UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO MATEMATIČKI FAKULTET

D I P L O M S K I R A D

RAZDVAJANJE EKSITONSKIH ZONA I KINEMATIČKE EKSITACIJE

RADJEN IZ PREDMETA: STATISTIČKA FIZIKA
PREDMETNI NASTAVNIK: TOŠIĆ Dr. BRATISLAV

Novi Sad, 1979.

STUDENT

KORPAK P. MIROSLAV

NAJISKRENIJE SE ZAHVALJUJEM MENTORU
TOŠIĆ Dr. BRATISLAVU NA SVESRDNOJ POMOĆI
KOJU MI JE PRUŽIO PRI IZRADI OVOG
DIPLOMSKOG RADA

S A D R Ž A J

U V O D

Cilj ovog diplomskog rada i analiza kinematičke interakcije u molekularnim kristalima sa složenom rešetkom. Kao što je poznato u ovakvim kristalima dolazi do pojave više eksitonskih zona i ovaj fenomen se naziva "Davidovljevo razdvajanje zona". U dosadašnjim analizama ovakvih sistema nije se posvećivala dužna pažnja kinematičkoj interakciji eksitona. Kinematička interakcija može se u prostim rešetkama da dovede do stvaranja dopunskih eksitacija koje se nazivaju kinematički nivoji ili kinematička eksitacija. Realno je očekivati da se i u složenim rešetkama pojavljuju kinematičke eksitacije i da, verovatno, u ovakvim strukturama dolazi do pojave više kinematičkih zona. U radu će biti ispitano kakve kinematičke eksitacije nastaju u složenim rešetkama i dali dolazi do razdvajanja kinematičkih zona koje bi bilo analogno razdvajanju normalnih eksitonskih zona.

I EKSITONI U SLOŽENIM REŠETKAMA

OPŠTE O EKSITONIMA

Pobudjenja molekula u kristalu, koja nastaju prilikom pada svetlosnog snopa na kristal, prvi su objasnili Frenkel i Pajerls za molekularne kristale, a Vanije i Mot za poluprovodnike. Ova pobudjenja molekula u kristalima, indukovane svetlošću, nazivaju se eksitoni. Eksitoni koji nastaju pobudjivanjem molekulskih kristala, nazivaju se Frenkelovi eksitoni, a eksitoni koji se indukuju u poluprovodnicima nazivaju se Vanije- Mota eksitoni.

Kod poluprovodnika svetlost može izazvati prelaz elektrona iz popunjene (valentne) zone u provodnu, što znači da se u provodnoj zoni javlja elektron (negativna čestica), a u popunjenoj "šupljina" (pozitivna čestica). Izmedju ova dva raznoimena naelektrisanja deluje Kulonova privlačna sila i dok je ona dovoljno jaka da ih drži vezane, u poluprovodniku, neteče struja, jer se par elektrona "šupljina" ponaša kao neutralna celina. Ova električna neutralna celina kreće se kroz poluprovodnike kao talas (kao kvazi čestica), koji se naziva eksiton Vanije - Mota. Ukoliko Kulonova sila nije dovoljno jaka, par elektron "šupljina" se raspada i kroz poluprovodnik može da teče struja; u provodnoj zoni struja elektrona, a u popunjenoj zoni struja "šupljina".

Pri optičkom pobudjivanju molekulskih kristala nastaju Frenkelovi eksitoni. Električno neutralan par elektron "šupljina", u ovom slučaju ostaje na istom molekulu. Ovo pobudjenje prelazi sa pobudjenog na ostale molekule zbog promene matričnih elemenata interakcije medju njima. Ovaj talas pobudjenja (kvazi čestica) predstavlja Frenkelov eksiton.

Energija pobudjenja Frenkelovih eksitona i eksitona Vanije - Mota. je reda veličine eV, što znači da se energetski veoma malo razlikuju.

Ako eksitone shvatimo kao čestice sfernog oblika, onda je bitna razlika izmedju ove dve vrste eksitona u veličini njihovih radijusa. Radijus eksitona Vanije - Mota (nekoliko mikrona) dosta je veći od radijusa Frenkelovih eksitona (nekoliko angstrema).

Frenkelovi eksitoni, kao štoje pomenuto, javljaju se u molekulskim kristalima, čiji su atomi, odnosno molekuli, vezani Van der Valsovim silama. U molekulske kristale spadaju antracen, naftalin, benzol u čvrstom stanju i plemeniti gasovi u čvrstom stanju. Molekuli kristala antracena, naftalina i benzola su permanentni suppermanentni dipoli, a plemenitih gasovi trenutni dipoli. Izmedju molekula postoji potencijal dipolne interakcije, koji je dat u obliku

$$V_{\vec{n}\vec{m}} = e^2 \frac{\vec{r}_{\vec{n}}\,\vec{r}_{\vec{m}}}{|\vec{n}-\vec{m}|^3} - 3e^2 \frac{[\vec{r}_{\vec{n}}(\vec{n}-\vec{m})][\vec{r}_{\vec{m}}(\vec{n}-\vec{m})]}{|\vec{n}-\vec{m}|^5}$$

gde je: e-naelektrisanje elektrona

$\vec{r}_n$, $\vec{r}_m$ - vektori dipola molekula na mestu n i m

$\vec{n}$, $\vec{m}$ - vektori položaja molekula.

Dipol - dipolna interakcija opada sa trećim stepenom rastojanja iz datog izraza se vidi da ova interakcija ima dva različita dela. Prvi, koji se naziva analitički i drugi, koji se naziva neanalitički deo dipl-dipolne interakcije. Prvi deo zavisi samo od intezinteta rastojanja izmedju molekula. Drugi deo, kao i prvi, zavisi od intezinteta rastojanja izmedju molekula, a pored toga zavisi i od uglova koje vektori-dipoli zaklapaju sa vektorima položaja ($\vec{n}$ i $\vec{m}$). Prilikom prostiranja eksitona kroz kristal, kao anizotropnu sredinu, svaki pravac p prostiranja imaće različit zakon disperzije. Usled zavisnosti Furije lika drugog dela inter akcije od pravca prostiranja ovaj drugi deo dipol-dipolne interakcije naziva se neanalitički.

Svetlost, koja pada na kristal i indukuje eksiton, u molekulu može izazvati promenu stanja elektrona i promenu stanja unutrašnjih molekulskih vibracija. Ove druge promene nazivaju se vibroni, redje eksitoni Frenkela. U daljem tekstu pod pojmom eksitona podrazumevaju se samo Frenkelovi eksitoni, nastali usled promene stanja elektrona u molekulima.

U ovom slučaju hamiltonijan molekulskih kristala može se razmatrati kao hamiltonijan sa dvočestičnom fermijonskom interakcijom, koga u reprezantaciji druge kvantizacije možemo napisati u obliku:

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

$$\cdot\, a^{+}_{\vec{m}f_2}\, a_{\vec{m}f_3}\, a_{\vec{n}f_4}$$

gde je: $E_{\vec{n}f}$ - energija elektronskog pobudjenja molekula u čvoru ($\vec{n}$), iz osnovnog stanja u pobudjeno f-to stanje;

f_1, f_2, f_3, f_4 - kvanti brojevi, kojima je odredjena stanje elektrona u molekulu

$a^{+}_{\vec{n}f}$, $a_{\vec{n}f}$ - Fermijevi operatori, kreacije i anihilacije elektrona u čvoru $\vec{n}$ i u stanju f.

$V_{\vec{n}\vec{m}}$ (f_1, f_2, f_3, f_4) -matrični element interakcije.

Za dva molekula u kristalu, koji se nalaze u različitim stanjima (f_1, f_2, f_3, f_4) i na različitim mestima $\vec{m}$ i $\vec{n}$, matrični elementi interakcije u reprezentaciji druge kvantizacije mogu se napisati u obliku:

$$V_{\vec{n}\vec{m}}(f_1 f_2; f_3 f_4) = \int \varphi^{*f_1}_{\vec{n}}\, \varphi^{*f_2}_{\vec{m}}\, V_{\vec{n}\vec{m}}\, \varphi^{f_3}_{\vec{m}}\, \varphi^{f_4}_{\vec{n}}\, d\tau_{\vec{n}}\, d\tau_{\vec{m}}$$

gde je: $\varphi_{\vec{n}}$ - svojstvena funkcija izolovanog molekula f i na mestu $\vec{n}$.

$d\tau_{\vec{n}}$, $d\tau_{\vec{m}}$ - elementi zapremine prostora, koju zauzimaju molekuli.

Pošto svojstvena funkcija φ brzo opada sa rastojanjem izraz (1.3) se integrali po beskonačnoj zapremini.

Hamiltonijan molekulskih kristala dat izrazom (1.2) nije pogodan za opisivanje eksitona. Eksiton nije pobudjen elektron, već kvant pobudjenja molekula kristala, što znači da u hamiltonijanu (1.2.) treba Fermi operatore zameniti novim (P^{+} i P), tako da ga prilagodimo eksitonima. Da bi uveli nove operatore (P^{+}iP) moramo predpostaviti da eksitoni nastaju pri prelazu molekula izmedju dva stanja: osnovnog (0) i nekog pobudjenog stanja (f). Ovakva šema sa dva nivoa može se usvojiti u dva slučaja: ako je upadna svetlost monohromatska ili ukoliko su ostali mogući novoi znatno udaljeni od stanja (f). Uvedimo sada, kao što je rečeno, umesto Fermi operatora, nove operacije (P^{+} i P) na sledeći način:

$$P^{+}_{\vec{n}} = a^{+}_{\vec{n}f}\, a_{\vec{n}0} \quad ; \quad P_{\vec{n}} = a^{+}_{\vec{n}0}\, a_{\vec{n}f}$$

P+ - je operator kreacije. On kreira kvant pobudjenja (eksiton), tj. predstavlja njegovu kreaciju u stanju (f) a nestanak u stanju (o).

P - je operator anihilacije. On predstavlja nestanak elektrona iz stanja (f), odnosno predstavlja pojavu elektrona u osnovnom stanju (o).

Ovako uvedeni operatori nazivaju se Pauli operatori. Oni predstavljaju "sredinu" izmedju Fermi i Boze operatora, jer se ne pokoravaju ni Fermi, ni Boze komutacionim relácijama. Pauli operatori se pokoravaju sledećim komutacionim relacijama, koje su dobijene iz komutacionih relacija Fermi operatora uz dopunske uslove

$$
\begin{aligned}
&[P_{\vec{n}}, P^{+}_{\vec{m}}] = (1 - 2P^{+}_{\vec{n}}P_{\vec{n}})\delta_{\vec{n}\vec{m}} \\
&[P_{\vec{n}}, P_{\vec{m}}] = [P^{+}_{\vec{n}}, P^{+}_{\vec{m}}] = 0 \qquad \vec{m} = \vec{n} \\
&P^{2}_{\vec{n}} = P^{+2}_{\vec{n}} = 0 \\
&P^{+}_{\vec{n}}P_{\vec{n}} = a^{+}_{\vec{n}f}a_{\vec{n}f} \leq 0 \text{ ili } 1
\end{aligned}
\qquad (1.5)
$$

Ako ove komutacione relacije primenimo na jedan čvor rešetke ($\vec{m} = \vec{n}$). Pauli operatori će se ponašati kao Fermi operatori

$$[P_{\vec{n}}, P^{+}_{\vec{n}}] = 1 - 2P^{+}_{\vec{n}}P_{\vec{n}}$$

a za različite čvorove rešetke ($\vec{m} \neq \vec{n}$) ponašaće se kao Boze operatora.

$$[P_{\vec{n}}, P_{\vec{m}}] = 0$$

Ako u hamiltonijanu (1.2) Fermi operatore zamenimo Pauli operatorima, dobićemo ga u sledećem obliku, koji je prilagodjen eksitonima.

