

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
UNIVERZITET U NOVOM SADU

OP	24. VI 1981
OP	
03	10/34

EKSITON-FONON INTERAKCIJA I KINEMATIČKI NIVOI

diplomski rad

Zelenović Miladin

Novi Sad, 1981.

Zahvaljujem se profesoru dr.Bratislavu S. Tošiću
na pomoći pri izboru teme i izradi ovog rada.

SADRŽAJ

I	Uvod1
II	Eksitoni i fononi3
III	Lokalna deformacija elektromagnetnog polja i hamiltonijan eksiton-fonon interakcije7
IV	Paulionska Grinova funkcija sistema11
V	Bozonska Grinova funkcija sistema17
VI	Normalni i kinematički nivoi za naftacen21
VII	Normalni i kinematički nivoi za benzol23
VIII	Zaključak25
IX	Literatura26

UVOD

Cilj ovoga rada je da se ispita uticaj kvanata oscilovanja kristalne rešetke-fonona na energiji kako normalnih tako i kinematičkih optičkih pobudjenja. Optička pobudjenja u kristalu biće analizirana u eksitonskoj aproksimaciji, što znači da neće biti uzeti u obzir efekti retardovanih interakcija elektrona u elektromagnetnom polju.

Kao što je poznato eksiton je optičko pobudjenje koje nastaje u molekularnim kristalima (antracen, naftalin, naftacen, pentacen, benzol i plemeniti gasovi u čvrstom stanju). Ova pobudjenja nastaju pod dejstvom svetlosti i imaju energiju reda veličine 5eV. Odlikuju se time što im je širina zone za red ili dva reda veličine manja od energije pobudjivanja izolovanog molekula. Eksitoni su longitudinalne eksitacije, što drugim rečima znači da im se polarizacioni vektor poklapa po pravcu i smeru sa talasnim vektorom.

Operatori koji kreiraju i anihiliraju eksitone nemaju čistu Boze statistiku, t.j. komutacione relacije za ove operatore ne poklapaju se sa komutacionim relacijama za Boze operatore. Ako se eksitonski operatori izraze preko Boze operatora ispostavlja se da je svaki eksitonski operator izražen beskonačno operatorskim redom po Boze operatorima. Hamiltonijan nulte aproksimacije eksitonskog sistema je kvadratna forma po Boze operatorima. Eksitonske interakcije izražene su formama višeg reda po Boze operatorima. Ako se analiziraju i ove interakcije onda se polazna Grinova funkcija sistema, koja je jednočestična, izražava preko viših Grinovih funkcija po Boze operatorima. U skladu sa opštom teorijom Grinovih funkcija, višečestične Grinove funkcije sadrže pored pola jednočestične funkcije i druge dopunske polove koji odgovaraju nekim novim pobudjenjima sistema. Ova nova pobudjenja nastaju usled višečestičnih interakcija. Dosadašnja istraživanja su pokazala da tročestične bozonske Grinove funkcije imaju dopunske polove, koji daju energije različite od normalnih eksitonskih energija. Otu da se može reći da pored normalnih eksitona u kristalu mogu da egzistiraju i dopunske kvazičestice, koje se nazivaju kine-



matičkim pobudjenjima. Sa fizičke tačke gledišta kinematičke eksitacije sa kvantnih pobudjenja sistema, koji nastaju kao rezultat fuzije dva normalna eksitona u jedan, koju odmah prati raspad ovog jednog eksitona u dva. Kvant energije koji se oslobodi u opisanom procesu je kinematičko pobudjenje.

Do danas su ispitivana kinematička pobudjenja bez uračunavanja fononskih uticaja na dinamičke karakteristike eksitonskog sistema. U ovakvoj aproksimaciji ispostavilo se da kinematičke eksitacije imaju energiju koja je reda veličine energije normalnih eksitona, ali da im je vreme života mnogo kraće. Vreme života normalnih eksitona je reda 10^{-8} s, dok su vremena života kinematičkih nivoa reda veličine 10^{-13} s do 10^{-15} s. Ovde će biti analiziran uticaj mehaničkih oscilacija-fonona, kako na normalne tako i na kinematičke eksitonske nivoe. Ovakva analiza je neophodna, jer fononi utiču na optička pobudjenja čak i na apsolutnoj nuli zbog procesa spontane emisije fonona. Upravo zbog toga sve aproksimacije u kojima se fononi uopšte ne uzimaju u obzir ne mogu verno da reprodukuju stvarne veličine eksitonskih energija.

U radu će biti ispitivan uticaj fonona na energije optičkih pobudjenja i na apsolutnoj nuli i na sobnoj temperaturi. Takođe će biti dati numerički proračuni energija za neke najtipičnije molekularne kristale.

Kao što je rečeno u uvodnom izlaganju eksitoni su kolektivna pobudjenja molekularnih kristala pod uticajem svetlosti. Nastanak eksitona šematski se može objasniti na sledeći način: Kvant svetlosti izazvao je eksitonsko pobudjenje jednog od molekula kristala koji se na ovome ne zadržava već se zbog medjumolekularnih interakcija prenosi i na druge molekule. Ovakav talas pobudjenja koji posle "upada" svetlosti nastaje u kristalu naziva se kulonovskim eksitonom ili češće Frenkelovim eksitonom.

Hamiltonijan eksitonskog sistema za slučaj proste kristalne rešetke i u slučaju da svetlost na molekulima izaziva samo jedan tip pobudjenja može se napisati u obliku:

$$\hat{H} = H_0 + \sum_{\vec{n}} \Delta P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{n}} + \sum_{\vec{n}\vec{m}} X_{\vec{n}\vec{m}} P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{m}} + \sum_{\vec{n}\vec{m}} Y_{\vec{n}\vec{m}} P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{n}} P_{\vec{m}}^+ P_{\vec{m}} \quad (2.1.)$$

Veličina Δ označava energiju pobudjenja izolovanog molekula dok su $X_{\vec{n}\vec{m}}$ i $Y_{\vec{n}\vec{m}}$ matricni elementi dipol-dipolne interakcije izmedju molekula. Veličina Δ je oko 5eV dok su veličine X i Y od 0,5-0,05eV. Operatori $P_{\vec{n}}^+$ i $P_{\vec{n}}$ su operatori koji kreiraju odnosno anihiliraju elektronsko pobudjenje na čvoru \vec{n} . Ovi operatori nazivaju se Pauli operatori i zadovoljavaju sledeće komutacione relacije:

$$[P_{\vec{n}}, P_{\vec{m}}^+] = (1 - 2P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{m}}) \delta_{\vec{n}\vec{m}} ; [P_{\vec{n}}, P_{\vec{m}}] = [P_{\vec{n}}^+, P_{\vec{m}}^+] = 0 \quad (2.2.)$$

$$P_{\vec{n}}^2 = P_{\vec{n}}^{+2} = 0 ; (P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{n}}) = (a_{\vec{n}s}^+ a_{\vec{n}s}) = 0 \text{ i } 1$$

Operatori $a_{\vec{n}s}^+$ i $a_{\vec{n}s}$ kreiraju odnosno anihiliraju elektron u stanju s na čvoru \vec{n} .

