

PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET U
NOVOM SADU



EKSITON-FONON INTERAKCIJA
I DIELEKTRIČNE OSOBINE KRISTALA

Novi Sad, 1981.

ZAHVALJUJEM SE PROFESORU

Dr. BRATISLAVU S. TOŠIĆU

NA SUGESTIJAMA TOKOM IZRADA DIPLOMSKOG RADA

S A D R Ž A J

| | Strana |
|--|--------|
| I. U V O D | |
| 2. FONONI | 1 |
| 3. EKSITONI | 8 |
| 4. EKSITON-EKSITON INTERAKCIJA | 13 |
| 5. EKSITON-FONON INTERAKCIJA | 21 |
| 6. GRINOVA FUNKCIJA SISTEMA | 24 |
| 7. KOEFICIJENT APSORPCIJE I INDEKS PRELAMANJA .. | 29 |
| 8. ZAKIJUČAK | 33 |
| LITERATURA | 34 |

1. U V O D

Cilj ovog diplomskog rada je da se ispita kombinovani uticaj eksiton - fonon i eksiton - eksiton interakcija na refrakcione i apsorpcione osobine molekularnih kristala. Dosadašnja analiza ovoga problema imala je sledeće nedostatke:

a) korišćen je standardni hamiltonijan eksiton - fonon interakcije, koji ne obuhvata efekte lokalne deformacije elektro - magnetnog polja. Ovakav hamiltonijan nije mogao da objasni čitav niz eksperimentalnih fenomena u kristalooptici;

b) efekti eksiton - eksiton interakcije su potpuno zanemareni, pa se smatralo da refrakcione i apsorpcione osobine kristala određuje samo eksiton - fonon interakcija. Ovakav pogrešan zaključak je posledica pogrešnog dekuplovanja viših eksitonskih Grinovih funkcija.

Navedeni nedostatci prethodnih teorija biće ovde eliminisani na taj način, što će u eksiton - fonon iterakciji biti uzeta u obzir lokalna deformacija elektromagnetskog polja, a što se tiče eksiton - eksiton interakcije, ova će biti korektno tretirana u metodu Grinovih funkcija i to na taj način što će se prilikom dekuplovanja sparivati i operatori koji deluju u različitim trenutcima vremena. Treba očekivati da će ovakve korekcije u odnosu na standardne prilaze objasniti pojavu dvostrukog apsorpcionog pika za frekvence koje su manje od eksitonskih. Ovaj dvostruki pik uočava se u eksperimentima.



2. FONONI

Pojam fonona uvodi se pri kvantnomehaničkoj analizi linearног oscilatora. Energija linearног oscilatora je izražena sledećom formulom:

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega ; n \in \{0, 1, 2, \dots\} \quad (2.1)$$

Priraštaj energije prilikom prelaza iz stanja n u stanje $n+1$ iznosi $E_{n+1} - E_n = \hbar\omega$. Ovaj kvant pobudjenja linearног oscilatora, čija energija iznosi $\hbar\omega$, naziva se fononom. Energija fonona, $E = \hbar\nu = \hbar\omega = \hbar(k/m)^{1/2}$, zavisi od mase m oscilatora i konstante k koja karakteriše elastičnu silu oscilatora.

Prilikom oscilovanja atoma unutar kristalne rešetke oko svog ravnotežnog položaja, atom trpi uticaj svih ostalih atoma koji ga okružuju, te kristal stoga tretiramo kao sistem povezanih oscilatora. Zbog ovoga, ne možemo govoriti o fononima kao kvantima pobudjenja individualnog atoma, već o fononima kao kvantima oscilovanja celokupnog kristala.

U prvom koraku analize oscilatornih karakteristika kristala, formulisaće se hamiltonijan sistema vezanih oscilatora. Unitarnom transformacijom, hamiltonijan sistema prevešće se u hamiltonijan sistema nezavisnih oscilatora.

Za potencijalnu energiju kristala na apsolutnoj nuli imamo sledeći izraz:

$$W = \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}, \vec{m}} V(\vec{n} - \vec{m}) \quad (2.2)$$

$V(\vec{n} - \vec{m})$ predstavlja energiju interakcije izmedju atoma u čvorovima \vec{n} i \vec{m} .