$$
H = \mathcal{E}_0 + \Delta\sum_{\vec{n}} P^{+}_{\vec{n}}P_{\vec{n}} + \sum_{\vec{n}\vec{m}} I_{\vec{n}\vec{m}}P^{+}_{\vec{n}}P_{\vec{m}} + \frac{1}{2}\sum_{\vec{n}\vec{m}}{}' \beta_{\vec{n}\vec{m}} \cdot \qquad (1.6)
$$

$$
\cdot (P^{+}_{\vec{n}}P^{+}_{\vec{m}} + P_{\vec{m}}P_{\vec{n}}) + \sum_{\vec{n}\vec{m}} \gamma_{\vec{n}\vec{m}} P^{+}_{\vec{n}}P^{+}_{\vec{m}}P_{\vec{m}}P_{\vec{n}}
$$

gde je:

$$\mathcal{E}_0 = N[E_0 + \frac{1}{2} V_0(00;00)]$$
$$\Delta = E_{\vec{n}f} - E_{\vec{n}0} - V_0(00;00) + \frac{1}{2} V_0(f0;0f) + \frac{1}{2} V_0(0f;f0)$$
$$2 I_{\vec{n}\vec{m}} = V_{\vec{n}\vec{m}}(f0;f0) + V_{\vec{n}\vec{m}}(0f;0f) \tag{1.7}$$
$$\beta_{\vec{n}\vec{m}} = V_{\vec{n}\vec{m}}(ff;00) = V_{\vec{n}\vec{m}}(00;ff)$$
$$2\gamma_{\vec{n}\vec{m}} = V_{\vec{n}\vec{m}}(ff;ff) + V_{\vec{n}\vec{m}}(00;00) - V_{\vec{n}\vec{m}}(f0;0f) - V_{\vec{n}\vec{m}}(0f;f0)$$
$$V_0(\;f_2 f_3 f_4) = \sum_{\vec{n}\vec{m}} V_{\vec{n}\vec{m}}(f_1 f_2 f_3 f_4)$$

Predpostavljeno je da kristal ima centar inverzije koji se poklapa sa centrom inverzije izolovanog molekula. Tada su sledeći matrični elementi jednaki nuli.

$$V_{\vec{n}\vec{m}}(f0;00) \quad V_{\vec{n}\vec{m}}(0f;00) \quad V_{\vec{n}\vec{m}}(00;f0) \quad V_{\vec{n}\vec{m}}(00;0f)$$

$$V_{\vec{n}\vec{m}}(ff;f0) \quad V_{\vec{n}\vec{m}}(ff;0f) \quad V_{\vec{n}\vec{m}}(f0;ff) \quad V_{\vec{n}\vec{m}}(0f;ff)$$

U hamiltonijanu (1.6) Pauli operatori mogu se zameniti Boze operatorima pomoću sledećih relacija (videti 1 glava X Agranovič: Teor. eks.)

$$P_{\vec{n}} = \left[\sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(-2)^{\nu}}{(1+\nu)!} B_{\vec{n}}^{+\nu} B_{\vec{n}}^{\nu}\right]^{\frac{1}{2}} B_{\vec{n}}$$
$$P_{\vec{n}}^{+} = B_{\vec{n}}^{+}\left[\sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(-2)^{\nu}}{(1+\nu)!} B_{\vec{n}}^{+\nu} B_{\vec{n}}^{\nu}\right]^{\frac{1}{2}} \tag{1.8}$$
$$P_{\vec{n}}^{+} P_{\vec{n}} = \hat{N}^{(P)} = \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(-2)^{\nu}}{(1+\nu)!} B_{\vec{n}}^{+\nu+1} B_{\vec{n}}^{\nu+1}$$

gde je $\hat{N}^{(P)}$ operator broja paulijona. Ako je kristal slabo eksitiran tj. ako postoji mali broj eksitona Pauli operatora u hamiltonijanu (1.6) možemo zameniti Boze operatorima na osnovu sledećih približnih formula:

$$P_{\vec{n}} = B_{\vec{n}}\,; \quad B_{\vec{n}}^{+} = P_{\vec{n}}^{+} \qquad P_{\vec{n}}^{+} P_{\vec{n}} = B_{\vec{n}}^{+} B_{\vec{n}} \tag{1.9}$$

Greška, koja pri tom nastaje, je manja ukoliko je broj eksitiranih molekula manji. To se može zaključiti posle razvijanja u red zadnje relacije (1.8)

$$P^+_{\vec{n}} P_{\vec{n}} = \hat{N}^{(p)} = B^+_{\vec{n}} \cdot B_{\vec{n}} - B^+_{\vec{n}} B^+_{\vec{n}} B_{\vec{n}} B_{\vec{n}} = \hat{N}_{\vec{n}} - \hat{N}_{\vec{n}} (\hat{N}_{\vec{n}} - 1)$$

gde je $\hat{N}_{\vec{n}}$ - operator broja bozona. Ako je broj bozona o,1 i 2 broj pauliona biće 0 i 1, dok za veći broj bozona to neće biti slučaj.

Ako u hamiltonijanu (1.6) Pauli operatore zamenimo Boze operatorima po približnim formulama, dobiće se hamiltonijan približne druge kvantizacije

$$H = \mathcal{E}_0 + \Delta \sum_{\vec{n}} B^+_{\vec{n}} B_{\vec{n}} + \sum_{\vec{n}\vec{m}} C_{\vec{n}\vec{m}} B^+_{\vec{n}} B_{\vec{m}} \tag{1.10}$$

Ako se izvrše Furije transformacije Boze operatora

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

$$C_{\vec{n}\vec{m}} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} C(\vec{k})\, e^{i\vec{k}(\vec{n}-\vec{m})} \tag{1.11}$$

dobija se hamiltonijan

$$H = \mathcal{E}_0 + \sum_{\vec{k}} [\Delta + C(\vec{k})] B^+_{\vec{k}} B_{\vec{k}} \tag{1.12}$$

Ovaj hamiltonijan je u dijagonalizovanom obliku. Iz njega se može odrediti zakon disperzije za eksitone.

$$E(\vec{k}) = \frac{\partial H}{\partial B^+_{\vec{k}} \partial B_{\vec{k}}} = \frac{\partial}{\partial B^+_{\vec{k}} \partial B_{\vec{k}}} \Big\{ \mathcal{E}_0 + \sum_{\vec{k}} [\Delta + C(\vec{k})] \cdot \tag{1.13}$$

$$\cdot B^+_{\vec{k}} B_{\vec{k}} \Big\} = \Delta + C(\vec{k})$$

Ovaj izraz se može napisati u pogodnijem obliku, ako za kristal proste kubne strukture uzmemo da je kod $C(\vec{k})$ značajan samo analitički deo dipol - dipolne interakcije, koja opada sa trećim stepenom rastojanja, a posmatra se samo ona oblast u kojoj talasni vetrovi imaju male vrednosti.

Izraz za energiju eksitona sada je dat u obliku:

$$E(\vec{k}) = \Delta + C(\vec{k}) \tag{1.14}$$

Ako matrični element interakcije, koji je na osnovu navedenih aproksimacija dat u obliku

$$C(\vec{k}) = 2C(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$$

razvijamo u red dobiće se:

$$C(\vec{k}) = 6C - Ca^2k^2 \tag{1.15}$$

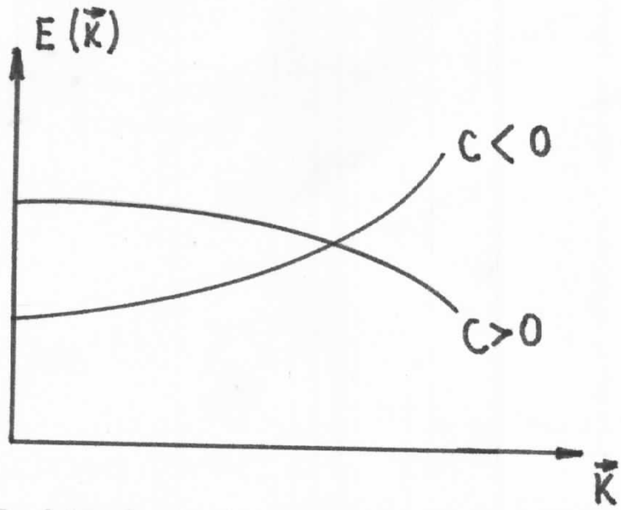
Koristeći ovaj rezultat izraz za energiju (1.4) može se napisati u obliku:

$$E(\vec{k}) = \hat{\Delta} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \tag{1.16}$$

Iz izraza se vidi da se pri navedenim aproksimacijama eksitoni ponašaju kao kvazi čestice sa efektivnom masom

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2Ca^2} \tag{1.17}$$

Eksitoni imaju pozitivnu efektivnu masu ako je matrični element interakcije $C<0$, a negativnu ako je $C>0$ što se grafički može predstaviti:



Eksitoni, koje smo do sada razmatrali, su idealizovane kvazi čestice. Prvi redovi, koji su na to ukazivali, su radovi Fano-a 1956.godine. Kasnije 1957.godine Hopfild zastupa teoriju prema kojoj u kristalu postoje hibridne eksitacije, koje ustvari predstavljaju smešu eksitona i transferzalnih fotona. Agranović 1959.godine ove hibridne eksitacije naziva polaritoni.

RAZDVAJANJE ZONA U SLOŽENOJ REŠETKI

Razmatranja iz predhodnog paragrafa mogu se upoštiti na slučaj kristala sa složenom ćelijom koja u sebi sadrži b molekula, ili što je isto na kristalu sa b pod-rešetki. Izražen preko Fermi operatora $a^+_{\theta\mu}(\vec{n})$ koji kreiraju elektron u ćeliji $\vec{n}$ na molekulu θ u ovoj ćeliji u kvantnom stanju f, hamiltonijan sistema se može napisati u obliku

$$H=\sum_{\vec{n}\theta\mu} E_\theta(\mu)\, a^+_{\theta\mu}(\vec{n})\, a_{\theta\mu}(\vec{n}) +$$

$$+\sum_{\vec{n}\vec{m}\theta\omega} V^{\mu_1\mu_2\mu_3\mu_4}_{\theta\omega}(\vec{n}-\vec{m})\, a^+_{\theta\mu_1}(\vec{n})\, a_{\theta\mu_2}(\vec{n})\, a_{\omega\mu_3}(\vec{m})\, a_{\omega\mu_4}(\vec{m}) \tag{2.1}$$

$$\mu_1,\mu_2,\mu_3,\mu_4 \in (0,f) \quad ; \quad \theta,\omega \in (1,2, \ldots b)$$

Veličine $E_\theta(\mu)$ su energije pobudjenja izolovanog molekula dok su $V^{\mu_1\mu_2\mu_3\mu_4}_\theta(\vec{n}-\vec{m})$ matrični elementi dipol - dipolne interakcije. Iz (2.1) se vidi da u daljem računu predpostavljamo da se elektron može naći samo u osnovnom stanju označenom indeksom "0" i u jednom pobudjenom stanju "f".