Ovo je najprostiji izraz za eksitonsku šemu kristala. Moguće generalizacije hamiltonijana (2.1.) su sledeće:

a) Može se uzeti da kristal ima složenu rešetku sa \mathcal{B} pod-

rešetki. Tada se kroz svaku podrešetku prostire po jedan tip optičkih pobudjenja, koja se medjusobno razlikuju po energijama. Ovaj efekat naziva se davidovljevim razdvajanjem eksitonskih zona.

b) Rešetka ostaje prosta ali svetlost pobudjuje izolovani molekuli na \mathcal{N} različitih načina. Tada svakom individualnom tipu pobudjenja odgovara "svoj" eksiton. Svi ovi eksitoni razlikuju se po energijama a ovaj efekat naziva se beteovskim razdvajanjem zona.

c) Rešetka ostaje prosta i svetlost pobudjuje molekule samo na jedan način ali se u račun uvodi retardovana interakcija elektrona u elektromagnetnom polju. Uvodjenjem ovog mehanizma dolazi se do optičkih pobudjenja koja se nazivaju polaritonima i oni predstavljaju realističniji model za optička pobudjenja no što su to kulonovski eksitoni.

Najopštija slika optičkih pobudjenja dobija se tako što se u račun uvedu svi napred pomenuti efekti, t.j. i složenost rešetke i mogućnost višestrukog pobudjivanja izolovanog molekula i retardovana interakcija elektrona u elektromagnetnom polju.

Fononi su kolektivne mehaničke oscilacije kristala. Nastaju tako što se jedan molekuli izvede iz ravnotežnog položaja (najčešće toplotnom kvantima) pa se ovo oscilovanje zbog medjumolekularnih sila prenese na sve ostale molekule kristala. Kvant ovakog pobudjivanja naziva se fonon. Energije fonona su za dva reda veličine niže od energija optičkih pobudjenja.

Za prostu kubnu rešetku se do fononskog hamiltonijana dolazi na sledeći način. Operator medjumolekulske interakcije koji u "zamrznutom" kristalu ima oblik:

$$\frac{1}{2} \sum_{\vec{n}\vec{m}} V_{\vec{n}-\vec{m}} \tag{2.3.}$$

posle zagrevanja kristala postaje:

$$\frac{1}{2} \sum_{\vec{n}\vec{m}} V_{\vec{n}+\vec{u}_{\vec{n}}-\vec{m}-\vec{u}_{\vec{m}}} \tag{2.4.}$$

gde su $\vec{u}_{\vec{n}}$ i $\vec{u}_{\vec{m}}$ vektori koji označavaju pomeraj molekula iz ravnotežnog položaja. Pretpostavlja se da su svi pomeraji mali i funkcija (2.4.) razvije se po njima u red sa tačnošću do kvadratnih članova. Kvadratnom delu po pomerajima dodaje se operator kinetičke energije:

$$\sum_{\vec{n}} \frac{1}{2} \dot{\vec{u}}_{\vec{n}}^2 \quad (2.5.)$$

i operatori pomeraja se razviju u red po Boze operatorima C i C^+ i to na sledeći način:

$$\begin{aligned} \hat{u}(\vec{n}, t) = \sum_{\vec{k}_j} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\mathcal{N}\omega_j(\vec{k})}} \vec{l}_j(\vec{k}) \cdot \\ \cdot [C_j(\vec{k}) e^{i\vec{k}\vec{n} - it\omega_j(\vec{k})} + C_j^+(\vec{k}) e^{-i\vec{k}\vec{n} + it\omega_j(\vec{k})}] ; j \in (1, 2, 3) \end{aligned} \quad (2.6.)$$

Zamenom (2.5.) u napred dobijenom izrazu koji se sastoji od kinetičke energije i kvadratne forme po pomerajima daje fononski hamiltonijan sistema u reprezentaciji druge kvantizacije:

$$\begin{aligned} \hat{H} = \sum_{\vec{k}_j} [\hat{n}_j(\vec{k}) + \frac{1}{2}] \hbar \omega_j(\vec{k}) ; \\ \hat{n}_j(\vec{k}) = C_j^+(\vec{k}) C_j(\vec{k}) ; j \in (1, 2, 3) \end{aligned} \quad (2.7.)$$

U formulama (2.6.) i (2.7.) M je masa molekula, \mathcal{N} je broj molekula u kristalu, $\vec{l}_j(\vec{k})$ su polarizacioni vektori fonona koji odgovaraju jednoj longitudinalnoj i dvema transverzalnim granama, $\omega_j(\vec{k})$ su fononske frekvence a operatori $C_j^+(\vec{k})$ i $C_j(\vec{k})$ kreiraju odnosno anihiliraju fonon sa polarizacijom j i talasnim vektorom \vec{k} . Energije fonona date su izrazima:

$$\epsilon_j(\vec{k}) = \hbar \omega_j(\vec{k}) = \hbar k v_j ; k = |\vec{k}| \quad (2.8.)$$

Veličine v_j predstavljaju brzine zvuka u kristalu i može se aproksimativno uzeti da su za sve tri fononske grane iste.

Kao što se vidi iz formule (2.8.) energije sve tri fononske grane teže nuli kad \vec{k} teži nuli. Ovakvi fononi na-

zivaju se akustičnim fononima. Moguće generalizacije gorenavedenog sastojale bi se u tome što bi se analizirao kristal sa složenom rešetkom. Ako se ova složena rešetka sastoji od δ podrešetki tada se u kristalu pojavljuje 3δ tipova fonona od kojih su 3 tipa akustični fononi, dok su preostalih $3\delta - 3$ tipa optički fononi koji se karakterišu time da im energija ne teži nuli kad \vec{k} teži nuli.

Pošto smo ovde skicirali osnovne karakteristike eksitona i fonona u daljem tekstu pozabavićemo se analizom interakcije između eksitona i fonona.

Do hamiltonijana eksiton-fonon interakcije dolazi se tako što se pretpostavi da usled oscilovanja vektori rešetke \vec{n} i \vec{m} dobojaju popravke \vec{u}_n i \vec{u}_m , t.j.:

$$\vec{n} \rightarrow \vec{n} + \vec{u}_n \quad ; \quad \vec{m} \rightarrow \vec{m} + \vec{u}_m \quad (3.1.)$$

Tada matrični elementi dipol-dipolne interakcije $X_{\vec{n}\vec{m}}$ i $Y_{\vec{n}\vec{m}}$ iz hamiltonijana (2.1.) postaju:

$$X_{\vec{n}\vec{m}} \equiv X_{\vec{n}-\vec{m}} \longrightarrow X_{\vec{n}+\vec{u}_n-\vec{m}-\vec{u}_m} \quad (3.2.)$$

$$Y_{\vec{n}\vec{m}} \equiv Y_{\vec{n}-\vec{m}} \longrightarrow Y_{\vec{n}+\vec{u}_n-\vec{m}-\vec{u}_m}$$

Dobijene veličine (3.2.) razvijaju se u red sa tačnošću do prvih stepeni razlike $\vec{u}_n - \vec{u}_m$ i na taj način hamiltonijan (2.1.) dobije popravku koja predstavlja standardni hamiltonijan eksiton-fonon interakcije.

