi

$$H^{(4)}(t) = \frac{1}{N} \sum_{\substack{\vec{k}_1\vec{k}_2\vec{k}_3\vec{k}_4 \\ \rho_1\rho_2\rho_3\rho_4}} \Big\{ \mathcal{F}_{\rho_1\rho_2\rho_3\rho_4}(\vec{k}_1\vec{k}_2\vec{k}_3)\, \xi^+_{\rho_4}(\vec{k}_1+\vec{k}_2+\vec{k}_3,t)\, \xi_{\rho_3}(\vec{k}_3,t)\, \xi_{\rho_2}(\vec{k}_2,t)\, \xi_{\rho_1}(\vec{k}_1,t) +$$
$$+ \frac{1}{2}\Gamma_{\rho_1\rho_2\rho_3\rho_4}(\vec{k}_1\vec{k}_2\vec{k}_3)\, \xi^+_{\rho_1}(\vec{k}_1,t)\, \xi^+_{\rho_2}(\vec{k}_2,t)\, \xi_{\rho_3}(\vec{k}_3,t)\, \xi_{\rho_4}(\vec{k}_1+\vec{k}_2-\vec{k}_3,t) + c.c. \Big\} \qquad \text{III.4.11}$$

gde su koeficienti $\mathcal{F}$ i Γ dati pod II.6.8 i II.6.16. U slučaju interakcije sa samo jednom fotonskom granom indeks ρ uzima samo vrednosti 1 i 2, a u izrazima za $\mathcal{F}$ i Γ treba staviti $z_{\rho_i}=0$. Pri tome je H_0 iz III.4.1o dato sa III.3.7 u kome figurišu korigovane polaritonske energije II.5.23 dok je vremenska zavisnost operatora ξ data sa

$$\xi_p(\vec{k}t) = \xi_p(\vec{k})\, e^{-i\Omega_p(\vec{k})t} \qquad \text{III.4.12}$$

gde isto tako figurišu korigovane polaritonske učestanosti odnosno energije II.5.23.

Delovi hamiltoniana u Schrödinger-ovoj reprezentaciji koji odgovaraju raznim stepenima anharmonizma dobiveni primenom generalisanog Weyl-ovog identiteta razlikuju se od odgovarajućih izraza koje je davala dosadašnja teorija i već ranije u II.6 je bilo pokazano da hamiltonian četvrtog reda ne sadrži članove koji odgovaraju simultanoj anihilaciji (kreaciji) četiri polaritona što je uprostilo i izraz III.4.11 u odnosu na korespondentni rezultat ranije teorije.

Na taj način izrazi III.4.8, III.4.7, III.4.9, III.4.11 i III.4.12 omogućuju da se izračunaju funkcije $\Psi_{\alpha\alpha_1\alpha_2\alpha_3}$ pri čemu zadržavamo samo članove u kojima $H^{(4)}$ odnosno $\mathcal{F}$ i Γ figurišu linearno. Pri tome funkcije Ψ zavise samo od rszlika koordinata odnosno vremena pa se može preći na Fourier likove. Tako dobivene funkcije $\Psi_{ss_1s_2s_3}(\vec{q}_1\nu_1\vec{q}_2\nu_2\vec{q}_3\nu_3)$ se onda koriste da se pomoću III.4.3 odrede koeficienti a_{pqrs} iz kojih se onda formira tenzor T_{pqrs} kao suma od 24 koeficienta a_{pqrs} po svim permutacijama indekasa p,q,r,s uz odgovarajuće permutovanje talasnih vektora i frekvenci. Ovaj izraz za tenzor T_{pqrs} koji je analogan sa I.6.31 nećemo ovde zbog glomaznosti eksplicitno navoditi a izveden je u /48/ gde je naveden pod IV.1.6o. I taj izraz očuvao je oblik koji je imao u ranijoj teoriji ali taj oblik sada ima nov sadržaj budući da u njega ulaze nove tj. korigovane funkcije a_{pqrs}.