Ako se sa Fermi operatora a^+ i a predje na Pauli operatore

$$P^+_\theta(\vec{n}) = a^+_{\theta f}(\vec{n})\, a_{\theta 0}(\vec{n}) \quad ;$$

$$P_\theta(\vec{n}) = a^+_{\theta 0}(\vec{n})\, a_{\theta f}(\vec{n}) \tag{2.2.}$$

koji zadovoljavaju komotacione relacije

$$[P_\theta(\vec{n}), P^+_\omega(\vec{m})] = [1-2P^+_\theta(\vec{n})P_\theta(\vec{n})]\,\delta_{\vec{n}\vec{m}}\,\delta_{\theta\omega} \, ,$$

$$[P_\theta(\vec{n}), P_\omega(\vec{m})] = [P^+_\omega(\vec{m}), P^+_\theta(\vec{n})] = 0, \; P^2_\theta(\vec{n}) = P^{+2}_\theta(\vec{n}) = 0. \tag{2.3}$$

onda se hamiltonijan može napisati u obliku

$$H = H_0 + \sum_{\vec{n}\theta} \Delta_\theta P^+_\theta(\vec{n}) P_\theta(\vec{n}) + \sum_{\vec{n}\vec{m}\theta\omega}{}' X_{\theta\omega}(\vec{n}-\vec{m}) P^+_\theta(\vec{n}) P_\omega(\vec{m}) +$$

$$+\sum_{\vec{n}\vec{m}\theta\omega}{}' Y_{\theta\omega}(\vec{n}-\vec{m})\, P^+_\theta(\vec{n}) P_\theta(\vec{n}) P^+_\omega(\vec{m}) \cdot P_\omega(\vec{m}) \; ; \quad \theta,\omega \in (1,2,\ldots b) \tag{2.4}$$

Upotrebljene oznake su

$$\Delta_\theta = E_\theta(f) - E_\theta(0) + \frac{1}{2}\left(V^{ff00}_\theta + V^{00ff}_\theta\right) - V^{0000}_\theta ,$$

$$X_{\theta\omega}(\vec{n}-\vec{m}) = \frac{1}{2}\left[\Phi^{f00f}_{\theta\omega}(\vec{n}-\vec{m}) + \Phi^{0ff0}_{\theta\omega}(\vec{n}-\vec{m})\right], \; H_0 = \mathcal{N}\sum_\theta{}' \left[E_\theta(0) + \frac{V^{0000}_\theta}{2}\right] \tag{2.5}$$

$$Y_{\theta\omega}(\vec{n}-\vec{m}) = \frac{1}{2}\left[\Phi^{ffff}_{\theta\omega}(\vec{n}-\vec{m}) + \Phi^{ff00}_{\theta\omega}(\vec{n}-\vec{m}) - \Phi^{00ff}_{\theta\omega}(\vec{n}-\vec{m}) + \Phi^{0000}_{\theta\omega}(\vec{n}-\vec{m})\right].$$

$$\Lambda_{\theta\omega}(\vec{n}-\vec{m})=\frac{e^2}{|\vec{s}-\vec{s}'|^3}\left\{\vec{\xi}_{\vec{s}}\vec{\xi}_{\vec{s}'}-\frac{3[(\vec{s}-\vec{s}')\vec{\xi}_{\vec{s}}][(\vec{s}-\vec{s}')\vec{\xi}_{\vec{s}'}]}{|\vec{s}-\vec{s}'|^2}\right\}$$

$$\vec{s}\equiv\vec{n}+\vec{\rho}_\theta(\vec{n}),\quad \vec{s}'=\vec{m}+\vec{\rho}_\omega(\vec{m}),$$

$$\phi_{\theta\omega}^{ff_1f_2f_3}(\vec{n}-\vec{m})=\int d^3\vec{\xi}_\theta\, d^3\vec{\xi}_\omega\, \psi_f^*(\vec{\xi}_\theta)\,\psi_{f_2}^*(\vec{\xi}_\omega)\Lambda_{\theta\omega}(\vec{n}-\vec{m})\cdot \tag{2.6}$$

$$\cdot\psi_{f_3}(\vec{\xi}_\omega)\,\psi_{f_1}(\vec{\xi}_\theta),$$

$$V_\theta^{ff_1f_2f_3}=\sum_{\vec{l}\omega}\phi_{\theta\omega}^{ff_1f_2f_3}(\vec{l}). \tag{2.7}$$

Veličina Λ predstavlja operator dipol - dipolne interakcije $\rho_\theta(\vec{n})$ označava položaj molekula u ćeliji a $\mathcal{N}$ je broj ćelija u kristalu.

Ovde je takodje predpostavljeno da kristal ima centar inverzije koji se poklapa sa centrom inverzije samog molekula pa zbog toga u hamiltonijanu nema članova koji sadrže samo jedan Pauli operator i tri Pauli operatora. Takodje su odbačeni članovi tipa P^+P^+ i PP jer kao što smo ranije videli oni kod eksitona daju male doprinose.

Dalje ćemo izvršiti hamorničku analizu (2.4). U tom cilju zamenićemo Pauli operatore Boze operatorima

$$P_\theta^+(\vec{n})\approx B_\theta^+(\vec{n})\ ;\ P_\theta(\vec{n})=B_\theta(\vec{n}) \tag{2.8}$$

i odbaciti iz (2.4) član proporcionalan Y. Tako dobijamo sledeći hamiltonijan,

$$H_2=H_0+\sum_{\vec{n}\theta}{}'\Delta_\theta B_\theta^+(\vec{n})B_\theta(\vec{n})+\sum_{\vec{n}\vec{m}\theta\omega}{}'X_{\theta\omega}(\vec{n}-\vec{m})B_\theta^+(\vec{n})B_\omega(\vec{m}) \tag{2.9}$$

ako se u hamiltonijanu izvrše sledeće Furije transformacije

$$B_\theta(\vec{n})=\mathcal{N}^{-1/2}\sum_{\vec{k}}B_\theta(\vec{k})\,e^{i\vec{k}\vec{n}}$$

$$X_{\theta\omega}(\vec{n}-\vec{m})=\mathcal{N}^{-1}\sum_{\vec{k}}{}'X_{\theta\omega}(\vec{k})\,e^{i\vec{k}(\vec{n}-\vec{m})} \tag{2.10}$$

on prelazi u

$$H_2=H_0+\sum_{\vec{k}\theta\theta'}A_{\theta\theta'}(\vec{k})B_\theta^+(\vec{k})B_{\theta'}(\vec{k}) \tag{2.11}$$

$$A_{\theta\theta'}(\vec{k})=\Delta_\theta\delta_{\theta\theta'}+X_{\theta\theta'}(\vec{k})\qquad \theta,\theta'\in(1,2,\ldots 6)$$

Ovde treba izvršiti dijagonalizaciju po indeksima θ i θ' . U tom cilju dovoljno je posmatrati formu

$$h_2 = \sum_{\theta\theta'} A_{\theta\theta'} B^{+}_{\theta} B_{\theta'} \tag{2.12}$$

Od Boze operatora B_θ prelazi se na nove Boze operatore C_λ putem tranformacije

$$B_\theta = \sum_{\lambda=1}^{\sigma} U_{\theta\lambda} C_\lambda \tag{2.13}$$

Da bi transformacija (2.13) bila kanonička tj. da bi operatori C bili takodje Boze operatori funkcije $U_{\theta\lambda}$ moraju da zadovoljavaju uslov

$$\sum_{\lambda=1}^{\sigma} \overset{*}{U}_{\theta'\lambda} U_{\theta\lambda} = \delta_{\theta\theta'} \tag{2.14}$$

Da bi transformacija (2.13) imala inverznu transformaciju za funkciju U mora da važi sledeći uslov

$$\sum_{\theta=1}^{\sigma} \overset{*}{U}_{\theta\lambda} U_{\theta\lambda'} = \delta_{\lambda\lambda'} \tag{2.15}$$

Jednačina kretanja za operatore B_θ ima oblik

$$i\dot{B}_\theta = [B_\theta, h_2] = \sum_{\theta'=1}^{\sigma} A_{\theta\theta'} B_{\theta'} \tag{2.16}$$

Ako u (2.16) izvršimo zamenu (2.13) uzimajući u obzir da je $i\dot{C}_\lambda = E\cdot C_\lambda$ za energije E i funkcije $U_{\theta\lambda}$ dobijamo sledeći sistem jednačine

$$E\cdot U_{\theta\lambda} = \sum_{\theta'=1}^{\sigma} A_{\theta\theta'} U_{\theta'\lambda} \qquad \theta \in (1,2,\dots\sigma) \tag{2.17}$$

Hamiltonijon (2.11) posle ovakve procedure dobija dijagonalnu oblik

$$H_2 = H_0 + \sum_{\vec{k}\lambda} E_\lambda(\vec{k})\, C^{+}_{\lambda}(\vec{k})\, C_\lambda(\vec{k}) \tag{2.18}$$

gde se energija $E_\lambda(\vec{k})$ odredjuju iz sekularne jednačine sistema jednačina (2.17). Sekularna jednačina sistema (2.17) predstavlja determinantu reda $\sigma\times\sigma$ i kada se ona razvija kao rezultat se dobija jednačina stepena σ po E. Ovod daje σ rešenja za $E_\lambda(\vec{k})$ pa prema tome dobijamo σ različiti eksitonskih energija ili σ eksitonskih zona. Ovaj fenomen, da i u složenoj rešetci postoji onoliki broj eksitonskih zona koliko ima pod rešetki naziva se"Davidljevove razdvajanje zona".

KRISTAL SA DVE PODREŠETKE

Dabi smo konkretizovali rezultate iz predhodnog paragrafa posmatraćemo kristal sa dve pod rešetke a to znači da indeksi θ, θ' i uzimaju vrednosti jedan i dva. Sistem jednačina (2.17) postaje u ovom slučaju

$$(E-A_{11})U_{1\lambda}-U_{2\lambda}A_{12}=0 \tag{3.1}$$

$$-A_{21}U_{1\lambda}+U_{2\lambda}(E-A_{22})=0$$

a njegova sekularna jednačina glasi

$$\begin{vmatrix} E-A_{11} & -A_{12} \\ -A_{21} & E-A_{22} \end{vmatrix}=0 \tag{3.2}$$

ili

$$E^2-(A_{11}+A_{22})E+A_{11}A_{22}-A_{12}A_{21}=0 \tag{3.3}$$

odavde se dobijaju sledeća dva rešenja za energiju

$$E_{1,2}=\frac{A_{11}+A_{22}}{2}\pm\sqrt{\left(\frac{A_{11}-A_{22}}{2}\right)^2+A_{12}A_{21}} \tag{3.4}$$

Pošto je

$$A_{\theta\theta'}(\vec{k})=\Delta_\theta\,\delta_{\theta\theta'}+X_{\theta\theta'}(\vec{k}) \tag{3.5}$$

to se dobija

$$\begin{aligned} A_{11}(\vec{k}) &= \Delta_1+X_{11}(\vec{k}) \\ A_{12}(\vec{k}) &= X_{12}(\vec{k}) \\ A_{21}(\vec{k}) &= X_{21}(\vec{k})=X_{12}(\vec{k}) \\ A_{22}(\vec{k}) &= \Delta_2+X_{22}(\vec{k}) \end{aligned} \tag{3.6}$$

Ako se vrednosti (3.6) uvrste u (3.4) onda su energije dve eksitonske zone date sa

$$E_1(\vec{k})=\frac{\Delta_1+\Delta_2+X_{11}(\vec{k})+X_{22}(\vec{k})}{2}+ \\ +\sqrt{\left[\frac{\Delta_1-\Delta_2+X_{11}(\vec{k})-X_{22}(\vec{k})}{2}\right]^2+X_{12}^2(\vec{k})} \tag{3.7}$$

$$E_2(\vec{k}) = \frac{\Delta_1 + \Delta_2 + X_{11}(\vec{k}) + X_{22}(\vec{k})}{2} - \sqrt{\left[\frac{\Delta_1 - \Delta_2 + X_{11}(\vec{k}) - X_{22}(\vec{k})}{2}\right]^2 + X_{12}^2(\vec{k})}$$

Razmak izmedju zona $\Delta E(\vec{k})$ predstavlja razliku energija E_1 i E_2 i iznosi

$$\Delta E(\vec{k}) = 2\sqrt{\left[\frac{\Delta_1 - \Delta_2 + X_{11}(\vec{k}) - X_{22}(\vec{k})}{2}\right]^2 + X_{12}^2(\vec{k})} \qquad (3.8)$$

Kao što se vidi razmak izmedju zona je u toliko veći ukoliko je veća razlika u pobudjenima dva molekula u ćeliji $|\Delta_1 - \Delta_2|$ i ukoliko je veća interakcija izmedju pod rešetki $X_{12}(\vec{k})$.