Ovakav prilaz pokazao se kao nedovoljno korektan jer je davao suviše slabu eksiton-fonon interakciju, koja nije mogla da posluži za teorijsko objašnjenje Urbahovog pravila a takodje nije mogla da objasni abnormalno veliko širenje eksitonskih linija sa porastom temperature.

Ovaj nedostatak standardno definisane eksiton-fonon interakcije korigovan je u novije vreme idejom da se usled oscilovanja kristala menja efektivna energija pobudjenja molekula. Ovakva ideja poznata je pod imenom lokalne deformacije elektromagnetnog polja. Ako se uzme u obzir i ovaj efekat onda standardni hamiltonijan dobija popravku koja je za red veličine ili čak za dva reda veličine veća od ostalih članova u hamiltonijanu. Sa ovom popravkom dobijeno je uspešno teorijsko objašnjenje Urbahovog pravila, a ispostavilo se da je i teorija širenja eksitonskih linija mnogo bliža eksperimentu nego u slučaju kad se koristi standardni hamiltonijan

eksiton-fonon interakcije.

Ovde ćemo demonstrirati kako se dolazi do popravke, koja nastaje usled lokalne deformacije elektromagnetnog polja. Član $H_{\Delta} = \sum_{\vec{n}} \Delta P_{\vec{n}}^{\dagger} P_{\vec{n}}$ može se napisati u obliku:

$$H_{\Delta} = \Delta \sum_{\vec{n}, \vec{m}} \delta_{\vec{n}, \vec{m}} P_{\vec{n}}^{\dagger} P_{\vec{m}} \quad (3.3.)$$

Posle zamene (3.1.) imamo:

$$H_{\Delta} \longrightarrow \Delta \sum_{\vec{n}, \vec{m}} \delta_{\vec{n} + \vec{u}_{\vec{n}}, \vec{m} + \vec{u}_{\vec{m}}} P_{\vec{n}}^{\dagger} P_{\vec{m}} \quad (3.4.)$$

Dalje možemo pisati:

$$\delta_{\vec{n}, \vec{m}} = \frac{1}{\mathcal{V}} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}(\vec{n} - \vec{m})} \quad (3.5.)$$

$$\delta_{\vec{n} + \vec{u}_{\vec{n}}, \vec{m} + \vec{u}_{\vec{m}}} = \frac{1}{\mathcal{V}} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}(\vec{n} - \vec{m})} e^{i\vec{k}(\vec{u}_{\vec{n}} - \vec{u}_{\vec{m}})} \quad (3.6.)$$

Ako eksponencijalnu funkciju (3.6.) razvijemo u red:

$$e^{i\vec{k}(\vec{u}_{\vec{n}} - \vec{u}_{\vec{m}})} \approx 1 + i\vec{k}(\vec{u}_{\vec{n}} - \vec{u}_{\vec{m}})$$

i ovo zamenimo u (3.4.) dobićemo:

$$H_{\Delta} = \frac{\Delta}{\mathcal{V}} \sum_{\vec{n}, \vec{m}} P_{\vec{n}}^{\dagger} P_{\vec{m}} e^{i\vec{k}(\vec{n} - \vec{m})} + \frac{i\Delta}{\mathcal{V}} \sum_{\vec{k}} \vec{k}(\vec{u}_{\vec{n}} - \vec{u}_{\vec{m}}) P_{\vec{n}}^{\dagger} P_{\vec{m}} e^{i\vec{k}(\vec{n} - \vec{m})} \quad (3.7.)$$

Ako u prvom članu izvršimo Furije transformaciju operatora:

$$P_{\vec{n}} = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{V}}} \sum_{\vec{k}} P_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{n}}$$

onda on postaje:

$$\sum_{\vec{k}} \Delta P_{\vec{k}}^{\dagger} P_{\vec{k}} = \Delta \sum_{\vec{n}} P_{\vec{n}}^{\dagger} P_{\vec{n}} \quad (3.8.)$$

Drugi član u izrazu (3.7.) predstavlja hamiltonijan eksiton-fonon interakcije koja dolazi usled lokalne deformacije elektromagnetnog polja. U ovom drugom članu izvršićemo zamenu (2.6.) posle čega on dobija sledeći oblik:

$$H_{\Delta}^{(ep)} = \frac{i\Delta}{\mathcal{N}^{3/2}} \sum_{\vec{k}, \vec{q}} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_{\vec{q}}}} \vec{k} \vec{l}_{\vec{q}} (C_{\vec{q}} + C_{-\vec{q}}^+) \times \quad (3.9.)$$

$$\times e^{i\vec{k}(\vec{n}-\vec{m})} (e^{i\vec{q}\vec{n}} - e^{i\vec{q}\vec{m}})$$

Kao što se vidi ovaj deo hamiltonijana eksiton-fonon interakcije proporcionalan je veličini Δ i predstavlja "najjači" deo eksiton-fonon interagovanja. Takodje treba naglasiti da je uzeta u obzir interakcija eksitona samo sa longitudinalnom granom fonona. Ako se u izrazu (3.9.) doda standardni hamiltonijan eksiton-fonon interakcije onda se kompletni hamiltonijan eksiton-fonon interakcije može napisati u sledećem obliku:

$$\hat{H}_{ep} = \sum_{\vec{n}, \vec{m}} \hat{\Lambda}_{\vec{n}\vec{m}} P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{m}} + \sum_{\vec{n}, \vec{m}} \hat{\Phi}_{\vec{n}\vec{m}} P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{n}} P_{\vec{m}}^+ P_{\vec{m}}$$

$$\hat{\Lambda}_{\vec{n}\vec{m}} = i\mathcal{N}^{-3/2} \sum_{\vec{k}, \vec{q}} \left(\frac{\hbar}{2M\omega_{\vec{q}}}\right)^{1/2} \vec{k} \vec{l}_{\vec{q}} W_{\vec{k}} (C_{\vec{q}} + C_{-\vec{q}}^+) \times$$

$$\times e^{i\vec{k}(\vec{n}-\vec{m})} (e^{i\vec{q}\vec{n}} - e^{i\vec{q}\vec{m}})$$

$$\hat{\Phi}_{\vec{n}\vec{m}} = i\mathcal{N}^{-3/2} \sum_{\vec{k}, \vec{q}} \left(\frac{\hbar}{2M\omega_{\vec{q}}}\right)^{1/2} \vec{k} \vec{l}_{\vec{q}} Y_{\vec{k}} (C_{\vec{q}} + C_{-\vec{q}}^+) \times \quad (3.10.)$$

$$\times e^{i\vec{k}(\vec{n}-\vec{m})} (e^{i\vec{q}\vec{n}} - e^{i\vec{q}\vec{m}})$$