Prilikom povišenja temperature atomi počinju oscilovati te trenutni položaj atoma ne karakteriše vektor \vec{n} , nego vremenski zavisni vektor $\vec{n} + \vec{u}(\vec{n}, t)$

pri čemu $\vec{u}(\vec{n}, t)$ predstavlja veličinu pomeraja atoma iz ravnotežnog položaja. Zamena \vec{n} sa $\vec{n} + \vec{u}(\vec{n}, t)$, energija interakcije $V(\vec{n} - \vec{m})$ prelazi u:

$$V\left\{(\vec{n} - \vec{m}) + [\vec{u}(\vec{n}, t) - \vec{u}(\vec{m}, t)]\right\} \quad (2.4)$$

Funkcija V , može se razviti u red po malim pomerajima \vec{u} . Takodje će zbog kratkoće pisanja vremenska zavisnost vektora \vec{u} biti izostavljena:

$$\begin{aligned} V\{(\vec{n} - \vec{m}) + [\vec{u}(\vec{n}) - \vec{u}(\vec{m})]\} &\approx V(\vec{n} - \vec{m}) + \sum_{\alpha, \beta} \left[\frac{\partial V(\vec{n} - \vec{m})}{\partial (\vec{n} - \vec{m})_\alpha} \right]_{\vec{u}(\vec{n})=0} [u_\alpha(\vec{n}) - u_\alpha(\vec{m})] \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \left[\frac{\partial^2 V(\vec{n} - \vec{m})}{\partial (\vec{n} - \vec{m})_\alpha \partial (\vec{n} - \vec{m})_\beta} \right]_{\vec{u}(\vec{n}), \vec{u}(\vec{m})=0} [u_\alpha(\vec{n}) - u_\alpha(\vec{m})] [u_\beta(\vec{n}) - u_\beta(\vec{m})]; \quad \alpha, \beta \in \{x, y, z\} \end{aligned} \quad (2.5)$$

Indeksima α i β označene su projekcije vektora na ose Dekartovog sistema. Stabilnost kristala zahteva da potencijalna energija ima minimum kada su atomi u ravnotežnim položajima, pa je zbog toga:

$$\left[\frac{\partial V(\vec{n} - \vec{m})}{\partial (\vec{n} - \vec{m})_\alpha} \right]_{\vec{u}(\vec{n})=0} = 0 \quad (2.6)$$

što znači da promenu potencijalne energije koja dolazi usled oscilovanja atoma karakteriše treći član izraza (2.5) na desnoj strani. Kada ovaj član sumiramo po svim čvorovima (vidi (2.2)) i dodamo mu kinetičku energiju koja je posledica oscilovanja atoma: $\sum_{\vec{n}} \frac{M}{2} \dot{u}_\alpha^2(\vec{n})$ dobija se oscilatorni hamiltonijan sistema:

$$\begin{aligned} H &= \sum_{\vec{n}} \frac{M}{2} \dot{u}_\alpha^2(\vec{n}) + \frac{1}{4} \sum_{\vec{n}, \vec{m}, \alpha, \beta} C_{\alpha\beta}(\vec{n} - \vec{m}) [u_\alpha(\vec{n}) - u_\alpha(\vec{m})] [u_\beta(\vec{n}) - u_\beta(\vec{m})] \\ C_{\alpha\beta}(\vec{n} - \vec{m}) &= \left[\frac{\partial^2 V(\vec{n} - \vec{m})}{\partial (\vec{n} - \vec{m})_\alpha \partial (\vec{n} - \vec{m})_\beta} \right]_{\vec{u}(\vec{n}), \vec{u}(\vec{m})=0} \end{aligned} \quad (2.7)$$