II KINEMATIČKE EKSITACIJE U SLOŽENOJ REŠECI

KINEMATIČKI NIVOI U PROSTOJ REŠETKI

Analiziraćemo eksitonski sistem sa hamiltonijanom

$$H = \mathcal{E}_0 + \sum_{\vec{n}}' \Delta P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{n}} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}\vec{m}} I_{\vec{n}\vec{m}} P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{m}} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}\vec{m}}' \gamma_{\vec{n}\vec{m}} P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{n}} P_{\vec{m}}^+ P_{\vec{m}} \tag{4.1}$$

upotrebljene oznake su

$$\mathcal{E}_0 = N \left[E_0 + \frac{1}{2} V_0(00;00) \right] ; \quad I_{\vec{n}\vec{m}} = \frac{1}{2} \left[V_{\vec{n}\vec{m}}(f0;f0) + V_{\vec{n}\vec{m}}(0f;0f) \right]$$

$$\Delta = E_{\vec{n}f} - E_{\vec{n}0} - V_0(00;00) + \frac{1}{2} V_0(f0;0f) + \frac{1}{2} V_0(0f;f0) \tag{4.2}$$

$$2 \cdot \gamma_{\vec{n}\vec{m}} = V_{\vec{n}\vec{m}}(ff;ff) + V_{\vec{n}\vec{m}}(00;00) - V_{\vec{n}\vec{m}}(f0;0f) - V_{\vec{n}\vec{m}}(0f;f0)$$

Osobine eksitonskog sistema biće ispitane pomoću Grinove funkcije:

$$\Gamma_{\vec{a}\vec{b}}(t) = \langle\langle P_{\vec{a}}(t) \,|\, P_{\vec{b}}^+(0) \rangle\rangle \tag{4.3}$$

Analiza rešenja za funkciju Γ u različitim aproksimacijama može da pruži informaciju i o osobinama neinteragujućih eksitona i o efektima do kojih dovode kinematička i dinamička interakcija. Krajnji je cilj ove analize je ispitivanje mogućnosti nastanka novih tipova pobudjenja u sistemu. Ova nova pobudjenja mogu da se pojave usled uzajamne interakcije eksitona. Pošto su eksitonke energije reda 5eV a eksitonski koncentracije proporcionalne veličine $e^{-\frac{E_{exc}}{\theta}}$ koja i pri najvišim temperaturama ne premašuje vrednost 10^{-3}, račun za funkciju Γ biće izveden u linearnoj aproksimaciji u eksitonskim koncentracijama.

Na osnovu opšte teorije Grinovih funkcija, komutacionih relacija (1.5) i forme hamiltonijana (4.1), za Grinovu funkciju se dobija sledeća jednačina:

$$i \frac{d}{dt} \Gamma_{\vec{a}\vec{b}}(t) = i\,\delta(t)\,\delta_{\vec{a}\vec{b}} \left(1 - 2\langle P_{\vec{a}}^+ P_{\vec{a}} \rangle\right) + \Delta\, \Gamma_{\vec{a}\vec{b}}(t) + \frac{1}{2} \sum_{\vec{m}} C_{\vec{a}\vec{m}} \Gamma_{\vec{a}\vec{m}}(t) - \tag{4.4}$$

$$- \sum_{\vec{m}} C_{\vec{a}\vec{m}} \langle\langle P_{\vec{a}}^+(t) P_{\vec{a}}(t) P_{\vec{m}}(t) \,|\, P_{\vec{b}}^+(0) \rangle\rangle + \sum_{\vec{m}} D_{\vec{a}\vec{m}} \langle\langle P_{\vec{m}}^+(t) P_{\vec{m}}(t) P_{\vec{a}}(t) \,|\, P_{\vec{b}}^+(0) \rangle\rangle$$

Paulinski Grinove funkcije iz ovih jednačina mogu se izraziti preko odgovarajućih bozonskih Grinovih funkcija na osnovu aproksimativnih izraza

$$P \approx B - B^+BB \; ; \; P^+ \approx B^+ - B^+B^+B \; ;$$
$$P^+P \approx B^+B - B^+B^+BB \tag{4.5}$$

koji slede iz.

$$P = \Big[\sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(-2)^\nu}{(1+\nu)!} B^{+\nu} B^{\nu}\Big]^{1/2} B$$
$$P^+ = B^+\Big[\sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(-2)^\nu}{(1+\nu)!} B^{+\nu} B^{\nu}\Big]^{1/2} \tag{4.6}$$
$$P^+P = \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(-2)^\nu}{(1+\nu)!} B^{+\nu+1} B^{\nu+1}$$

Ova aproksimacija je potpuno dovoljna, ukoliko se račun vrši sa tačnošću do prvog stepena eksitonske koncentracije, zaključno. Prilikom izražavanja paulinskih Grinovih funkcija preko odgovarajućih bozonskih funkcija, biće korišćena Vikova teorema, a operatori će biti sparivani i po istim i po različitim vremenima. U skladu sa ovim, posle zamene (4.5) u (4.3) i deklupovanja:

$$\langle\langle B^+_{\vec a}(t) B_{\vec a}(t) B_{\vec a}(t) | B_{\vec b}(0) \rangle\rangle = (1 - 2\mathcal{N}_0)\, G_{\vec a \vec b}(t)$$
$$\langle\langle B_{\vec a}(t) | B^+_{\vec b}(0) B^+_{\vec b}(0) B_{\vec b}(0) \rangle\rangle = (1 - 2\mathcal{N}_0)\, G_{\vec a \vec b}(t)$$
$$\langle\langle B^+_{\vec a}(t) B_{\vec a}(t) B_{\vec a}(t) | B^+_{\vec b}(0) B^+_{\vec b}(0) B_{\vec b}(0) \rangle\rangle 2 R_{\vec a \vec b}(t) G^2_{\vec a \vec b}(t) \tag{4.7}$$
$$G_{\vec a \vec b}(t) = \langle\langle B_{\vec a}(t) | B^+_{\vec b}(0) \rangle\rangle \; ; \; R_{\vec a \vec b}(t) = \langle\langle B^+_{\vec a}(t) | B_{\vec b}(0) \rangle\rangle$$
$$\mathcal{N}_0 = \langle B^+_{\vec a}(t) B_{\vec a}(t) \rangle_0 = \langle B^+_{\vec b}(0) B_{\vec b}(0) \rangle_0 = N^{-1} \sum_{\vec k} \Big(e^{\frac{E_0(\vec k)}{\theta}} - 1\Big)^{-1}$$

gde $E_0(\vec k)$ označava energiju eksitona u nultoj aproksinaciji dobija se:

$$\Gamma_{\vec a \vec b}(t) = (1 - 4\mathcal{N}_0)\, G_{\vec a \vec b}(t) + 2 R_{\vec a \vec b}(t)\, G^2_{\vec a \vec b}(t) + 0(\mathcal{N}_0)^2 \tag{4.8}$$

U granicama iste ovakve aproksimacije, Pauli operatore u višim paulionskim funkcijama Grina iz (4.4) treba zameniti Boza operatorima na levoj strani Grinovih funkcija, dok operator na desnoj strani treba izraziti u aproksimaciji (4.5). Znači:

$$\langle\langle P^+_{\vec a}(t)P_{\vec a}(t)P_{\vec m}(t)|P^+_{\vec b}(0)\rangle\rangle = \langle\langle B^+_{\vec a}(t)B_{\vec a}(t)B_{\vec m}(t)|B_{\vec b}(0)\rangle\rangle -$$
$$-\langle\langle B^+_{\vec a}(t)B_{\vec a}(t)B_{\vec m}(t)|B^+_{\vec b}(0)B^+_{\vec b}(0)B_{\vec b}(0)\rangle\rangle = \mathcal{N}_0 G_{\vec m\vec b}(t) +$$
$$+\mathcal{N}_{\vec m\vec a}G_{\vec a\vec b}(t) - 2R_{\vec a\vec b}(t)G_{\vec m\vec b}(t)G_{\vec a\vec b}(t) + O(\mathcal{N}_0^2)$$
$$\langle\langle P^+_{\vec m}(t)P_{\vec m}(t)P_{\vec a}(t)|P^+_{\vec b}(0)\rangle\rangle = \langle\langle B^+_{\vec m}(t)B_{\vec m}(t)B_{\vec a}(t)|B^+_{\vec b}(0)\rangle\rangle$$
$$-\langle\langle B^+_{\vec m}(t)B_{\vec m}(t)B_{\vec a}(t)|B^+_{\vec b}(0)B^+_{\vec b}(0)B_{\vec b}(0)\rangle\rangle = \mathcal{N}_0 G_{\vec a\vec b}(t) + \tag{4.9}$$
$$+\mathcal{N}_{\vec a\vec m}G_{\vec m\vec b}(t) - 2R_{\vec m\vec b}(t)G_{\vec a\vec b}(t)G_{\vec m\vec b}(t) + O(\mathcal{N}_0^2)$$

$$\mathcal{N}_{\vec a\vec b} = N^{-1}\sum_{\vec k}\left(e^{\frac{E_0(\vec k)}{\Theta}}-1\right)^{-1}e^{i\vec k(\vec a-\vec b)}$$

Treba napomenuti da ostaci, koji su proporcijalni kvadratu eksitonske koncentracije $\mathcal{N}_0$ nastaju od sparivanja operatora koji deluju u istim trenucima vremena u grinovim funkcijama tipa: $\langle\langle B^+BB|B^+B^+B\rangle\rangle$. Posle zamene (4.8) i (4.9) u (4.4) dobija se sledeća jednačina za bozonsku grinovu funkciju $G_{\vec a\vec b}(t)$:

$$i\frac{d}{dt}\left[(1-4\mathcal{N}_0)G_{\vec a\vec b}(t)+2R_{\vec a\vec b}(t)G^2_{\vec a\vec b}(t)\right] = i\delta(t)\delta_{\vec a\vec b}(1-2\langle P^+_{\vec a}P_{\vec a}\rangle)+$$
$$+\Delta\left[(1-4\mathcal{N}_0)G_{\vec a\vec b}(t)+2R_{\vec a\vec b}(t)G^2_{\vec a\vec b}(t)\right]+\frac{1}{2}\sum_{\vec m}\left[C_{\vec a\vec m}\left[(1-4\mathcal{N}_0)G_{\vec m\vec a}(t)+\right.\right.$$
$$\left.+2R_{\vec m\vec a}(t)G^2_{\vec m\vec a}(t)\right]-\sum_{\vec m}\left[C_{\vec a\vec m}\mathcal{N}_0 G_{\vec m\vec b}(t)+C_{\vec a\vec m}\mathcal{N}_{\vec m\vec a}G_{\vec a\vec b}(t)-\right. \tag{4.10}$$
$$\left.-D_{\vec a\vec m}\mathcal{N}_0 G_{\vec a\vec b}(t)-D_{\vec a\vec m}\mathcal{N}_{\vec a\vec m}G_{\vec m\vec b}(t)\right]+\sum_{\vec m}2\left[C_{\vec a\vec m}R_{\vec a\vec b}(t)-\right.$$
$$\left.-D_{\vec a\vec m}R_{\vec m\vec b}(t)\right]G_{\vec a\vec b}(t)G_{\vec m\vec b}(t)$$