$$\hat{\Lambda}_{\vec{m}\vec{n}} = \hat{\Lambda}_{\vec{n}\vec{m}} ; \hat{\Lambda}_{\vec{n}\vec{n}} = 0 ; \hat{\Phi}_{\vec{m}\vec{n}} = \hat{\Phi}_{\vec{n}\vec{m}} ; \hat{\Phi}_{\vec{n}\vec{n}} = 0$$

$$\hat{\Lambda}_{\vec{m}\vec{n}}^+ = \hat{\Lambda}_{\vec{n}\vec{m}} ; \hat{\Phi}_{\vec{m}\vec{n}}^+ = \hat{\Phi}_{\vec{n}\vec{m}} ; \omega_{\vec{q}} = \mathcal{N}_{\vec{q}} ; W_{\vec{k}} = \Delta + X_{\vec{k}}$$

$$X_{\vec{k}} = \sum_{\vec{\ell}} X_{\vec{\ell}} e^{-i\vec{k}\vec{\ell}} ; Y_{\vec{k}} = \sum_{\vec{\ell}} Y_{\vec{\ell}} e^{-i\vec{k}\vec{\ell}} ; \vec{\ell} = \vec{n} - \vec{m}$$

Kompletan hamiltonijan sistema koji sadrži eksitone, longitudinalne fonone i njihovu interakciju može se napisati u obliku:

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_p + \hat{H}_{ep} \quad (3.11.)$$

gde je:

$$\begin{aligned} \hat{H}_e = & \sum_{\vec{n}} \Delta P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{n}} + \sum_{\vec{n}\vec{m}} X_{\vec{n}\vec{m}} P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{m}} + \\ & + \sum_{\vec{n}\vec{m}} Y_{\vec{n}\vec{m}} P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{n}} P_{\vec{m}}^+ P_{\vec{m}} ; \hat{H}_p = \sum_{\vec{k}} \hbar \omega_{\vec{k}} C_{\vec{k}}^+ C_{\vec{k}} \end{aligned} \quad (3.12.)$$

dok je H_{ep} dato formulom (3.10.).

Na kraju treba naglasiti da se standardni hamiltonijan eksiton-fonon interakcije dobija iz formule (3.10) ako se u njoj veličina $W_{\vec{k}} = \Delta + X_{\vec{k}}$ zameni sa veličinom $X_{\vec{k}}$.

IV PAULIONSKA GRINOVA FUNKCIJA SISTEMA

Osobine eksitonskog sistema sa hamiltonijanom (3.11.) ispitaćemo pomoću Grinove funkcije:

$$\Gamma_{\vec{n}-\vec{m}}(t) = \langle\langle P_{\vec{n}}(t) | P_{\vec{m}}^+(0) \rangle\rangle \quad (4.1.)$$

odnosno njenog Furije-lika:

$$\Gamma_{\vec{k}}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \sum_{\vec{\ell}} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \Gamma_{\vec{\ell}}(t) e^{-i\vec{k}\vec{\ell} + i\omega t}; \vec{\ell} = \vec{n} - \vec{m} \quad (4.2.)$$

Koristeći standardni formalizam teorije dvovremenskih temperaturskih funkcija Grina, za funkciju Γ možemo pisati sledeću jednačinu:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \Gamma_{\vec{n}-\vec{m}}(t) = i\hbar \delta(t) \delta_{\vec{n}\vec{m}} (1 - 2 \langle P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{n}} \rangle) + \langle\langle [P_{\vec{n}}, \hat{H}]_t | P_{\vec{m}}^+(0) \rangle\rangle \quad (4.3.)$$

Grinova funkcija na desnoj strani jednačine (4.3.) sadrži polaznu funkciju Γ i sledeće više Grinove funkcije:

$$\begin{aligned} &\langle\langle P_{\vec{a}}^+ P_{\vec{b}}(t) P_{\vec{c}}(t) | P_{\vec{a}}^+(0) \rangle\rangle; \langle\langle P_{\vec{a}}(t) C_{\vec{q}}(t) | P_{\vec{a}}^+(0) \rangle\rangle \\ &\langle\langle P_{\vec{a}}(t) C_{-\vec{q}}^+(t) | P_{\vec{a}}^+(0) \rangle\rangle; \langle\langle P_{\vec{a}}^+(t) P_{\vec{a}}(t) P_{\vec{b}}(t) C_{\vec{q}}(t) | P_{\vec{a}}^+(0) \rangle\rangle \quad (4.4.) \\ &\langle\langle P_{\vec{a}}^+(t) P_{\vec{a}}(t) P_{\vec{b}}(t) C_{-\vec{q}}^+(t) | P_{\vec{a}}^+(0) \rangle\rangle \end{aligned}$$

gde su \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} i \vec{d} indeksi čvorova, a \vec{q} označava impuls.

U funkcijama tipa $\langle\langle P^+ P P | P^+ \rangle\rangle$ se izvrši prelaz od Pauli operatora P i P^+ na Boze operatore B i B^+ i to u sledećoj aproksimaciji:

$$P \approx B - B^+ B B; \quad P^+ \approx B^+ - B^+ B^+ B \quad (4.5.)$$

Prilikom dekuplovanja bozonskih Grinovih funkcija dobijenih

na ovaj način striktno se primenjuje Vikova teorema za Boze operatore, ali se zanemaruju doprinosi proporcionalni koncentraciji eksitona, tako da je rezultat dekuplovanja sledeći:

$$\begin{aligned} \langle\langle P_a^+(t)P_b(t)P_c(t)|P_a^+(0) \rangle\rangle &\approx -\langle\langle B_a^+(t)B_b(t)B_c(t)| \\ &|B_a^+(0)B_b^+(0)B_c^+(0) \rangle\rangle \approx 2D_{a-\bar{a}}(t)G_{b-\bar{b}}(t)G_{c-\bar{c}}(t); \quad (4.6.) \end{aligned}$$

$$D_{a-\bar{b}}(t) = \langle\langle B_a^+(t)|B_b^+(0) \rangle\rangle ;$$

$$G_{a-\bar{b}}(t) = \langle\langle B_a(t)|B_b^+(0) \rangle\rangle .$$

Za ostale funkcije iz (4.4.) ispisuju se sledeće jednačine:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle\langle P_a(t)C_{\bar{a}}(t)|P_b^+(0) \rangle\rangle = \langle\langle [P_a C_{\bar{a}}, \hat{H}]_t | P_b^+(0) \rangle\rangle$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle\langle P_a(t)C_{-\bar{a}}^+(t)|P_b^+(0) \rangle\rangle = \langle\langle [P_a C_{-\bar{a}}^+, \hat{H}]_t | P_b^+(0) \rangle\rangle$$

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \langle\langle P_a^+(t)P_a(t)P_b(t)C_{\bar{a}}(t)|P_b^+(0) \rangle\rangle &= \\ &= \langle\langle [P_a^+ P_a P_b C_{\bar{a}}, \hat{H}]_t | P_b^+(0) \rangle\rangle \quad (4.7.) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \langle\langle P_a^+(t)P_a(t)P_b(t)C_{-\bar{a}}^+(t)|P_b^+(0) \rangle\rangle &= \\ &= \langle\langle [P_a^+ P_a P_b C_{-\bar{a}}^+, \hat{H}]_t | P_b^+(0) \rangle\rangle . \end{aligned}$$