koji predstavlja popravku polaznog hamiltonijana, nastalu usled oscilovanja atoma. Sile koje deluju izmedju atoma veoma brzo opadaju sa porastom rastojanja ($\vec{r} - \vec{m}$) izmedju atoma, izraz za potencijalnu energiju iz (2.7) možemo napisati u aproksimaciji najbližih suseda. Ta aproksimacija sastoji se u tome, da sumiranje po čvorovima $\vec{n} i \vec{m}$ zamenjujemo sumiranjem po $\vec{n} i \lambda$, gde λ povezuje atom na čvoru \vec{n} sa njegovim najbližim susedima. Pošto je intenzitet $|X|$ za sve najbliže susede isti, koeficijenti $C_{\alpha\beta}(\lambda)$ ne zavise od λ . Primenom gore rečenog, hamiltonijan (2.7) glasi:

$$H = \sum_{\vec{n}} \frac{M}{2} \dot{u}_{\alpha}^2(\vec{n}) + \frac{1}{4} \sum_{\vec{n} \vec{\lambda} \vec{m} \vec{\beta}} C_{\alpha\beta} [u_{\alpha}(\vec{n}) - u_{\alpha}(\vec{n} - \vec{\lambda})] [u_{\beta}(\vec{n}) - u_{\beta}(\vec{n} - \vec{\lambda})] \quad (2.8)$$

Drugim Njutnovim zakonom reguliše se dinamičko ponašanje sistema vezanih oscilatora:

$$\ddot{u}_{\alpha}(\vec{n}) = F_{\alpha}(\vec{n}) \quad (2.9)$$

$F_{\alpha}(\vec{n})$ jeste komponenta sile koja deluje na atom u čvoru \vec{n} , a dobija se diferenciranjem potencijalne energije po komponentama pomeraja:

$$\begin{aligned} F_{\alpha}(\vec{n}) &= -\frac{1}{4} \frac{\partial}{\partial u_{\alpha}(\vec{n})} \sum_{\vec{m} \vec{\lambda} \vec{y} \vec{\beta}} C_{\beta\alpha} [u_{\beta}(\vec{m}) - u_{\beta}(\vec{m} - \vec{\lambda})] [u_{\alpha}(\vec{m}) - u_{\alpha}(\vec{m} - \vec{\lambda})] = \\ &= -\frac{1}{4} \sum_{\vec{m} \vec{\lambda} \vec{y} \vec{\beta}} C_{\beta\alpha} \left\{ [u_{\beta}(\vec{m}) - u_{\beta}(\vec{m} - \vec{\lambda})] \delta_{\beta\alpha} (\delta_{\vec{m}\vec{n}} - \delta_{\vec{m}, \vec{n} + \vec{\lambda}}) + [u_{\beta}(\vec{m}) - u_{\beta}(\vec{m} - \vec{\lambda})] \delta_{\beta\alpha} (\delta_{\vec{m}\vec{n}} - \delta_{\vec{m}, \vec{n} - \vec{\lambda}}) \right\} \end{aligned}$$

Pošto su, na osnovu (2.7), koeficijenti $C_{\beta\alpha}$ simetrični: $C_{\beta\alpha} = C_{\alpha\beta}$, izraz za silu $F_{\alpha}(\vec{n})$ postaje:

$$\begin{aligned} F_{\alpha}(\vec{n}) &= \frac{1}{2} \sum_{\vec{\beta} \vec{\lambda}} C_{\beta\alpha} [u_{\beta}(\vec{n} + \vec{\lambda}) + u_{\beta}(\vec{n} - \vec{\lambda}) - 2u_{\beta}(\vec{n})] \\ \text{te se (2.9) svodi na:} \end{aligned} \quad (2.10)$$

$$\ddot{u}_{\alpha}(\vec{n}) = \frac{1}{2} \sum_{\vec{\beta} \vec{\lambda}} C_{\beta\alpha} [u_{\beta}(\vec{n} + \vec{\lambda}) + u_{\beta}(\vec{n} - \vec{\lambda}) - 2u_{\beta}(\vec{n})] \quad (2.11)$$