Ako se u jednačini izvrše Furije transformacije tipa:

$$f_{\vec a\vec b}(t) = N^{-1}\sum_{\vec k}\int_{-\infty}^{+\infty}dE\, f_{\vec k}(E)\,e^{i\vec k(\vec a-\vec b)-iEt}\ ;\quad \delta_{\vec a\vec b}=N^{-1}\sum_{\vec k}e^{i\vec k(\vec a-\vec b)}$$
$$\varphi_{\vec a\vec b} = N^{-1}\sum_{\vec k}\varphi_{\vec k}e^{i\vec k(\vec a-\vec b)}\ ;\quad \delta(t)=(2\pi)^{-1}\int_{-\infty}^{+\infty}dE\cdot e^{-iEt} \tag{4.11}$$

i iskoristiti relacija $R_{\vec k}(E)=G_{\vec k}(-E)$, koja se lako ilustruje sa hamiltonijanom tipa $\hat H = \lambda B^+B$, kada je:

$$E\langle\langle B|B^+\rangle\rangle_E=\frac{i}{2\pi}+\langle\langle[B,\hat{H}]|B^+\rangle\rangle_E\ ;\ E\langle\langle B^+|B\rangle\rangle_E=$$

$$=-\frac{i}{2\pi}+\langle\langle[B^+,\hat{H}]\rangle\rangle_E\qquad;\ G(E)=\langle\langle B|B^+\rangle\rangle_E=\frac{i}{2\pi}\,\frac{1}{E-\lambda}\ ;$$

$$R(E)=\langle\langle B^+|B\rangle\rangle_E=-\frac{i}{2\pi}\,\frac{1}{E+\lambda}=G(E)$$

za Grinovu funkciju $G_{\vec{k}}(E)$ se dobija sledeći izraz:

$$G_{\vec{k}}(E)=\frac{i}{2\pi}\cdot\frac{1+2\mathcal{N}_0}{E-E_1(\vec{k})}\cdot\frac{1}{1-W_{\vec{k}}(E)}\qquad(4.12)$$

gde je

$$E_1(\vec{k})=E_0(\vec{k})+M(\vec{k})\ ;\ E_0(\vec{k})=\Delta+\frac{1}{2}C_{\vec{k}}$$

$$M(\vec{k})=N^{-1}\sum_{\vec{q}}(D_0+D_{\vec{k}-\vec{q}}-C_{\vec{k}}-C_{\vec{q}})\langle B_{\vec{q}}^+B_{\vec{q}}\rangle_0\ ;\ \langle B_{\vec{q}}^+B_{\vec{q}}\rangle_0=(e^{\frac{E_0(\vec{k})}{\theta}}-1)^{-1}$$

$$W_{\vec{k}}(E)=\frac{4\pi i}{N^2}\sum_{\vec{q}_1\vec{q}_2}\int_{-\infty}^{+\infty}dE_1dE_2[E-E_0(\vec{k})-C_{\vec{k}-\vec{q}_1+\vec{q}_2}+D_{\vec{q}_1-\vec{q}_2}]\cdot\qquad(4.13)$$

$$G_{\vec{q}_1}(E_1)G_{\vec{q}_2}(E)G_{\vec{q}_3}(E_3)$$

$$E_3=E-E_1+E_2\ ;\ \vec{q}_3=\vec{k}-\vec{q}_1+\vec{q}_2$$

Treba napomenuti da su prilikom dobijanja izraza (4.12) odbačeni svi članovi proporcijalni $\mathcal{N}_0$ i $\mathcal{N}_0G^3$, srednja vrednost $\langle P^+P\rangle$ zamenjena je sa $\mathcal{N}_0$ i izvršena je ubbičajena aproksimacija teorije perturbacije $1+W\approx(1-W)^{-1}$.

Na osnovu relacije (4.12) može se izvršiti analiza eksitonskih osobina. U nultoj aproksimaciji, koja odgovara kvadratnom delu hamoltinijana (4.1) izraženom preko Boze operatora, treba odbaciti iz (4.12) sve članove koji su proporcijalni eksitonskoj koncentraciji $\mathcal{N}_0$ i uzeti $W=0$. Tako se dobija Grinova funkcija nulte aproksikacije:

$$G_{\vec{k}}^{(0)}(E)=\frac{i}{2\pi}\,\frac{1}{E-E_0(\vec{k})}\qquad(4.14)$$

Pol Grinove funkcije u E-ravni predstavlja energiju eksitona u harmoniskoj aproksimaciji:

$$E_0(\vec{k})=\Delta+\frac{1}{2}C_{\vec{k}}\ ;\ C_{\vec{k}}=\sum_{\vec{l}}C_{\vec{l}}\,e^{-i\vec{k}\vec{l}}\qquad(4.15)$$

Za prostu kubnu rešetku, u aproksimaciji najbližih suseda i u oblasti malih talasnih vektora se može pisati:

$$E_o(\vec{k}) = \tilde{\Delta} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \;;\; m^* = \frac{\hbar^2}{Ca^2} \;;\; \tilde{\Delta} = \Delta + 3C \tag{4.16}$$

gde je a konstanta rešetke i C matrični element rezonantne inter akcije uzet izmedju najbližih suseda. U eksitonskom spektru, kao što se vidi postoji prag energije $\tilde{\Delta}$ koji u stvari predstavlja energiju pobudjenja izolovanog molekula i popravka koja dolazi od disperzije pobudjenja. Ova popravka ima oblik kinetičke energije čestice, samo što je realna masa m zamenjena efektivnom masom (1.17). Iz izraza (1.17) vidi se da zavisno od oznake C eksitoni mogu da imaju pozativnu i negativnu efektivnu masu. Ako je rezonantna interakcija privlačna tada je efektivna masa eksitona pozitivna , u protivnom slučaju eksitoni imaju negativnu efektivnu masu. S tim u vezi govori se o pozitivnoj i negativnoj disperziji eksitona. Pozitivnoj efektivnoj masi odgovara pozitivna disperzija. Na osnovu izraza (41.14) i opšteg pravila

$$\langle \hat{B}(x')\hat{A}(x)\rangle_o = \int dk \, \frac{C(k)\, e^{ik(x-x')}}{e^{\frac{\hbar\Omega(k)}{\theta}} - 1} \;;\; \langle \hat{A}(x)\hat{B}(x')\rangle_o = \int dk \, \frac{C(k)\, e^{ik(x-x')}}{-e^{\frac{\hbar\Omega(k)}{\theta}} + 1}$$

za koncentraciju eksitona se dobija izraz

$$\mathcal{N}_o = \langle B^+_{\vec{a}} B_{\vec{a}} \rangle_o = N^{-1} \sum_{\vec{k}} \left(e^{\frac{E_o(\vec{k})}{\theta}} - 1 \right)^{-1} \tag{4.17}$$

Pošto je $E_o(\vec{K})$ reda 5 eV, očigledno je dasu eksitonske koncentracije veoma male čak i pri najvišim temperaturama. Treba naglasiti da velike eksitonske energije dolaze do energije pobudjivanja izolovanog molekula tj. do veličine ; disperziona popravka $\frac{h^2k^2}{2m^*} = Ca^2k^2$ proporcijalna je veličini dipol-dipolne interakcije i manja je za dva reda veličine od Δ . Otuda disperzija neigra u eksitonskom sistemu tako bitnu ulogu kao u sistemu spinskih talasa.

Grinova funkcija prve aproksimacije dobija se iz (4.12) ako se zadrže svi delovi proporcijalne eksitonskoj koncentraciji, ali se i dalje uzima W=0.

Ovaj račun dao je konkretan razvoj za magnetizaciju na niskim temperaturama. Znači:

$$G^{(1)}_{\vec{k}}(E) = \frac{i}{2\pi}\,\frac{1+2\mathcal{N}_0}{E-E_1(\vec{k})} \tag{4.18}$$

Pol Grinove funkcije u E ravni:

$$E_1(\vec{k}) = E_0(\vec{k}) + M(\vec{k})\,;\; M(\vec{k}) = N^{-1}\sum_{\vec{q}}\left(D_0 + D_{\vec{k}-\vec{q}} - C_{\vec{k}} - C_{\vec{q}}\right)\langle B^{+}_{\vec{q}} B_{\vec{q}}\rangle_0 \tag{4.19}$$

Predstavlja energiju eksitona u prvoj aproksimaciji. Popravka $M(\vec{k})$ dolazi i od kinematičke i od dinamičke interakcije eksitona, jer je proporcionalna i veličinama $C_{\vec{k}}$, preko kojih se u račun uključuje kinematička interakcija i veličinama $D_{\vec{k}}$, koja karakterišu dinamičku interakciju eksitona. Srednja koncentracija bozona u prvoj aproksimaciji iznosi:

$$\mathcal{N}_1 = \langle B^{+}_{\vec{a}} B_{\vec{a}}\rangle_{(1)} = \frac{1+2\mathcal{N}_0}{N}\sum_{\vec{k}}\left(e^{\frac{E_1(\vec{k})}{\theta}} - 1\right)^{-1} \tag{4.20}$$

dok se srednja paulionska koncentracija računa po obrascu:

$$\begin{aligned} \langle P^{+}_{\vec{a}} P_{\vec{a}}\rangle &= \langle B^{+}_{\vec{a}} B_{\vec{a}}\rangle_{(1)} - \langle B^{+}_{\vec{a}} B^{+}_{\vec{a}} B_{\vec{a}} B_{\vec{a}}\rangle_{(0)} = \langle B^{+}_{\vec{a}} B_{\vec{a}}\rangle - 2\langle B^{+}_{\vec{a}} B_{\vec{a}}\rangle^{2}_{(0)} = \\ &= N^{-1}\sum_{\vec{k}}\left(e^{\frac{E_1(\vec{k})}{\theta}} - 1\right)^{-1} + 2\mathcal{N}_0 N^{-1}\sum_{\vec{k}}\left(e^{\frac{E_1(\vec{k})}{\theta}} - 1\right)^{-1} - 2\mathcal{N}_0^{2} \approx \\ &\approx N^{-1}\sum_{\vec{k}}\left(e^{\frac{E_1(\vec{k})}{\theta}} - 1\right)^{-1} + 2\mathcal{N}_0 N^{-1}\sum_{\vec{k}}\left(e^{\frac{E_0(\vec{k})}{\theta}} - 1\right)^{-1} - 2\mathcal{N}_0^{2} = N^{-1}\sum_{\vec{k}}\left(e^{\frac{E_1(\vec{k})}{\theta}} - 1\right)^{-1} \end{aligned} \tag{4.21}$$

Lako je zaključiti da popravku neznatno menjaju koncentraciju dobijenu u nultoj aproksimaciji, tako da i dalje ostaje na snazi zaključak o veoma niskim eksitonskim koncentracijama.