Lanac jednačina za funkciju Γ se zatvara na taj način što se u jednačinama (4.7.) zanemare doprinosi proporcionalni produktima $C_{\bar{q}}C_{-\bar{q}}$ i $C_{\bar{q}}^+C_{-\bar{q}}^+$, a takodje i sve Grinove funkcije koje u sebi sadrže više od četiri Pauli operatora. Posle Fu-

rije-transformacije tipa:

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

$$P_{\vec{n}} = \mathcal{N}^{-1} \sum_{\vec{k}} P_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{n}} \quad (4.8.)$$

U (4.6.) i (4.7.) dobijeni rezultati se zamene u jednačinu (4.3.), koja je prethodno takodje transformisana pomoću (4.8.). Na taj način se dolazi do konačnog izraza za eksitonsku Grinovu funkciju $\vec{F}_{\vec{k}}(\omega)$ i taj izraz je sledeći:

$$\vec{F}_{\vec{k}}(\omega) = \frac{i}{2\pi} \frac{1 + Q_1(\vec{k}, \omega) + Q_2(\vec{k}, \omega)}{\omega - Q(\vec{k}, \omega)} \quad (4.9.)$$

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

$$Q(\vec{k}, \omega) = \lambda_{\vec{k}} + \mathcal{N}^{-1} \sum_{\vec{q}} \alpha_1(\vec{k}, \vec{q}) \times$$

$$\times \left[\frac{1 + n_{\vec{q}}}{\omega - \lambda_{\vec{k}-\vec{q}} - \omega_{\vec{q}}} + \frac{n_{\vec{q}}}{\omega - \lambda_{\vec{k}-\vec{q}} + \omega_{\vec{q}}} \right]$$

$$\lambda_{\vec{k}} = \Omega_{\Delta} + \Omega_X(\vec{k}); \quad \Omega_{\Delta} = \hbar^{-1} \Delta; \quad \Omega_X(\vec{k}) = \hbar^{-1} X_{\vec{k}} \quad (4.10.)$$

$$n_{\vec{q}} = \left(e^{\frac{\hbar \omega_{\vec{q}}}{\theta}} - 1 \right)^{-1}; \quad \theta = k_B T$$

$$\alpha_1(\vec{k}, \vec{q}) = \left(\frac{\hbar}{2M\omega_{\vec{q}}} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\vec{k} \vec{l}_{\vec{q}} \lambda_{\vec{k}} - (\vec{k}-\vec{q}) \vec{l}_{\vec{q}} \lambda_{\vec{k}-\vec{q}} \right]$$

$$Q_1(\vec{k}, \omega) = \frac{8\pi}{i\mathcal{N}^2} \sum_{\vec{q}_1, \vec{q}_2} \left\{ \left[\alpha_2(\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2) + \alpha_3(\vec{k}, \vec{k}-\vec{q}_1, \vec{k}+\vec{q}_2-\vec{q}_1, \omega) \right] \times \right.$$

$$\left. \times I(\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \omega) \right\}$$

$$I(\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_1 d\omega_2 G_{\vec{q}_1}(\omega_1) G_{\vec{q}_2}(\omega_2) G_{\vec{q}_3}(\omega_3) \quad (4.11.)$$

$$\alpha_2(\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2) = \Omega_X(\vec{k} + \vec{q}_1 - \vec{q}_2) - \Omega_Y(\vec{q}_1 - \vec{q}_2); \quad \vec{q}_3 = \vec{k} + \vec{q}_1 - \vec{q}_2$$

$$\omega_3 = \omega + \omega_1 - \omega_2$$

$$\begin{aligned} \alpha_3(\vec{k}, \vec{k}-\vec{q}_2, \vec{k}+\vec{q}_1-\vec{q}_2, \omega) &= \\ &= \frac{1}{2} \alpha_1(\vec{k}, \vec{k}-\vec{q}_2) \alpha_1(\vec{k}+\vec{q}_1-\vec{q}_2, \vec{k}-\vec{q}_2) \frac{\omega_{\vec{k}-\vec{q}_2}}{(\omega - \lambda_{\vec{q}_2})^2 - \omega_{\vec{k}-\vec{q}_2}^2} \end{aligned} \quad (4.11.)$$

$$Q_2(\vec{k}, \omega) = -\frac{8\pi}{iV^3} \sum_{\vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3} [\alpha_4(\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3, \omega) + \alpha_5(\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3, \omega)] \times I(\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \omega)$$

$$\begin{aligned} \alpha_4(\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3, \omega) &= b_1(\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3) \times \\ &\times \left[\frac{b_3(\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3)}{\omega - b_2(\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3) - \omega_{\vec{q}_1}} + \frac{b_4(\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3)}{\omega - b_2(\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3) + \omega_{\vec{q}_1}} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} b_1(\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3) &= \left(\frac{\hbar}{2M\omega_{\vec{q}_1}} \right)^{1/2} \left[(\vec{k}-\vec{q}_1+\vec{q}_2-\vec{q}_3) \vec{l}_{\vec{q}_1} \lambda_{\vec{k}-\vec{q}_1+\vec{q}_2-\vec{q}_3} - \right. \\ &\quad \left. - (\vec{k}+\vec{q}_2-\vec{q}_3) \vec{l}_{\vec{q}_1} \lambda_{\vec{k}+\vec{q}_2-\vec{q}_3} - (\vec{q}_3-\vec{q}_2) \vec{l}_{\vec{q}_1} \Omega_Y(\vec{q}_3-\vec{q}_2) + (\vec{q}_3-\vec{q}_2+\vec{q}_1) \times \right. \\ &\quad \left. \times \vec{l}_{\vec{q}_1} \Omega_Y(\vec{q}_3-\vec{q}_2+\vec{q}_1) \right]; \quad \Omega_Y(\vec{k}) = \hbar^{-1} Y_{\vec{k}} \end{aligned} \quad (4.12.)$$

$$b_2(\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3) = \lambda_{\vec{q}_2} - \Omega_X(\vec{k}-\vec{q}_1+\vec{q}_2-\vec{q}_3) - \Omega_X(\vec{q}_3)$$

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



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

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

$$b_5(\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3, \omega) = b_1(\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3) (1 + n_{\vec{q}_1}) - 2 b_3(\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3) \times \\ \times \frac{\alpha_2(\vec{k} - \vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3)}{\omega - b_2(\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3) - \omega_{\vec{q}_1}} \quad (4.12.)$$

$$b_6(\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3, \omega) = b_7(\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3) n_{\vec{q}_1} - 2 b_4(\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3) \times \\ \times \frac{\alpha_2(\vec{k} - \vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3)}{\omega - b_2(\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3) + \omega_{\vec{q}_1}}$$

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

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

U vezi sa dobijenim rezultatom treba napomenuti da se on znatno razlikuje od odgovarajućih rezultata koji su do danas korišćeni. Prva razlika je u tome što se koristi hamiltonijan interakcije koji u sebi sadrži efekte lokalne deformacije elektromagnetnog polja. Druga bitnija razlika dolazi usled načina dekuplovanja viših paulionskih Grinovih funkcija (4.6.). Do danas se pri dekuplovanju ovakvih funkcija vršilo sparivanje operatora koji deluju u istom trenutku vremena a nisu sparivani operatori koji deluju u različitim trenucima vremena. Ovakav način sparivanja davao je doprinose koji su proporcionalni koncentraciji eksitona i ovi doprinosi su kao mali odbacivani.