Na taj način razmotreni su svi elementi koji figurišu u izrazu III.4.2 za korigovani tenzor nelinearne polarizacije četvrtog reda. Kao što se vidi korekcije koje nastaju eliminacijom efekata nekonzervacije kvazi čestica ulaze na mnogostruke načine u izraz III.4.2 i to kako preko korigovanih polaritonskih energija, tako i preko korigovanog izraza za tenzor dielektrične permeabilnosti, preko korigovanih operatora Δ_{ij}, korigovanih komponenata jačine polja koje sada zadovoljavaju korigovanu talasnu jednačinu III.4.6, korigovanih koeficienata anharmoničnosti u izrazu III.4.11, novih korigovanih polaritonskih operatora itd. preko korigovanih funkcija psi (koje su sada definisane pomoću korigovanih komponenata jačine polja), korigovanih koeficienata a_{pqrs} sve do korigovanog tenzora T_{pqrs}.

Primena metoda izloženog i primenjenog na niz problema u drugoj i trećoj glavi ovog rada može se bez nekih principijelnih teškoća proširiti i na problem nelinearne polarizacije višeg reda od četvrtog i nema prepreke da se izračunaju odgovarajući korigovani izrazi za tenzore nelinearnih polarizacija ovih visokih redova. No takav račun bi bio veoma glomazan a ne bi izneo na videlo ništa novo što već nije prikazano.

Z A K L J U Č A K

Ovaj rad je posvećen problemu neodržanja Frenkel-ovih eksitona u molekularnim kristalima i problemu neodržanja normalnih elektromagnetnoh talasa (polaritona),koji predstavljaju realna optička pobudjenja u kondenzovanim sredinama.Mada se pogLavito odnosi na slučaj eksitona i polaritona cilj je bio da se nadje što je moguće efikasniji metod za matematički tretman problema nekonzervacije uopšte.Metod koji je ovde predložen i primenjen sastoji se u tome što se vrši unitarna transformacija Hilbert-ovog prostora eksitonskih (polaritonskih) stanja s tim da u transformisanom prostoru hamiltonian sistema sadrži efekat neodržanja u bitno smanjenoj meri.Ovaj metod se u datoj problematici pokazao kao efikasniji nego primena u-v transformacije uz naknadno uvodjenje korekcija nastalih usled kinematičkih efekata tj. efikasniji no primena u-v transformacije praćena svodjenjem na normalne produkte onih delova hamiltoniana koji karakterišu interakciju kvazi čestica kao što je to radjeno u radovima /15/ do /18/.Pri tome treba napomenuti da je pre ovih radova dugo korišćen isključivo metod u-v transformacija i da se konačno ispostavilo da on sam bez daljih popravki ne može da dâ čak ni energiju osnovnog stanja na korektan ačin.Primena generalisanog Weyl-ovog identiteta koja je korišćena u ovom radu dala je bez većih računskih teškoća korekcije fizičkih karakteristika koje dolaze kao posledica neodržanja optičkih pobudjenja.Ovo je posledica činjenice da u sistemu optičkih pobudjenja postoji prirodan mali parametar dnos širine zone i energije pobudjenja izolovanog molekula). U drugim fizičkim sistemima ovakav mali parametar najčešće ne postoji ili konkretnije nije dovoljno mali prema jedinici da bi omogućavao zadovoljavajuću tačnost rezultata pri primeni prvih nekoliko članova generalisanog Weyl-ovog identiteta. Za ove sisteme problem korektnog tretmana problema neodržanja kvazi čestica umnogome je analogan problemu nalaženja egzaktnog izraza za Green-ovu funkciju sistema sa dvo- i multičestičnim interakcijama. Na ovo navodi formalna sličnost razvoja S matrice uz primenu Wick-ove teoreme i beskonačnog reda komutatora koji figurišu u generalisanom Weyl-ovom identitetu. Dok je u prvom slučaju tehnika rešavanja dobro razvijena i postoji mnoštvo metoda za ocenu glavnih doprinosa koji potiču od različitih članova reda, u drugom slučaju tek predstoji da se slična ili isto toliko efikasna metoda razvije i time doprinese rešavanju problema neodržanja uopšte. Drugim rečima generalizacija metoda primenjenog u ovom radu predstavljala bi najefikasniji put za korektan teorijski tretman problema neodržanja kod sistema kod kojih je parametar eta blizak jedinici. Medju ovim sistemima ima ih i veoma značajnih kao što su antiferomagnetici i feroelektrici sa vodoničnom vezom.