Konačno se može preći na analizu kompletnog izraza (4.12). Iz strukture izraza vidi se da Grinova funkcija $G_{\vec{k}}(E)$ pored već analiziranog pola $E=E_1(\vec{k})$ može da ima i dopunske polove u E ravni ukoliko jednačina

$$W_{\vec{k}}(E) = 1 \tag{4.22}$$

ima bilo kakva rešenja po E. Ukoliko bi ova rešenja bila realna i pozitivna ili u krajnjem slučaju kompleksna sa pozitivnim realnim delom, ona bi se mogla interpretirati kao energije nekih novih pobudjenja u molekularnom kristalu, koja nastaju kao rezultat eksiton-eksiton interakcije. Eksplicitni izraz za

$W_{\vec{k}}(E)$ dobija se iz (4.12) iteracionim postupkom. strogo govoreći, iteraciju bi trebalo vršiti sa $G_{\vec{k}}^{(1)}(E)$ kao polaznim rešenjem. Pošto je već konstatovano da su $\mathcal{N}_0$ i $M(\vec{k}) \sim \mathcal{N}_0$ veoma mali, dovoljno je da se u izrazu za $W_{\vec{k}}(E)$ uzmu Grinove funkcije $G_{\vec{k}}^{(o)}(E)$, koje odgovaraju nultoj aproksimaciji. Posle zamene

$$G_{\vec{k}}^{(0)}(E) = \frac{i}{2\pi} \frac{1}{E-E_0(\vec{k})+i\delta} = \frac{i}{2\pi} \cdot \frac{1}{E-E_0(\vec{k})} + \frac{1}{2}\delta[E-E_0(\vec{k})] \qquad (4.23)$$
$$\delta \to +0$$

i integracije po energijama za funkciju $W_{\vec{k}}(E)$ se dobija sledeći izraz

$$W_{\vec{k}}(E) = -\frac{1}{2N^2} \sum_{\vec{q}_1,\vec{q}_2}{}' [f(E,\vec{k},\vec{q}_1,\vec{q}_2) - i\pi\,\varphi(E,\vec{k},\vec{q}_1,\vec{q}_2)]$$

$$f(E,\vec{k},\vec{q}_1,\vec{q}_2) = \frac{E-E_0(\vec{k}) - C_{\vec{k}-\vec{q}_1+\vec{q}_2} + D_{\vec{q}_1-\vec{q}_2}}{E-E_0(\vec{q}_1)+E_0(\vec{q}_2)-E_0(\vec{k}-\vec{q}_1+\vec{q}_2)} \qquad /4.24/$$

$$\varphi(E,\vec{k},\vec{q}_1,\vec{q}_2) = [E-E_0(\vec{k}) - C_{\vec{k}-\vec{q}_1+\vec{q}_2} + D_{\vec{q}_1-\vec{q}_2}]\,\delta[E-E_0(\vec{q}_1) + E_0(\vec{q}_2) - E_0(\vec{k}-\vec{q}_1+\vec{q}_2)]$$

Eksplicitna savisnost funkcije W od energije se na osnovu gornjeg teško nalazi ako se predje od sumiranja na integraciju onda se u (4.24) pojavljuju četvorostruku singularni integrali, pa se čak postavlja pitanje dali bi i numeričko rešavanje moglo da da tabelarnu savisnost funkcije W od energije. Zbog toga je neophodno da se izraz (4.24) zameni nekim aproksimativnim izrazom. Da bi se dobio bar kvalitativan zaključak o zavisnosti $W = W(E)$, ovde će biti izvršena sledeća aproksimacija:

$$C_{\vec{k},\vec{q}_1,\vec{q}_2} \approx \bar{C} = [N^{-1}\sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}}^2]^{1/2}$$
$$D_{\vec{k},\vec{q}_1,\vec{q}_2} \approx \bar{D} = [N^{-1}\sum_{\vec{k}} D_{\vec{k}}^2]^{1/2} \qquad (4.25)$$

koja se sastoji u zameni funkcije $C_{\vec{k}}$ i $D_{\vec{k}}$ njihovim kvadratnim srednjim vrednostima po celokupnom impulsnom prostoru. Za prostu kubnu rešetku, u aproksimaciji najbližih suseda je:

$$C_{\vec{k}} = 2C\sum_{\alpha} \cos ak_\alpha\,; \qquad D_{\vec{k}} = 2D\sum_{\alpha} \cos ak_\alpha \qquad (4.26)$$
$$\bar{C} = C\sqrt{6} \qquad \bar{D} = D\sqrt{6} \qquad \alpha \in (X,Y,Z)$$

U ovoj, veoma gruboj aproksimaciji, otvara sumiranje po impulsima po izrazu (4.24), funkcija W(E) se lako nalazi, pa uslov (4.22) za odredjivanje dopunskih polova postoje:

$$\frac{E-\Delta-\frac{3}{2}\bar{C}+\bar{D}}{E-\Delta-\frac{1}{2}\bar{C}}-i\pi\left(E-\Delta-\frac{3}{2}\bar{C}+\bar{D}\right)\delta\left(E-\Delta-\frac{1}{2}\bar{C}\right)=-2 \qquad (4.27)$$

Ako se iz razmatranja izključi tačka $E=\bar{E}_o(\vec{k})=\Delta+\frac{1}{2}\bar{C}$, koja kao što se vidi predstavlja eksitonsku energiju u aproksimaciji koja je upotrebljena, onda delta funkcija postaje ravna nuli, i uslov (4.27) prelazi u

$$\frac{E-\Delta-\frac{3}{2}\bar{C}+\bar{D}}{E-\Delta-\frac{1}{2}\bar{C}}=-2 \qquad (4.28)$$

tako dase za enrgiju dobija rešenje:

$$E_C=\Delta+\frac{1}{6}\left(5\bar{C}-2\bar{D}\right)=\Delta+\frac{5C-2D}{\sqrt{6}} \qquad (4.29)$$

U istoj aproksimaciji harmoniska eksitonska energija ima oblik:

$$\overline{E_o(\vec{k})}=\Delta+\quad C\sqrt{\frac{3}{2}} \qquad (4.3o)$$

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

Ovi dopunski nivoi energije mogu se sa razlogom nazvati kinematičkim nivoima, a sama pobudjenja kinematičkim eksitacijama, jer je očigledno da svoj nastanak duguju kinematičkoj interakciji eksitona. Radi se o tome da se uslov (4.22), koji daje ove nivoe energije, pojavio zbog prisustva funkcije $\langle\langle B_t^+B_t^+B_t \mid B_o^+B_o^+B_o\rangle\rangle$ u proračunima za energije sistema, a ove funkcije su kinematičkog porekla, jer dolaze usled razlike u komutacionim relacijama za Boze i Paule - operatore. S obzirom na oblik funkcije $\langle\langle B_t^+B_tB_t \mid B_o^+B_o^+B_o\rangle\rangle$ jasno je i fizičko poreklo kinematičkih nivoa. Oni očigledno nastaju u točestičnim eksitonskim prosesima i takvim gde se dva eksitona fuzionišu u jedan novi, nestabilni eksiton sa od prilike dva puta većom energijom, koji se posle izvesnog vremena raspada na dva obična eksitona. Kvant energije koji se oslobadja u ovom procesu fuzija-raspad predstavlja kinematičko pobudjenje sisteme.

Ako se Grinova funkcija (4.12) izračuna u aproksimaciji koja je korišćenja prilikom nalaženja kinematičkih nivoa dobija se rezultat:

$$G(E)=\frac{i}{3\pi}\,\frac{1}{E-E_c} \tag{4.31}$$

Kao što se vidi funkcija više nema pol za $E = \overline{E_0}(\vec{k})$, koji bi odgovarao običnim eksitonima, već samo pol koji daje energiju kinematičkih nivoa. Ovo znači da se eksitoni i kinematičke eksitacije uzajamno isključuju, tj. kad se pojavi kinematički nivo, obični eksitonski nivo se gubi. Očigledno je da važi i obrnuti zaključak: pojava eksitona dovodi do iščešavanja kinematičkog nivoa jer iz predhodne analize jasno da pri $E=\overline{E_0}(\vec{k})$ uslov (4.27) za odredjivanje energija kinematičkih nivoa gubi svaki smisao. Ovo je u neku ruku i razumljivo, s obzirom na napred navedenu fizičku sliku nastanka kinematičkih nivoa prema kojoj oni nastaju u procesima vezanim za iščezavanje para eksitona usled njihovog fozionisanja u novu kvazičesticu. Ova analiza predstavlja, ipak, samo grubu procenu realne situacije. Tačniji proračun energije kinematičkih nivoa pokazuje da i eksitoni i kinematičke eksitacije mogu istovremeno egzistiraju, pri čemu je vreme života kinematički eksitacija mnogo kraće od vremena života eksitona. Na osnovu ovako kratkog vremena života kinematički eksitacija zaključeno je da su one odgovorne za veoma veliko širenje linija u optičkim spektrima kristala. Ovo širenje koje, je reda 5oo cm^{-1} , nije moglo da se teoriski objasni kao posledica eksiton-fonon interakcije.

EKSITONSKA GRINOVA FUNKCIJA ZA SLOŽENU REŠETKU

Eksitonski sistem sa hamiltonijalom:

$$H=H_0+\sum_{\vec{n}\theta}\Delta_\theta P^+_\theta(\vec{n})+\sum_{\vec{n}\vec{m}\theta\omega}X_{\theta\omega}(\vec{n}-\vec{m})P^+_\theta P_\omega(\vec{m})+ + \sum_{\vec{n}\vec{m}\theta\omega}Y_{\theta\omega}(\vec{n}-\vec{m})P^+_\theta(\vec{n})P_\theta(\vec{n})P^+_\omega(\vec{m})P_\omega(\vec{m}) \quad ;\theta,\omega\in(1,2,\dots b) \tag{5.1}$$

analiziraćemo pomoću Grinove funkcije

$$\Gamma_{\alpha\beta}(\vec{a},\vec{b},t)=\langle\langle P_\alpha(\vec{a},t)|P^+_\beta(\vec{b},0)\rangle\rangle \tag{5.2}$$

Koristeći standardnu proceduru iz teorije Grinovih funkcija za Grinovu funkciju Γ dobijamo sledeći sistem jednačine

$$i\frac{d}{dt}\Gamma_{\alpha\beta}(\vec{a},\vec{b},t)=i\delta(t)\delta_{\vec{a}\vec{b}}\delta_{\alpha\beta}(1-2\mathcal{L}_{\alpha\alpha})+\sum_{\vec{m}\omega}Z_{\alpha\omega}(\vec{a}- -\vec{m})\Gamma_{\omega\beta}(\vec{m},\vec{b},t)-2\sum_{\vec{m}\omega}[X_{\alpha\omega}(\vec{a}-\vec{m})\langle\langle P^+_\alpha(\vec{a},t)P_\alpha(\vec{a},t)\cdot \cdot P_\omega(\vec{m},t)|P^+_\beta(\vec{b},0)\rangle\rangle-Y_{\alpha\omega}(\vec{a}-\vec{m})\langle\langle P^+_\omega(\vec{m},t)P_\omega(\vec{m},t)P_\alpha(\vec{a},t)|P^+_\beta(\vec{b},0)\rangle\rangle] \tag{5.3}$$

Ovde je:

$$Z_{\alpha\beta}(\vec{a}-\vec{b})=\Delta_\alpha\delta_{\alpha\beta}\delta_{\vec{a}\vec{b}}+X_{\alpha\beta}(\vec{a}-\vec{b})$$
$$\mathcal{L}_{\alpha\alpha}=\langle P^+_\alpha(\vec{a},t)P_\alpha(\vec{a},t)\rangle \tag{5.4}$$

Veličina $\mathcal{L}_{\alpha\alpha}$ ne zavisi od vremena i ako operatori P zavise od vremena.
U daljoj analizi prećićemo od Pauli operatora na Bozeoperatore po formulama

$$P_\alpha(\vec{a},t)=B_\alpha(\vec{a},t)-B^+_\alpha(\vec{a},t)B_\alpha(\vec{a},t)$$
$$P^+_\beta(\vec{b},0)=B^+_\beta(\vec{b},0)-B^+_\beta(\vec{b},0)B^+_\beta(\vec{b},0)B_\beta(\vec{b},0) \tag{5.5}$$