Da bi smo rešili ovaj sistem jednačina, rešenje ćemo tražiti u obliku ravnog talasa

$$U_{\omega}(\vec{r}) = A_{\omega}(\vec{k}) e^{i\vec{k}\vec{r} - it\omega(\vec{k})} \quad (2.12)$$

to će dovesti do homogenog sistema algebarskih jednačina za komponente amplituda $\vec{A}(\vec{k})$:

$$\sum_{\beta} [\omega^2(\vec{k}) \delta_{\alpha\beta} - f(\vec{k}) C_{\alpha\beta}] A_{\beta}(\vec{k}) = 0 ; \quad \alpha, \beta \in (x, y, z) \quad (2.13)$$

$$f(\vec{k}) = \frac{2}{M} \sum_{\lambda} \sin^2 \frac{\vec{k} \cdot \vec{\lambda}}{2}$$

Da bi ovaj sistem imao netrivijalna rešenja, njegova determinanta mora biti jednaka nuli

$$\det [\omega^2(\vec{k}) \delta_{\alpha\beta} - f(\vec{k}) C_{\alpha\beta}] = 0 \quad (2.14)$$

to jest

$$\begin{vmatrix} \omega^2(\vec{k}) - C_{xx} f(\vec{k}) & -C_{xy} f(\vec{k}) & -C_{xz} f(\vec{k}) \\ -C_{yx} f(\vec{k}) & \omega^2(\vec{k}) - C_{yy} f(\vec{k}) & -C_{yz} f(\vec{k}) \\ -C_{zx} f(\vec{k}) & -C_{zy} f(\vec{k}) & \omega^2(\vec{k}) - C_{zz} f(\vec{k}) \end{vmatrix} = 0$$

Ovaj uslov (2.14) će dati tri pozitivna rešenja za dozvoljene frekvencije $\omega(\vec{k})$. Inače, u kristalu postoji čitav spektar frekvencija $\omega = \omega(\vec{k})$, a vrednost ovih frekvencija zavisi od talasnih dužina mehaničkih talasa koji se prostiru kroz kristal.

Za kristal proste kubne strukture i male talasne vektore $k \ll 1$, tu je a konstanta rešetke, funkciju $f(\vec{k})$, možemo napisati u obliku:

$$f(\vec{k}) = \frac{\alpha^2 k^2}{M} ; \quad k = |\vec{k}| \quad (2.15)$$

Ako pretpostavimo da su koeficijenti torzije $C_{\alpha\beta}; \alpha \neq \beta$, zanemarljivo mali u poređenju sa koeficijentima istezanja $C_{\alpha\alpha}$, tada za frekvencije ω_{α} dobijamo tri rešenja i to:

$$\omega_{\alpha}(k) = V_{\alpha} k ; \quad V_{\alpha} = \alpha \left(\frac{C_{\alpha\alpha}}{M} \right)^{1/2} \quad \alpha \in (x, y, z) \quad (2.16)$$

gde V_L predstavlja brzine različitih komponenti zvučnih talasa u kristalu, k , intenzitet talasnog vektora \vec{k} , a , konstantu kristalne rešetke, M , masu atoma i $C_{2\omega}$ koeficijent istezanja.

Zaključujemo da u kristalu proste kubne strukture sve tri komponente frekvencije $\omega_L; L \in (x,y,z)$, zvučnih talasa teže nuli, dok talasni vektor k teži nuli. Za male vrednosti talasnog vektora k , zvučni talasi imaju linearni zakon disperzije:

$$\epsilon_L(k) = \hbar \omega_L(k) = \hbar k V_L = \rho V_L \quad (2.17)$$

Kvanti mehaničkog pobudjenja sa linearnim zakonom disperzije zovu se akustički fononi. U slučaju kristala sa 6 podrešetki, dobili bismo za dozvoljene frekvencije 36 rešenja. Pri čemu tri frekvencije uvek teže nuli, dok $k \rightarrow 0$ i odgovaraju akustičkim fononima. Za preostale $36-3$ frekvencije važi $\lim_{k \rightarrow 0} \omega(k) \neq 0$. Mehaničke oscilacije sa ovom osobinom zovu se optički fononi.