Kao što je napred rečeno, predloženi i primenjeni metod eliminacije neodržanja kvazi čestica u sistemu optičkih pobudjenja daje korektne rezultate bez većih matematičkih teškoća. Zahvaljujući ovome analiza eksitonskog odnosno polaritonskog sistema, mogla je da bude izvršena sa više aspekata: nadjene su korektne energije osnovnog stanja, korektni harmonijski spektri slobodnih eksitona i bieksitonski spektri, a slične analize izvršene su za sistem normalnih elektromagnetnih talasa. Ispitani su efekti višega reda kao što su trofotonska apsorpcija i komb[illegible]iono rasejanje.Osim toga, izvršena je termodinamička analiza sistema Frenkel-ovih eksitona i ispitana je mogućnost prelaska sistema u superradiativno stanje.Dalje su ispitane i neke fenomenološke karakteristike kao što su polarizacija sistema u funkciji temperature,indeks prelamanja i tenzor dielektrične permeabilnosti.Takodje je ukazan put kako bi se mogli korektno izračunavati tenzori nelinearne polarizacije koji predstavljaju fenomenološke karakteristike nelinearnih optičkih procesa. Treba naglasiti da su sva pomenuta izračunavanja bila matematički relativno jednostavna upravo zbog toga što su u odgovarajućim hamiltoniamima prethodno eliminisani delovi koji dovode do neodržanja kvazi čestica.Ekvivalentni hamiltoniani bili su Heitler-London-ovog tipa,a za hamiltoniane ovog tipa u literaturi su dobro razvijeni metodi teorijske analize.Bez prethodne eliminacije neodržanja uz korišćenje u-v metode sve pomenute analize bile bi matematički daleko složenije i dovodile bi do manje korektnih rezultata.U svim slučajevima kada je to bilo moguće (niko nije ispitivao termodinamičko ponašanje sistema eksitona metodom u-v transformacije) vršeno je poredjenje rezultata koje daje metod u-v transformacije i ovde primenjeni metod i ukazivano je na greške do kojih dovodi primena u-v metoda.Da bi se jasno uočile razlike korišćeni su sistemi najjednostavnijeg tipa (prosta rešetka i dvonivoske eksitonske šeme). Generalizacija na složenije sisteme ne bi vodila na neke principijelne teškoće ali bi celo izlaganje načinila znatno glomaznijim.

Na kraju treba reći da se analize izvršene u ovom radu mogu generalisati u dva pravca:

- jedan bi bio analiza složenijih situacija u sistemu optičkih pobudjenja i izračunavanje onih fizičkih karakteristika koje u ovom radu ili nisu bile izračunavane, ili se i ne pojavljuju u uprošćenoj šemi koja je ovde korišćena kao što su npr. efekti mešanja davidovljevskih i beteovskih zona, uticaji žirotropskih faktora (prirodne optičke aktivnosti kristala) na ostale optičke karakteristike i mnogi efekti parametarske linearne i nelinearne optike pri čemu bi bilo zanimljivo ispitati i efekte vezane za egzistenciju i interakcije sa angularnim fononima /88/.

- Drugi pravac bi bio metodološko usavtšavanje primene Weyl-ovog identiteta koje bi omogućilo korektne analize onih sistema u kojima je parametar eta blizak jedinici.