Kao što se vidi, mi smo našli izraz za paulionsku funkciju $\Gamma_{\vec{k}}(\omega)$. Za ispitivanje kinematičkih nivoa ovu funkciju moramo izraziti preko bozonskih Grinovih funkcija $G_{\vec{k}}(\omega)$, pa onda korišćenjem izraza (4.9.) naći eksplicitno vrednost za $G_{\vec{k}}(\omega)$.

V BOZONSKA GRINOVA FUNKCIJA SISTEMA

Kao što je napred rečeno poterbno je da se paulion-
ska Grinova funkcija Γ izrazi preko bozonskih Grinovih fun-
kcija G. U tom cilju izrazićemo Pauli operatore preko Boze
operatora:

$$\begin{aligned} P_{\vec{n}}(t) &\approx B_{\vec{n}}(t) - B_{\vec{n}}^+(t) B_{\vec{n}}(t) B_{\vec{n}}(t) \\ P_{\vec{m}}^+(0) &= B_{\vec{m}}^+(0) - B_{\vec{m}}^+(0) B_{\vec{m}}^+(0) B_{\vec{m}}(0) \end{aligned} \quad (5.1.)$$

Tada možemo pisati:

$$\begin{aligned} \langle\langle P_{\vec{n}}(t) | P_{\vec{m}}^+(0) \rangle\rangle &= \langle\langle [B_{\vec{n}}(t) - B_{\vec{n}}^+(t) B_{\vec{n}}(t) B_{\vec{n}}(t)] / \\ & [B_{\vec{m}}^+(0) - B_{\vec{m}}^+(0) B_{\vec{m}}^+(0) B_{\vec{m}}(0)] \rangle\rangle \approx \langle\langle B_{\vec{n}}(t) | B_{\vec{m}}^+(0) \rangle\rangle + \\ & + \langle\langle B_{\vec{n}}^+(t) B_{\vec{n}}(t) B_{\vec{n}}(t) | B_{\vec{m}}^+(0) B_{\vec{m}}^+(0) B_{\vec{m}}(0) \rangle\rangle = \langle\langle B_{\vec{n}}(t) | B_{\vec{m}}^+(0) \rangle\rangle + \\ & + \langle\langle B_{\vec{n}}^+(t) | B_{\vec{m}}(0) \rangle\rangle \langle\langle B_{\vec{n}}(t) B_{\vec{n}}(t) | B_{\vec{m}}^+(0) B_{\vec{m}}^+(0) \rangle\rangle = \\ & = \langle\langle B_{\vec{n}}(t) | B_{\vec{m}}^+(0) \rangle\rangle + 2 \langle\langle B_{\vec{n}}^+(t) | B_{\vec{m}}(0) \rangle\rangle \langle\langle B_{\vec{n}}(t) | B_{\vec{m}}^+(0) \rangle\rangle^2 \end{aligned}$$

Treba naglasiti da su prilikom navedenog dekuplovanja zane-
marenjeni svi članovi proporcionalni koncentraciji eksitona jer
je ona u najboljem slučaju reda veličine 10^{-4} . Na osnovu gor-
njeg rezultata možemo pisati:

$$\Gamma_{\vec{n}-\vec{m}}(t) = G_{\vec{n}-\vec{m}}(t) + 2 D_{\vec{n}-\vec{m}}(t) G_{\vec{n}-\vec{m}}^2(t) \quad (5.2.)$$

Posle Furije transformacije tipa:

$$f_{\vec{n}-\vec{m}}(t) = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\vec{k}} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega f_{\vec{k}}(\omega) e^{i\vec{k}(\vec{n}-\vec{m}) - i\omega t} \quad (5.3.)$$

dolazi se do izraza:

$$\begin{aligned} \vec{F}_{\vec{k}}(\omega) = G_{\vec{k}}(\omega) \left\{ 1 + 2G_{\vec{k}}^{-1}(\omega) \frac{1}{\mathcal{N}^2} \sum_{\vec{q}_1, \vec{q}_2} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_1 d\omega_2 \times \right. \\ \left. \times G_{\vec{q}_1}(\omega_1) G_{\vec{q}_2}(\omega_2) G_{\vec{q}_3}(\omega_3) \right\}; \quad \vec{q}_3 = \vec{k} + \vec{q}_1 - \vec{q}_2; \\ \omega_3 = \omega + \omega_1 - \omega_2 \end{aligned} \quad (5.4.)$$

Ako se izvrši integracija po frekvencijama lako je pokazati da je:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_1 d\omega_2 G_{\vec{k}_1}(\omega_1) G_{\vec{k}_2}(\omega_2) G_{\vec{k} + \vec{k}_1 - \vec{k}_2}(\omega + \omega_1 - \omega_2) = \\ = \frac{i}{8\pi} \left\{ \frac{1}{\omega + \lambda_{\vec{k}_1} - \lambda_{\vec{k}_2} - \lambda_{\vec{k} + \vec{k}_1 - \vec{k}_2}} - \right. \\ \left. - i\pi \delta(\omega + \lambda_{\vec{k}_1} - \lambda_{\vec{k}_2} - \lambda_{\vec{k} + \vec{k}_1 - \vec{k}_2}) \right\} \end{aligned} \quad (5.5.)$$

Treba naglasiti da su Grinove funkcije pod znakom integrala uzete u harmonijskoj aproksimaciji, t.j.:

$$G_{\vec{k}}(\omega) = \frac{i}{2\pi} \left\{ \frac{1}{\omega - \lambda_{\vec{k}}} - i\pi \delta(\omega - \lambda_{\vec{k}}) \right\} \quad (5.6.)$$

Na osnovu (5.4.) i (5.5.) konačno možemo pisati:

$$\begin{aligned} \vec{F}_{\vec{k}}(\omega) = G_{\vec{k}}(\omega) [1 + Q_0(\vec{k}, \omega)] \\ Q_0(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{2\mathcal{N}^2} \sum_{\vec{q}_1, \vec{q}_2} \left[\frac{\omega - \lambda_{\vec{k}}}{\omega + \lambda_{\vec{k}_1} - \lambda_{\vec{k}_2} - \lambda_{\vec{k} + \vec{k}_1 - \vec{k}_2}} - \right. \\ \left. - i\pi(\omega - \lambda_{\vec{k}}) \delta(\omega + \lambda_{\vec{k}_1} - \lambda_{\vec{k}_2} - \lambda_{\vec{k} + \vec{k}_1 - \vec{k}_2}) \right] \end{aligned} \quad (5.7.)$$