Unitarnom transformacijom hamiltonijan sistema vezanih oscilatora (2.8), prevodimo u hamiltonijan sistema nezavisnih oscilatora. Ta transformacija sastoji se u razvijanju pomeranja $\vec{u}(\vec{n},t)$ po ravnim talasima (2.12) :

$$\hat{\vec{u}}(\vec{n},t) = \sum_{\vec{k}j} \sqrt{\frac{\hbar}{2MN\omega_j(\vec{k})}} \cdot \vec{l}_j(\vec{k}) \cdot [C_j(\vec{k}) e^{i\vec{k}\vec{n}-it\omega_j(\vec{k})} + C_j^+(\vec{k}) e^{-i\vec{k}\vec{n}+it\omega_j(\vec{k})}] \quad j \in (1,2,3) \quad (2.18)$$

Operatori $C_j^+(\vec{k})$ i $C_j(\vec{k})$ predstavljaju Boze - operatore. Oni respektivno kreiraju i anihiliraju fonone sa energijom $\hbar\omega_j(\vec{k})$. U slučaju klasičnog prilaza, gde bi umesto Boze-operatora bile upotrebljene amplitude koje nemaju operatorsku strukturu, kod izraza za energiju ne bi se pojavio član $\frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} \hbar\omega_j(\vec{k})$, koji predstavlja energiju nultih oscilacija.

U slučaju da su koeficijenti razvoja (2.18) Fermi operatori, zamena (2.18) u (2.8) daje $\hat{H} \sim cc^+ + c^+c$, te energija sistema ne zavisi od broja pobudjenja u njemu, tj. njena srednja vrednost od temperature što je protiv-rečno eksperimentalnim činjenicama. Vektori $\vec{l}_j(\vec{k})$ predstavljaju polarizacione fononske vektore. Njihove komponente $l_{j\alpha}(\vec{k})$ zadovoljavaju jednačine (2.13). Za tri vrednosti frekvencije $\omega(\vec{k})$ koje daje sistem (2.13), dobijaju se tri vektori $\vec{l}_j(\vec{k})$. Za jedan od njih se uzima $\vec{l} \parallel \vec{k}$ i on odgovara longitudinalnim zvučnim talasima, a ostala dva vektora, normalna međusobno i na pravac vektora \vec{k} , odgovaraju transverzalnim zvučnim talasima. Vektore $\vec{l}_j(\vec{k})$ možemo normirati, jer jednačine tipa (2.13) dozvoljavaju proizvoljan izbor jednog rešenja.

$$\vec{l}_j(\vec{k}) \cdot \vec{l}_{j'}(\vec{k}) = \delta_{jj'} \quad j, j' \in \{1, 2, 3\} \quad (2.19)$$

Frekvencije $\omega_\alpha(\vec{k})$ i brzine v_α mogu se identifikovati sa fekvencijama i brzinama longitudinalnih i transverzalnih zvučnih talasa:

$$\omega_\alpha \rightarrow \omega_j(\vec{k}) = v_j k \quad j \in \{1, 2, 3\} \quad (2.20)$$

Zamena (2.18) u (2.8), uz jednačine kretanja (2.11) i uslov:

$$\sum_{\vec{n}} e^{i \vec{n} \cdot \vec{k}} = N \delta_{\vec{k}, 0} \quad (2.21)$$

koji se lako dokazuje činjenicom, da su vektori \vec{n} i \vec{k} dati sa:

$$(\vec{n})_\alpha = n_\alpha \omega_\alpha ; \quad (\vec{k})_\alpha = \frac{2\pi v_\alpha}{N_\alpha \omega_\alpha} ; \quad -\frac{N_\alpha}{2} \leq v_\alpha ; \quad n_\alpha \leq \frac{N_\alpha}{2} ; \quad \alpha \in \{1, 2, 3\} \quad (2.22)$$

gde su n_α i v_α celi brojevi, N_α , brojevi atoma duž odgovarajućih osa, hamiltonijan (2.8) glasiće:

$$\hat{H} = \sum_{\vec{k}j} [\hat{n}_j(\vec{k}) + \frac{1}{2}] \hbar \omega_j(\vec{k}) ; \quad \hat{n}_j(\vec{k}) = C_j^\dagger(\vec{k}) C_j(\vec{k}) \quad (2.23)$$