Nije isključeno da bi formulisanje jedne specifične dijagramske tehnike koja bi raznim članovima generalisanog Weyl-ovog identiteta korespondirala odgovarajuće grafove bio najefikasniji način da se ova generalizacija izvrši i time otvori put za korektno tretiranje svih sistema čiji hamiltonian ne komutira sa totalnim okupacionim brojem. Ostvarenje toga programa predstavlja jedan od fundamentalnih metodoloških problema teorijske fizike kondenzovane materije.

L I T E R A T U R A

1. U.Fano,Phys.Rev.lo3,12o2,1956.
2. J.J.Hopfield,Phys.Rev.112,1555,1958.
3. V.M.Agranovich,Zh.eksp.teor.Fiz.37,43o,1959.
4. S.I.Pekar,Zh.eksp.teor.Fiz.33,1o22,1957.
5. I.Frenkel,Phys.Rev.37,17,1931.
6. I.Frenkel,Phys.Rev.37,1276,1931.
7. Starostin,Optika i spektroskopija 22,646,1967.
8. R.Peierls,Ann.Phys.13(5),9o5,1932.
9. A.S.Davidov ŽETF,18,21o,1948.
1o. B.Seraphin,Halbleiterprobleme,2,4o,1955.
11. V.M.Agranovič,Teorija eksitona,Moskva,1968.
12. G.H. Wannier,Phys.Rev.52,191,1937.
13. D.Lalović,B.Tošić and R.Žakula,Phys.Rev.178,1472,1969.
14. N.N.Bogoljubov,Lectures on Quantum Statistics,N.Y.1967.
15. B.S.Tošić,Reprint JINR,R-4-5885 Dubna,1971
16. B.S.Točić,Phys.Stat.Sol.(b)48,K 129,1971.
17. Sunakawa et al,Prog.Theor.Phys.41,919,1969.
18. Sunakawa et al,Prog.Theor.Phys.44,565,197o.
19. B.S.Tošić and M.M.Marinković,Phys.Letters 51A,127,1975.
2o. M.M.Marinković and B.S.Tošić,Phys.Stat.Sol.(b),67,435,1975.
21. M.M.Marinković,Phys.Stat.Sol.(b),69,291,1975.
22. M.M.Marinković et al.,Physica C ,1975
23. S.V.Tjablikov,Metodi kvantne teorije magnetizma,"Nauka",1965.
24. V.M.Agranovič and B.S.Tošić,ŽETF,53,149,1967.
25. F.J.Dyson,Phys.Rev.1o2,1217,1956.

26. S.V.Maleev,Zh.eksp.teor.Fiz.33,lolo,1957.
27. V.M.Agranovič,UFN,71,141,1960.
28. A.S.Davidov,Teorija molekularnih eksitonov,Moskva,1968.
29. S.I.Pekar,Zh.eksp.teor.Fiz.38,1778,1960.
30. J.A.Armstrong,N.Bloembergen,J.Ducuing,P.S.Pershan Phys.Rev.127,1918,1962.
31. R.Loudon,Proc.Phys.Soc.80,952,1962.
32. W.Heitler,The Quantum Theory of Radiation,Oxford,1960.
33. A.Abrikosov,L.Gorkov,I.Djaloshinskii,Metodi kvantovoi teor. polja v statističeskoi fizike,Moskva,1962.
34. I.Djaloshinskii,L.Pitaievski,ŽETF,36,1797,1959.
35. S.Ahmanov,R.Hohlov,Problemi nelineinoi optiki,VNIITI,1964.
36. N.Bloembergen,Nelineina optika,Mir,Moskva,1966.
37. P.Franken,A.Hill,C.Peters,G.Weinreich,Phys.Rev.Lett.7,118, 1961.
38. W.Kaiser,C.Garret,Phys.Rev.Lett.7,229,1961.
39. R.Miller,A.Savage,Bull.Amer.Phys.Soc.7,195,1962.
40. I.Giordamine,I.Hove,Phys.Rev.Lett.11,207,1963.
41. R.Braunstein,N.Ockman,Phys.Rev.134,A499,1964.
42. P.Maker,R.Terhune,C.Savage,Proc.Third Conf.on Quantum Electronics,Paris,Grivet,p.1559.
43. S.Singh,L.Bradley,Phys.Rev.Lett.12,612,1964.
44. L.Ovander,UFN,86,3,1965.
45. L.Ovander,FTT,3,2394,1961.
46. V.Agranovič,L.Ovander,B.Tošić,ŽETF,50,1332,1966.
47. B.Tošić,FTT,9,1713,1967.
48. B.Tošić,Kand.Disertacija Fiz.Fak.MGU,1967,Moskva.