Ako u formuli (4.9.) izvršimo zamenu (5.7.) i uzmemo aproksimaciju uobičajenu u teoriji perturbacije:

$$1 + Q_1 + Q_2 \approx \frac{1}{1 - Q_1 - Q_2} \quad (5.8.)$$

Za bozonsku Grinovu funkciju dobijamo izraz:

$$G = \frac{i}{2\pi} \frac{1}{\omega - Q} \frac{1}{(1 + Q_0)(1 - Q_1 - Q_2)}$$

Ovde se s obzirom na aproksimaciju (5.8.) moraju zanemariti proizvodi $Q_0 Q_1$ i $Q_0 Q_2$ tako da je konačan izraz za bozonsku Grinovu funkciju dat izrazom:

$$G_{\vec{k}}(\omega) = \frac{i}{2\pi} \frac{1}{\omega - Q(\vec{k}, \omega)} \frac{1}{1 + Q_0(\vec{k}, \omega) - Q_1(\vec{k}, \omega) - Q_2(\vec{k}, \omega)} \quad (5.9.)$$

Na osnovu dobijenog izraza mogu se naći normalni eksitonski nivoi koji su popravljani usled eksiton-fonon interakcije i to iz uslova:

$$\omega - Q(\vec{k}, \omega) = 0 \quad (5.10)$$

Kinematički eksiton-eksitonski nivoi, popravljani usled eksiton-fonon interakcije dobijaju se iz uslova:

$$1 + Q_0(\vec{k}, \omega) - Q_1(\vec{k}, \omega) - Q_2(\vec{k}, \omega) = 0 \quad (5.11.)$$

Analitički oblik funkcija Q , Q_0 , Q_1 i Q_2 veoma je složen pa se, naročito za kinematičke nivoe ne može izvršiti proračun bez upotrebe računara. Zbog toga ćemo izvršiti čitav niz aproksimacija koje će nam omogućiti da procenimo ponašanje kako normalnog tako i kinematičkog nivoa. Ove aproksimacije su sledeće:

- a) Zanemaruje se svaka zavisnost od talasnog vektora. Tada imaginarni delovi u (5.9.) postaju ravni nuli.
- b) u članovima koji su nastali usled eksiton-fonon interakcije zadržavaju se samo proizvodi tipa $\vec{q}_1 = \vec{q} \approx \vec{q}_D = \frac{\omega_D}{v}$, gde je ω_D Debajeva frekvencija.
- c) Harmonijske eksitonske frekvence $\lambda_{\vec{k}}$ zamenjuju se frekvencama Ω_{Δ} koje odgovaraju frekvencama elektronskih prelaza u izolovanom molekulu.
- d) Broj fonona na datoj temperaturi aproksimira se na sledeći način:

$$n = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}}{\theta}} - 1} \approx \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_D}{\theta}} - 1} \equiv n_D \quad (5.12.)$$

Kada se izvrše sve ove aproksimacije onda se uslov za nalaženje normalnih nivoa (5.10.) svodi na:

$$x = 4B \left(\frac{1+n_D}{x-\omega_D} + \frac{n_D}{x+\omega_D} \right) \quad (5.13.)$$

$$x = \omega - \Omega_\Delta$$

dok uslov za nalaženje kinematičkih nivoa postaje:

$$\frac{3}{2}x = A + \frac{B}{x-\omega_D} \left[3 - 4n_D - \frac{2A(n_D+2)}{x-\omega_D} \right] - \frac{B}{x+\omega_D} \left[1 + 2n_D + \frac{2A(n_D-1)}{x+\omega_D} \right] \quad (5.14.)$$

U formulama (5.13.) i (5.14.) veličine A i B su date sa sledećim izrazima:

$$A = \Omega_X(0) - \Omega_Y(0); \quad B = \frac{\hbar \omega_D \Omega_\Delta^2}{8M\nu^2} \quad (5.15.)$$

Za energiju $\hbar\omega_D$ uzimaće se u daljim računima da iznosi 100 Bolcmanovih konstanti.

VI NORMALNI I KINEMATIČKI NIVOI ZA NAFTACEN

Naftacen, čija je hemijska formula $C_{18}H_{12}$, predstavlja molekularni kristal organskog porekla i izdvaja se od ostalih molekularnih kristala time što je za pobudjivanje njegovih molekula potrebna minimalna energija. Ovoj energiji odgovara frekvencija:

$$\Omega_{\Delta} = 4,183 \cdot 10^{15} \text{ Hz} \quad (6.1.)$$

S obzirom na napred navedene aproksimacije veličina Ω_{Δ} se može smatrati frekvencijom eksitona bez fononskih uticaja. Sad ćemo na osnovu jednačine (5.13) koja se mora numerički rešavati izračunati frekvencije normalnih eksitonskih nivoa, popravljene usled eksiton-fonon interakcije. Račun će biti izvršen za apsolutnu nulu i za sobnu temperaturu. Lako je izračunati da je:

$$n_{\Delta}(0) = 0; \quad n_{\Delta}(300\text{K}) = 2,528 \quad (6.2.)$$

Masa molekula naftacena iznosi:

$$M = 3,814 \cdot 10^{-25} \text{ kg} \quad (6.3.)$$

Za brzinu zvuka uzećemo vrednost:

$$v = 10^3 \text{ m/s} \quad (6.4.)$$

Numeričko rešavanje jednačine (5.13.) daje popravljene eksitonske energije usled eksiton-fonon interakcije i to:

$$\Omega_{\Delta}^{(n)}(0) = 1,766 \cdot 10^{14} \text{ Hz} \quad (6.5.)$$

odnosno:

$$\Omega_{\Delta}^{(n)}(300\text{K}) = 4,367 \cdot 10^{14} \text{ Hz} \quad (6.6.)$$

Kao što se vidi eksiton-fonon interakcija kod naftacena smanjuje eksitonsku frekvenciju skoro za red veličine.

Sada možemo izračunati kinematičke nivoe u naftacenu koristeći jednačinu (5.14.). Ovde pored već navedenih podataka moramo dati podatak i za veličinu:

$$A = \Omega_X - \Omega_Y \quad (6.7.)$$

Razmotrićemo dva slučaja i to:

$$A = \frac{\Omega_{\Delta}}{50} \quad (6.8.)$$

i

$$A = - \frac{3\Omega_{\Delta}}{50} \quad (6.9.)$$

Numeričko rešavanje jednačine (5.14.) za $A = \frac{\Omega_{\Delta}}{50}$ daje pri $T = 0\text{ K}$ frekvencu kinematičkog nivoa :

$$\Omega_{\Delta}^{(c1)}(0) = 9,894 \cdot 10^{13} \text{ Hz} \quad (6.10.)$$

Ako je $A = \frac{\Omega_{\Delta}}{50}$ a $T = 300\text{ K}$ onda se kinematički nivoi uopšte ne javljaju.