Vidi se, da je hamiltonijan celog sistema \hat{H} , dat kao suma hamiltonijana nezavisnih oscilatora:

$$\hat{H}_k = [\hat{n}_j(k) + \frac{1}{2}] \hbar \omega_j(k) \quad (2.24)$$

Energija fonona dobija se diferenciranjem ukupne energije po broju fonona i data je formulom:

$$E_j(k) = \frac{\partial \hat{H}}{\partial \hat{n}_j(k)} = \hbar \omega_j(k) \quad (2.25)$$

3. E K S I T O N I

Optičko pobudjivanje kristala vrši se kvantima svetlosti. Ako je kristal poluprovodnik, optička pobudjenja nazivaju se eksitonima Vanijea i Mota. U slučaju molekularnog kristala (antracen, benzol u čvrstom stanju, naftalin itd.) optička pobudjenja nazivaju se Frenkelovi eksitoni. Ova dva tipa eksitona imaju energije istog reda veličine, pošto je uzročnik nastanka isti. U svemu ostalom dovoljno se razlikuju da bi smo ih posebno izučavali.

Kada kvant svetlosti izbaci elektron iz popunjene zone poluprovodnika u provodnu zonu, ali tako da on ostaje vezan sa nastalom šupljinom kulanovskom silom, tada govorimo o eksitonu Vanije - Mota. Ovaj kompleks se premešta kroz kristal i možemo ga tretirati kao kvant pobudjenja celog kristala. Razmak izmedju elektrona i šupljine, kao eksitona, može biti reda mikrona. Zato se Vanije-Motov eksiton naziva eksitonem velikog radijusa. U slučaju raspada eksitona, nezavisnog kretanja elektrona i šupljine, govorimo o struji.

Frenkelovi eksitoni ostaju u samom molekulu, tj. radijus elektron-šupljina je reda angstrema, te govorimo o eksitonima malog radijusa. Kada kvant svetlosti u molekulu prebaci elektron iz osnovnog u pobudjeno stanje, usled sila koje deluju izmedju molekula, pobudjenje se ne zadržava na datom molekulu, već se prenosi i na ostale molekule, tako da se u kristalu stvara talas pobudjenja koji zovemo eksiton. Znači, kroz kristal se prenosi kvant

pobudjenja, a elektron ostaje u molekulu. U slučaju da kvant svetlosti izazove promenu stanja unutrašnje - molekulskih vibracija, pa se dobijeni kvant promene oscilatorne energije prenese kroz kristal, govorimo o vibronima.

U daljem tekstu biće analizirani Frenkelovi eksitonii. Zbog uprošćavanja izračunavanja, pretpostavljamo da kristal ima prostu rešetku i da svetlost prebacuje elektrone iz osnovnog stanja označenog indeksom "0", u samo jedno pobudjeno stanje označeno indeksom "S".

Hamiltonian molekulskog kristala može se uzeti u dvočestičnoj aproksimaciji:

$$\hat{H} = \sum_{\vec{n}} \hat{H}_{\vec{n}} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}\vec{m}} V_{\vec{n}\vec{m}} \quad (3.1)$$

gde je $\hat{H}_{\vec{n}}$ hamiltonian izolovanog molekula, $V_{\vec{n}\vec{m}}$ interakcija izmedju molekula na čvorovima \vec{n} i \vec{m} . Analiza se obično svodi na ispitivanje ponašanja elektronskog podsistema, te hamiltonian izražavamo preko operatora $a_{\vec{n}f}^{\dagger}$ i $a_{\vec{n}f}$ koji, respektivno, kreiraju odnosno anihiliraju elektron na čvoru n u kvantnom stanju f . Elektronski operatori zadovoljavaju fermionske komutacione relacije, uz dopunski uslov:

$$\sum_f a_{\vec{n}f}^{\dagger} a_{\vec{n}f} = 1 \quad (3.2)$$

koji označava da se za svaki čvor posmatra ponašanje isključivo jednog elektrona. Talasne funkcije elektrona susednih molekula se slabo prekrivaju, te ćemo hamiltonian