Posle zamene (5.5) u (5.2) i višim Grinovim funkcijama iz (5.3) može se izvršiti dekuplovanje viših Bozonskih funkcija Grina uz korišćenje Vikove teoreme za Boze operatore. Sparivanje operatora se vrši, i u istim i u različitim vremenima. Ova procedura dovodi do sledećeg rezultata

$$\Gamma_{\alpha\beta}(\vec{a},\vec{b},t)=G_{\alpha\beta}(\vec{a},\vec{b},t)-2N_{\beta\beta}G_{\alpha\beta}(\vec{a},\vec{b},t)- -2N_{\alpha\alpha}G_{\alpha\beta}(\vec{a},\vec{b},t)+2D_{\beta\alpha}(\vec{b},\vec{a},t)G^2_{\alpha\beta}(\vec{a},\vec{b},t)+O[N^2_{\alpha\beta}(\vec{a},\vec{b})], \tag{5.6}$$

$$\langle\langle P_\alpha^+(\vec{a},t)P_\alpha(\vec{a},t)P_\omega(\vec{m},t)\,|\,P_\beta^+(\vec{b},0)\rangle\rangle = N_{\alpha\alpha}\,G_{\omega\beta}(\vec{m},\vec{b},t) +$$
$$+ N_{\omega\alpha}(\vec{m},\vec{a})\,G_{\alpha\beta}(\vec{a},\vec{b},t) - 2D_{\beta\alpha}(\vec{b},\vec{a},t)\,G_{\alpha\beta}(\vec{a},\vec{b},t)\,G_{\omega\beta}(\vec{m},\vec{b},t) +$$
$$+ O[N^2_{\alpha\beta}(\vec{a},\vec{b})],$$

$$\langle\langle P_\omega^+(\vec{m},t)P_\omega(\vec{m},t)P_\alpha(\vec{a},t)\,|\,P_\beta^+(\vec{b},0)\rangle\rangle = N_{\omega\omega}G_{\alpha\beta}(\vec{a},\vec{b},t) + N_{\alpha\omega}(\vec{a},\vec{m})\,G_{\omega\beta}(\vec{m},\vec{b},t) -$$
$$- 2D_{\beta\omega}(\vec{b},\vec{m},t)\,G_{\omega\beta}(\vec{m},\vec{b},t)\,G_{\alpha\beta}(\vec{a},\vec{b},t) + O[N^2_{\alpha\beta}(\vec{a},\vec{b})],$$

$$G_{\alpha\beta}(\vec{a},\vec{b},t) = \langle\langle B_\alpha(\vec{a},t)\,|\,B_\beta^+(\vec{b},0)\rangle\rangle;\; D_{\alpha\beta}(\vec{a},\vec{b},t) = \langle\langle B_\beta^+(\vec{b},t)\,|\,B_\alpha(\vec{a},t)\rangle\rangle$$
$$N_{\alpha\beta}(\vec{a},\vec{b}) = \langle B_\beta^+(\vec{b},t)B_\alpha(\vec{a},t)\rangle, \quad N_{\alpha\alpha} = \langle B_\alpha^+(\vec{a},t)B_\alpha(\vec{a},t)\rangle, \tag{5.6}$$
$$N_{\alpha\alpha} \approx \mathcal{L}_{\alpha\alpha}$$

Sistem jednačina koji se dobija na ukazani način iz sistema (5.3) treba napisati u formi jedne jedine matrične jednačine, jer se na taj način računi uprošćavaju. Posle Forije-transformacije

$$A_{\alpha\beta}(\vec{a},\vec{b},t) = \frac{1}{N}\sum_{\vec{k}}\int_{-\infty}^{+\infty} dE\,A_{\alpha\beta}(\vec{k},E)\,e^{i\vec{k}(\vec{a}-\vec{b}) - iEt}$$
$$C_{\alpha\beta}(\vec{a},\vec{b}) = \frac{1}{N}\sum_{\vec{k}} C_{\alpha\beta}(\vec{k})\,e^{i\vec{k}(\vec{a}-\vec{b})} \tag{5.7}$$

i uvodjenja matrica

$$\hat{A} = \|A_{\alpha\beta}\|, \quad \hat{A}_d = \|A_{\alpha\alpha}\,\delta_{\alpha\beta}\|, \quad \hat{E} = E\hat{1}, \quad \hat{1} = \|\delta_{\alpha\beta}\|, \tag{5.8}$$

sistem jednačina (5.3) prelazi u sledeću matričnu jednačinu

$$[\hat{E} - \hat{Z}(\vec{k})]\hat{\Gamma}(\vec{k},E) = \frac{i}{2\pi}(\hat{1} - 2\hat{N}_d) - \frac{2}{N}\sum_{\vec{q}}\{\hat{N}_d(\vec{q})\hat{X}(\vec{k})\hat{G}(\vec{k},E) +$$
$$+ [\hat{X}(\vec{q})\hat{N}(\vec{q})]_d\,\hat{G}(\vec{k},E) - [\hat{S}_+(\hat{Y}(0)\hat{N}_d(\vec{q})]_d\,\hat{G}(\vec{k},E) - [\hat{Y}(\vec{k}-\vec{q})\cdot\hat{N}(\vec{q})]\cdot$$
$$\cdot\hat{G}(\vec{k},E)\} + 4N^{-2}\sum_{\vec{q}_1,\vec{q}_2}\int_{-\infty}^{+\infty} dE_1\,dE_2\{[\hat{G}(\vec{q}_1,E_1)\hat{\tilde{D}}(\vec{q}_2,E_2)][\hat{X}(\vec{q}_3)\hat{G}(\vec{q}_3,\tilde{E}_3)] -$$
$$- [\hat{Y}(\vec{k}-\vec{q}_1)\hat{\tilde{D}}(\vec{q}_2,E_2)\hat{G}(\vec{q}_3,\tilde{E}_3)]\,\hat{G}(\vec{q}_1,E_1)\} \tag{5.9}$$
$$\hat{\Gamma}(\vec{k},E) = \hat{G}(\vec{k},E)[\hat{1} - 2\hat{N}_d - 2G^{-1}(\vec{k},E)\hat{N}_d\hat{G}(\vec{k},E) +$$
$$+ 2N^{-2}\sum_{\vec{q}_1,\vec{q}_2}\int_{-\infty}^{+\infty} dE_1\,dE_2\,\hat{G}(\vec{q}_1,E_1)\hat{\tilde{D}}(\vec{q}_2,E_2)\hat{G}(\vec{q}_3,\tilde{E}_3)$$

Ovde su upotrebljenje oznake

$$\vec{q}_3 = \vec{k} - \vec{q}_1 + \vec{q}_2, \quad E_3 = E - E_1 - E_2,$$
$$\hat{A}\,\hat{\mathcal{B}} = \Big\|\sum_{\gamma} A_{\alpha\gamma}\mathcal{B}_{\gamma\beta}\Big\|, \quad \hat{A}\;\hat{\mathcal{B}} = \|A_{\alpha\beta}\mathcal{B}_{\alpha\beta}\| \tag{5.10}$$

$$[\hat{A}\hat{\mathcal{B}}]_d = \left\| \delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma} A_{\alpha\gamma} \mathcal{B}_{\gamma\alpha} \right\|,$$

$$[\hat{S}_+(\hat{A}\hat{\mathcal{B}})]_d = \left\| \delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma\gamma'} A_{\alpha\gamma} \mathcal{B}_{\gamma\gamma'} \right\|,$$

Oznaka $\sim$ označava transpoziciju matrice.

Jednačinu (5.9) prvo ćemo rešiti u nultoj aproksimaciji u kojoj se Paulionska Grinova funkcija $\hat{\Gamma}$ zamenjuje Bozonskom Grinovom funkcijom $\hat{G}$. Takodje se odbacuju svi članovi proporcijalne $\hat{N}\hat{G}\,\hat{D}\,\hat{G}$. Tada jednačina (5.9) postaje:

$$[\hat{E} - \hat{Z}(\vec{k})]\,\hat{G}(\vec{k},E) = \frac{i}{2\pi} \tag{5.11}$$

Ako se uvede unitarna matrica $\hat{U}_z$ koja dijagonalizuje matricu $\hat{Z}(\vec{k})$ tj.:

$$\hat{Z}(\vec{k})\hat{U}_z = \hat{U}_z\hat{\Omega}(\vec{k}) \;;\quad \hat{\Omega}(\vec{k}) = \left\| \Omega_{\alpha\alpha}(\vec{k})\,\delta_{\alpha\beta} \right\| \tag{5.12}$$

dobijaju se sledeći rezultati za Grinovu funkciju u nultoj aproksimaciji i srednji broj eksitona u ovoj istoj aproksimaciji

$$\hat{G}^{(0)}(\vec{k},\vec{E}) = [\hat{E} - \hat{\Omega}(\vec{k})]^{-1}\frac{i}{2\pi}\,,\quad \hat{G}^{(0)}(\vec{k},E) = \hat{U}_z^{-1}\hat{G}(\vec{k},E)\hat{U}_z\,,$$
$$\hat{N}^{(0)}(\vec{k}) = 2\int_{-\infty}^{+\infty} dE\,\frac{Re\,\hat{G}^{(0)}(\vec{k},E)}{e^{\frac{E}{\tau}}-1} = \left\| \left[e^{\frac{\Omega_{\alpha\alpha}(\vec{k})}{\tau}} - 1 \right]^{-1} \delta_{\alpha\beta} \right\| \tag{5.13}$$

Odavde se vidi da su u nultnoj aproksimaciji dijagonalna i Grinova funkcija $\hat{G}^{(0)}$ i srednji broj $\hat{N}^{(0)}$ što znači da veličine $\Omega_{\alpha\alpha}(\vec{k})$ predstavljaju energije eksitona u harmoniskoj aproksimaciji koje se poklapaju sa energijama $E_{\lambda}(\vec{k})$ iz sekularne jednačine sistema.(2.17)

Dalje se može izvršiti iteracija jednačine (5.9) na taj način što se na desnoj strani jednačini matrice $\hat{G}, \hat{D}, \hat{N}$ i $\hat{\mathcal{Z}}$ zamenjuju njihovim vrednostima u nultnoj aproksimaciji treba napomenuti da u ovoj aproksimaciji :

$$\hat{D}^{(0)}(\vec{k},E) = \hat{G}^{(0)}(\vec{k},-E) \tag{5.14}$$

uzimajući sve ovo u obzir jednačinom (5.9) možemo napisati u obliku:

$$[\hat{E} - \hat{F}(\vec{k})]\,\hat{G}(\vec{k},E) = \frac{i}{2\pi}(1+2\hat{N}^{(0)})[1+2\pi i\,\hat{W}(\vec{k},E)]^{-1} + \tag{5.15}$$
$$+\,O(N\hat{G}^3),$$

gde su upotrebljenje oznake: $\hat{F}(\vec{k})=\hat{Z}(\vec{k})+\hat{M}(\vec{k})$

$$\hat{M}(\vec{k})=\Big\| \mathcal{N}^{-1}\sum_{\vec{\mathfrak{L}}}[\delta_{\alpha\beta}Y_{\alpha\alpha}(\vec{k}-\vec{\mathfrak{L}})N^{(0)}_{\alpha\alpha}(\vec{\mathfrak{L}})+\delta_{\alpha\beta}\sum_{\gamma}Y_{\alpha\gamma}(0)N^{(0)}_{\gamma\gamma}(\vec{\mathfrak{L}})-$$

$$-\delta_{\alpha\beta}X_{\alpha\alpha}(\vec{\mathfrak{L}})N^{(0)}_{\alpha\alpha}(\vec{\mathfrak{L}})-X_{\alpha\beta}(\vec{k})N^{(0)}_{\alpha\alpha}(\vec{\mathfrak{L}})]\Big\|,\quad N^{(0)}_{\alpha\alpha}(\vec{k})=[e^{\frac{\Omega_{\alpha\alpha}(\vec{k})}{\tau}}-1]^{-1}, \tag{5.16}$$

$$\hat{W}(\vec{k},E)=\Big\| 2\mathcal{N}^{-2}\sum_{\vec{\mathfrak{L}}_1\vec{\mathfrak{L}}_2}\int_{-\infty}^{+\infty}dE_1dE_2[2X_{\alpha\alpha}(\vec{\mathfrak{L}}_3)-2Y_{\alpha\alpha}(\vec{k}-\vec{\mathfrak{L}}_1)-E+$$

$$+\Omega_{\alpha\alpha}(\vec{k})]G^{(0)}_{\alpha\alpha}(\vec{\mathfrak{L}}_1,E_1)G^{(0)}_{\alpha\alpha}(\vec{\mathfrak{L}}_3,E_3)\Big\|,\quad E_3=E-E_1+E_2 .$$