Ako je $A = - \frac{3\Omega_{\Delta}}{50}$ i $T = 0\text{ K}$ onda ima jedan kinematički nivo sa frekvencijom:

$$\Omega_{\Delta}^{(c2)}(0\text{ K}) = 1,210 \cdot 10^{14} \text{ Hz} \quad (6.11.)$$

U slučaju $A = - \frac{3\Omega_{\Delta}}{50}$ i $T = 300\text{ K}$ dobija se jedan kinematički nivo sa frekvencijom:

$$\Omega_{\Delta}^{(c2)}(300\text{ K}) = 1,426 \cdot 10^{14} \text{ Hz} \quad (6.12.)$$

Kao što se vidi u ovom drugom slučaju sa povišenjem temperature raste i frekvencija kinematičkih nivoa.

Opšti zaključak je da su kinematički nivoi za red veličine niži od čistih eksitonskih nivoa i da su istog reda veličine kao popravljani eksitonski nivoi ako je $A = - \frac{3\Omega_{\Delta}}{50}$. U slučaju $A = \frac{\Omega_{\Delta}}{50}$ pojavljuje se kinematički nivo samo na nultoj temperaturi i on je za dva reda veličine niži od čistog eksitonskog nivoa a za red veličine niži od korigovanog eksitonskog nivoa.

VII NORMALNI I KINEMATIČKI NIVOI ZA BENZOL

Benzol u čvrstom stajnu predstavlja molekularni kristal za koji su potrebne najveće energije pobudjivanja. Hemijska formula benzola je C_6H_6 i masa molekula benzola iznosi:

$$M = 1,305 \cdot 10^{-25} \text{ kg} \quad (7.1.)$$

Frekvencija pobudjenja izolovanog molekula benzola iznosi:

$$\Omega_{\Delta} = 7,600 \cdot 10^{15} \text{ Hz} \quad (7.2.)$$

Ova frekvencija se može smatrati za frekvenciju eksitona u benzolu koja nije korigovana fononskim efektima. Ostali podaci za benzol biće uzeti isti kao i za naftacen. Analiza će se vršiti za $T=0 \text{ K}$ i $T=300 \text{ K}$. Treba naglasiti da na 300 K benzol nije čvrst, ali to s obzirom na aproksimacije koje smo izvršili ne može da utiče na rezultate jer uzete aproksimacije fizički više odgovaraju gasu orjentisanih molekula nego kristalu.

Prvo ćemo izračunati korigovane frekvence usled eksiton-fonon interakcije i to numeričkim rešavanjem jednačine (5.13). Na temperaturi $T=0 \text{ K}$ imamo:

$$\Omega_{\Delta}^{(n)}(0) = 2,198 \cdot 10^{14} \text{ Hz} \quad (7.3.)$$

Na temperaturi $T=300 \text{ K}$ dobija se rezultat:

$$\Omega_{\Delta}^{(n)}(300 \text{ K}) = 1,3567 \cdot 10^{15} \text{ Hz} \quad (7.4.)$$

Kao što se vidi eksiton-fonon interakcija smanjuje eksiton-ske frekvencije (7.2.) skoro za red veličine. Sa porastom temperature frekvencija raste. Sad ćemo na osnovu formule (5.14.) izračunati frekvencije dopunskih nivoa u benzolu i to za već ranije uzete vrednosti $A = \frac{\Omega_{\Delta}}{50}$ i $A = -\frac{3\Omega_{\Delta}}{50}$.

Za $T=0 \text{ K}$ i $A = \frac{\Omega_{\Delta}}{50}$ kinematički nivoi se ne pojavljuju. Za $A = \frac{\Omega_{\Delta}}{50}$ i $T=300 \text{ K}$ postoji jedan dopunski nivo sa frekvencijom:

$$\Omega_{\Delta}^{(c1)}(300 \text{ K}) = 1,183 \cdot 10^{14} \text{ Hz} \quad (7.5.)$$

Ako je $A = -\frac{3\Omega_{\Delta}}{50}$ i $T=0 \text{ K}$ onda je frekvencija kinemati-

čkog nivoa:

$$\Omega_{\Delta}^{(c2)}(0 \text{ K}) = 3,768 \cdot 10^{14} \text{ Hz} \quad (7.6.)$$

Konačno ako je $A = -\frac{3\Omega_{\Delta}}{50}$ i $T = 300 \text{ K}$ onda je frekvencija kinematičkog nivoa:

$$\Omega_{\Delta}^{(c2)}(300 \text{ K}) = 3,758 \cdot 10^{14} \text{ Hz} \quad (7.7.)$$

Kao što se vidi kinematički nivoi su istog reda veličine kao i korigovani eksitonski nivoi, mada leže nešto iznad njih. Sa porastom temperature energija kinematičkih nivoa neznatno opada.

ZAKLJUČAK

U rezimeu izvršenih analiza može se reći sledeće:

- a) Eksiton-fonon interakcija koriguje normalne eksitonske frekvencije i to tako što ih smanjuje približno za jedan red veličine. Sa porastom temperature od apsolutne nule do sobne temperature frekvencije korigovanih nivoa rastu.
- b) Ako se zanemari eksiton-fonon interakcija onda kinematički nivoi uvek postoje i to tako što jednom normalnom nivou odgovara jedan kinematički nivo. Ako se uključe efekti eksiton-fonon interakcije onda je egzistencija kinematičkih nivoa bitno zavisna od odnosa kinematičkog člana proporcionalnog X u eksitonskom hamiltonijanu i dinamičkog člana koji je proporcionalan Y . Egzistencija kinematičkih nivoa takodje zavisi od temperature. Tako se ispostavilo da kod naftacena za $\Omega_X(0) - \Omega_Y(0) = \frac{\Omega_A}{50}$ i $T = 300K$ kinematički nivo ne postoji. Kod benzola kinematički nivo se ne pojavljuje ako je $\Omega_X(0) - \Omega_Y(0) = \frac{\Omega_A}{50}$ i $T = 0 K$. Za ostale vrednosti pomenutih parametara kinematički nivoi se pojavljuju i kod naftacena i kod benzola.
- c) Kinematički nivoi su uglavnom istog reda veličine kao i korigovani eksitonski nivoi. Interesantno je ipak primetiti da kod naftacena frekvencija kinematičkih nivoa raste sa porastom temperature dok kod benzola opada.

Rezultati koji su ovde dobijeni imaju zbog niza nužnih aproksimacija samo kvalitativan karakter. Strožije analize, u kojim bi bila uzeta u obzir činjenica da kinematički nivoi imaju konačno vreme života, dale bi svakako realističnije rezultate. Ovakve analize, medjutim zahtevale bi veoma dugo mašinsko vreme pa zbog toga nisu ni vršene.

L I T E R A T U R A

1. B.S. Tošić, Statistička fizika, Novi Sad, 1978.
2. A.S. Davidov, Teorija molekularnih eksitonov, Nauka, Moskva, 1968.
3. V.M. Agranovič, Teorija eksitonov, Nauka, Moskva, 1968.
4. V.M. Agranovič, B.S. Tošić, ŽETF 53, 149 (1967)
5. S.V. Tjablikov, Metodi kvantovoj teoriji magnetizma, Nauka, Moskva, 1965.