49. B.Tošić,M.Škrinjar,Rew.of Res.of Novi Sad,4,19,1974.
50. V.Agranovič,I.Konobeyev,FTT,5,2524,1963.
51. N.Bogoliubov,Jorn.of Phys.9,23,1947.
52. H.Frölich,Proc.Roy.Soc.A215,291,1952.
53. A.Davidov,Pestriakov,Prob.teor.Fiz.Pamjati I.E.Tamma Nauka,Moskva,1972.
54. R.Đorđević et al.Phys.Stat.Sol.(b)57,393,1973.
55. M.Božić-Popović et al.Can.Jour.of Phys.50,898,1972.
56. R. Đorđević Magistarski Rad,PMF,1974,Beograd.
57. G.Davidović-Ristovski,Magistarski Rad,PMF,1973,Beograd.
58. B.Nikin,B.Tošić,V.Zeković,Phys.Stat.Sol.(b)65,449,1974.
59. H.Weyl,Z.Phys.46,1,1928.
60. V.Nanda,Indian J.Phys.24,181,1950.
61. D.Lalović,B.Tošić,J,Vujaklija,R.Žakula,Nuovo Cimento,68, 75,1970.
62. R.Dicke,Phys.Rev.93,99,1954.
63. S.Takeno,M.Mabuchi,Prog.Theor.Phys.(Kyoto)50,-6,1848,1973.
64. F.Dyson,Phys.Rev.102,1230,1956.
65. M.Kulić,B.Tošić,Phys.Stat.Sol.(b)56,K79,1973.
66. N.Bogoliubov,D.Shirkov,Intr.to the Theory of Quantized Fields,Intersc.Pub.Inc.New York,1959.
67. V.Bonch-Bruevich,S.Tyablikov,Metod funkcii Grina v statist. mehanike,Gosteizdat,Moskva,1961.
68. V.Bonch-Bruevich,ŽETF,28,121,1955.
69. V.Bonch-Bruevich,ŽETF,30,342,1956.
70. G.Källen,Helv.Phys.Acta,25,417,1952.
71. H.Lehman,Nuovo Cimento 11,324,1954.
72. V.Bonch-Bruevič,ŽETF,31,522,1956.

73. T.Matsubara,Prog.Theor.Phys.14,351,1956.

74. V.Bonch-Bruevich,S.Kogan,FTT,1,1221,1959.

75. S.Kogan,DAN,SSSR,126,546,1959.

76. S.Kogan,FTT,2,1186,1960.

77. N.Bogoliubov,S.Tyablikov,DAN,SSSR,126,53,1959.

78. V.Bonch-Bruevich,S.Kogan,Ann.of Phys.9,125,1960.

79. V.Bonch-Bruevich,DAN,SSSR,126,539,1959.

80. L.Landau,ŽETF,34,262,1958.

81. L.Landau,ŽETF,35,952,1958.

82. Frodkin,ŽETF,36,1286,1959.

83. A.Abrikosov,L.Gorkov,I.Djaloshinskii,ŽETF,36,900,1959.

84. M.Martin,J.Schwinger,Phys.Rev.115,1342,1959.

85. D.Zubarev,UFN,71,71,1960.

86. J.Gammel et al.Proc.Roy.Soc.A275,257,1963.

87. C.Domb,M.Sykes,Phys,Rev.128,168,1962.

88. B.Tošić,M.Marinković,R.Žakula,On the Problem of Angular Phonons,u štampi.