Jednačinu (5.15) možemo sada rešiti u prvoj aproksimaciji. Ova aproksimacija sastoji se u tome štose predpostavlja $\hat{W}=0$ ako se uvede unitarna matrica $\hat{U}_F$ koja dijagonalizuje matricu $\hat{F}(\vec{k})$ tj.:

$$\hat{F}(\vec{k})\hat{U}_F=\hat{U}_F\hat{L}(\vec{k})\ ;\ \hat{L}(\vec{k})=\big\|L_{\alpha\alpha}(\vec{k})\delta_{\alpha\beta}\big\| \tag{5.17}$$

onda će za Grinovu funkciju:

$$G^{(1)}(\vec{k},E)=\hat{U}_F^{-1}G(\vec{k},E)\hat{U}_F \tag{5.18}$$

dobija sledeća jednačina

$$G^{(1)}(\vec{k},E)=\frac{i}{2\pi}[\hat{E}-\hat{L}(\vec{k})]^{-1}(1+2\hat{U}_F^{-1}\hat{N}^{(0)}\hat{U}_F \tag{5.19}$$

Kao što se vidi matrica $\hat{G}^{(1)}(\vec{k},E)$ nije dijagonalna, pa nije dijagonalan ni srednji eksitonski broj $\hat{N}^{(1)}(\vec{k})$. Ovaj broj se odredjuje na sledeći način:

$$\hat{N}^{(1)}(\vec{k})=2\int_{-\infty}^{+\infty}dE(e^{\frac{E}{\tau}}-1)^{-1}\mathrm{Re}\,\hat{G}^{(1)}(\vec{k},E)=$$

$$=\Big\|[\delta_{\alpha\beta}+2\sum_{\gamma}N^{(0)}_{\gamma\gamma}U^{*(F)}_{\gamma\beta}][e^{\frac{L_{\alpha\alpha}(\vec{k})}{\tau}}-1]^{-1}\Big\|, \tag{5.2o}$$

Dabi se dobili srednji eksitonski brojevi u prvoj aproksimaciji mora se izvršiti dijagonalizacija matrice $\hat{N}^{(1)}(\vec{k})$ pomoću unitarne matrice U_N, tj:

$$\hat{N}^{(1)}(\vec{k})\hat{U}_N=\hat{U}_N\hat{\eta}(\vec{k}),\quad \hat{\eta}(\vec{k})=\eta_{\alpha\alpha}(\vec{k})\delta_{\alpha\beta} \tag{5.21}$$

Veličine $\eta_{\alpha\alpha}(\vec{k})$ predstavljaju srednje eksitonske brojeve u prvoj aproksimaciji.

ANALIZA KINEMATIČKIH NIVOA U KRISTALU SA DVE PODREŠETKE

Da bismo dobili energiju kinematičkih nivoa, jednačinu (5.15) treba s leva pomnožiti matricom $[\hat{E} - \hat{F}(\vec{k})]^{-1}$. Na ovaj način dobijamo sledeću jednačinu:

$$\hat{G}(\vec{k},E) = \frac{i}{2\pi}\hat{Q}(\vec{k},E)$$
$$\hat{Q}(\vec{k},E) = [\hat{E}-\hat{F}(\vec{k})]^{-1}(\hat{1}+2\hat{N}^{(0)})[\hat{1}+2\pi i\hat{W}(\vec{k},E)] \qquad (6.1)$$

Sada se može uvesti unitarna matrica $\hat{U}_Q$ koja dijagonalizuje matricu $\hat{Q}(\vec{k},E)$ tj.:

$$\hat{Q}(\vec{k},E)\hat{U}_Q = \hat{U}_Q\hat{\mathcal{E}}(\vec{k},E), \qquad \hat{\mathcal{E}}(\vec{k},E) = \left\| \mathcal{E}_{\alpha\alpha}(\vec{k},E)\delta_{\alpha\beta} \right\|, \qquad (6.2)$$

Sistem jednačine:

$$\hat{\mathcal{E}}^{-1}_{\alpha\alpha}(\vec{k},E) = 0, \qquad \alpha \in (1,2,\ldots 6) \qquad (6.3)$$

daje energije kako normalnih eksitonskih nivoa tako i energije kinematičkih nivoa.

Dabi smo konkretizovali reultate učinićemo sledeće uprošćavajuće predpostavke prilikom analize sistema (6.3):

a) predpostavićemo da kristal ima dve podrešetke tj. $\alpha=1,2$

b) matricu $\hat{F}(\vec{k})$ zamenićemo matricom $\hat{Z}(\vec{k})$

c) uzećemo da je $1+2\,\hat{N}^{(o)} \approx \hat{1}$

d) zanemarićemo prostornu disperziju, što znači $X_{\alpha\beta}(\vec{k}) \to X_{\alpha\beta}(o)$ i $Y_{\alpha\beta}(\vec{k}) \to Y_{\alpha\beta}(o)$.

Posle ovih aproksimacija i dijagonizacija jednačina (6.1) može se napisati u obliku:

$$\hat{G}(E) = \frac{1}{3}\frac{i}{2\pi}\frac{1}{(E-\Omega_{11})(E-\Omega_{22})(E-\varphi_{11})(E-\varphi_{22})}\left\| \begin{matrix} p(E)+q(E) & 0 \\ 0 & p(E)-q(E) \end{matrix} \right\| \qquad (6.4)$$

Ovde su upotrebljene oznake:

$$\Omega_{11,22} = \frac{\Delta_1+\Delta_2+X_{11}+X_{22}}{2} \pm \left[\left(\frac{\Delta_1+X_{11}-\Delta_2-X_{22}}{2}\right)^2 \mp X_{12}X_{21}\right]^{1/2}$$

$$\varphi_{\alpha\alpha} = \Omega_{\alpha\alpha} + \frac{2}{3}(X_{\alpha\alpha} - Y_{\alpha\alpha}), \qquad \alpha = 1,2$$

$$p(E) = (E-Z_{11})(E-\varphi_{11})(E-\varphi_{22}) + (E-Z_{22})(E-\varphi_{22})(E-\Omega_{11}), \qquad (6.5)$$

$$q(E) = \{[(E-Z_{11})(E-\varphi_{11})(E-\Omega_{22}) - (E-Z_{22})(E-\varphi_{22})(E-\Omega_{11})]^2 - 4Z_{12}^2(E-\Omega_{11})(E-\Omega_{22})(E-\varphi_{11})(E-\varphi_{22})\}^{1/2},$$

$$X_{\alpha\beta}(0) \equiv X_{\alpha\beta}, \qquad Y_{\alpha\beta}(0) \equiv Y_{\alpha\beta}.$$

Grinova funkcija ima polove

$$\Omega_{11,22}=\frac{\Delta_1+\Delta_2+X_{11}+X_{22}}{2}\pm\left[\left(\frac{\Delta_1+X_{11}-\Delta_2-X_{22}}{2}\right)^2+X_{12}X_{21}\right]^{1/2} \tag{6.7}$$

i dopunske polove:

$$\varphi_{\alpha\alpha}=\Omega_{\alpha\alpha}+\frac{2}{3}\left(X_{\alpha\alpha}-Y_{\alpha\alpha}\right), \quad \alpha=1,2 \tag{6.8}$$

Ako se izvrši poredjenje sa (3.7) onda se vidi da su energije $\Omega_{11,22}\equiv\Omega_{\alpha\alpha}$ identične sa energijama $E_1(o)$ i $E_2(o)$ iz jednačine (3.7). Prema tome energije $\Omega_{11,22}$ predstavljaju energije normalnih eksitonskih nivoa za slučaj kada se zanemari prostorna disperzija.

Veličine $\varphi_{11,11}$ i $\varphi_{11,22}$ koje su date izrazima:

$$\varphi_{11,11}=\frac{\Delta_1+\Delta_2+X_{11}+X_{22}}{2}+\left[\left(\frac{\Delta_1+X_{11}-\Delta_2-X_{22}}{2}\right)^2+X_{12}X_{21}\right]^{1/2}+ \tag{6.9}$$

$$+\frac{2}{3}\left(X_{11}-Y_{11}\right)$$

$$\varphi=\frac{\Delta_1+\Delta_2+X_{11}+X_{22}}{2}-\left[\left(\frac{\Delta_1+X_{11}-\Delta_2+X_{22}}{2}\right)^2+X_{12}X_{21}\right]^{1/2}+$$

$$+\frac{2}{3}\left(X_{22}-Y_{22}\right)$$

predstavljaju enrgije kinematičkih nivoa u slučaju kada je zanemarena prostorna disperzija. Kao što se vidi kinematički nivoi φ pomereni su u odnosu na normalne nivoe Ω za veličinu $\frac{2}{3}(X_{\alpha\alpha}-Y_{\alpha\alpha})$. Razlika energija dva kinematička nivoa $|\varphi_{11,11}-\varphi_{11,22}|$ pomerena je u odnosu na razliku enrgija dva normalna nivoa $|\Omega_{11,11}-\Omega_{11,22}|$ za veličinu:

$$\delta\varphi=\frac{2}{3}\left|X_{11}-X_{22}+Y_{11}-Y_{22}\right| \tag{6.10}$$

U opšte uzevši može se zaključiti da kinematički zona energija ima onoliko koliko ima i normalnih zona. Kinematičke energije su istog reda veličine kao i energija normalnih eksitona i pomerene su u odnosu na njih za veličine koje je proporcionalna razlici matričnih elemenata koji karakterišu prenos energije i dinamičku interakciju eksitona.

Z A K L J U Č A K

Rezultati analize koje su izvršene u diplomskom radu su sledeće:

a) u kristalima sa složenom strukturom pojavljuju se kinematičke eksitacije koje su rezultat fuzije dva eksitona u jedan i raspada nastalog eksitona na dva,

b) broj kinematičkih zona jednak je broju normalnih eksitonskih zona,

c) energije kinematičkih eksitacija su istog reda veličine kao i energije normalnih eksitona,

d) kinematički nivoi pomereni su u odnosu na normalne eksitonske nivoe za veličinu koja je proporcionalna razlici rezonantne i dinamičke interakcije eksitona ($X_{\alpha\alpha} - Y_{\alpha\alpha}$).

Na kraju treba napomenuti da su dobijeni rezultati za energije kinematičkih nivoa dobijeni u aproksimaciji u kojoj se zanemaruje prostorna disperzija, pa zbog toga nije bilo moguće da se proceni i vreme života kinematičkih nivoa. Iz analiza prostijih struktura poznato je da kinematičke eksitacije i imaju mnogo kraće vreme života nego normalni eksitoni. Analize vremena života zahtevale bi upotrebu računara a veliko je pitanje dali bi i računar pomogao, jer u ovakvim analizama se pojavljuju četvorostruko singularni integrali za čije rešavanje do danas nepostoje nepousdane matematički metodi.

L I T E R A T U R A

[1] В.М.АГРАНОВИЧ „ТЕОРИЯ ЭКСИТОНОВ" МОСКВА (1968)

[2] B. S. TOŠIĆ „STATISTIČKA FIZIKA" NOVI SAD (1978)

[3] A. S. DAVIDOV „KVANTOVAJA MEHANIKA" MOSKVA (1963)

[4] V.M. AGRANOVIČ I B.S. TOŠIĆ ŽETF 53, 149 (1967)

[5] S.V. TJABLIKOV „METODI KVANTOVOJ TEORIJ MAGNETIZMA" MOSKVA (1965)