(3.1) izraziti preko operatora $a_{\vec{n}f}^{\dagger}$ i $a_{\vec{n}f}$ integracijom po zapremini molekula:

$$\hat{H} = \sum_{\vec{n}f} E_f a_{\vec{n}f}^{\dagger} a_{\vec{n}f} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\vec{n}\vec{m} \\ f'f''f'''}} V_{\vec{n}\vec{m}} (f'f''f''') a_{\vec{n}f}^{\dagger} a_{\vec{m}f'}^{\dagger} a_{\vec{m}f''} a_{\vec{n}f'''} \quad (3.3)$$

Energije E_f su reda veličine nekoliko elektron volti, a predstavljaju elektronske energije. Matrični elementi $V_{\vec{n}\vec{m}} (f'f''f''')$ operatora dipol-dipolne interakcije uzeti su po svojstvenim funkcijama hamiltonijana izolovanog molekula:

$\hat{H}_{\vec{n}} \Psi_f(\vec{u}_{\vec{n}}) = E_f \Psi_f(\vec{u}_{\vec{n}})$ Koeficijenti imaju sledeći oblik:

$$V_{\vec{n}\vec{m}}(ff'f''f''') = \int d^3 \vec{u}_{\vec{m}} \Psi_f(\vec{u}_{\vec{n}}) \Psi_{f'}(\vec{u}_{\vec{m}}) \hat{D}(\vec{n}-\vec{m}) \Psi_{f''}(\vec{u}_{\vec{m}}) \Psi_{f'''}(\vec{u}_{\vec{n}}) \quad (3.4)$$

$$\hat{D}(\vec{n}-\vec{m}) = \frac{e^2}{|\vec{n}-\vec{m}|^3} \left\{ \vec{u}_{\vec{n}} \cdot \vec{u}_{\vec{m}} - \frac{3[\vec{u}_{\vec{n}}(\vec{n}-\vec{m})][\vec{u}_{\vec{m}}(\vec{n}-\vec{m})]}{|\vec{n}-\vec{m}|^2} \right\}; V_{\vec{n}\vec{m}} = V_{\vec{m}\vec{n}}; V_0 = 0$$

a po redu veličine dostižu najviše 0,1 elektron-volt. Sa \vec{u} je označen skup unutrašnjih koordinata molekula, a domen integracije po \vec{x} je reda veličine zapremine molekula zbog brzog opadanja funkcije $\Psi_f(\vec{u}_{\vec{n}})$. Indeksi f,f',f''f''' uzimaju samo dve vrednosti i to "0" i "S". Tako da se dopunski uslov (3.2) svodi na:

$$a_{n0}^+ a_{n0} + a_{ns}^+ a_{ns} = 1 \quad (3.5)$$

Kvant pobudjenja, energije $E_s - E_o$, je posledica prelaska elektrona iz osnovnog "0" u pobudjeno stanje "S". Operatori kreacije i anihilacije ovih kvanata, predstavljeni preko elektronskih operatora izgledaju ovako:

$$P_{ns}^+ = a_{ns}^+ a_{n0}; P_{ns}^- = a_{n0}^+ a_{ns} \quad (3.6)$$

U opštem slučaju, u dva kvantna stanja "0" i "S", može se smestiti dva elektrona, tj. za svaki čvor ukupni prostor elektronskih stanja glasi:

$$|1_0 0_S\rangle; |1_0 1_S\rangle; |1_1 0_S\rangle; |1_0 1_S\rangle \quad (3.7)$$

Uz uslov (3.5) iz ovog prostora se izdvaja sledeći podprostor:

$$|1_0 0_S\rangle; |0_0 1_S\rangle \quad (3.8)$$

jer samo u njemu važi $a_o^+ a_o + a_s^+ a_s = 1$.

U traženju komutacionih relacija za P^+ i P uzimamo samo podprostor, jer dejstvo operatora P^+ i P na ostatak ukupnog prostora, tj. stanja $|1_0 0_S\rangle$ i $|1_0 1_S\rangle$ daje rezultat nulu. Na osnovu ovoga rečenog imamo sledeće relacije:

$$\hat{P}_{\vec{n}S}^+ \hat{P}_{\vec{n}S} = a_{\vec{n}S}^+ a_{\vec{n}0} a_{\vec{n}0}^+ a_{\vec{n}S} = a_{\vec{n}S}^+ a_{\vec{n}S} - a_{\vec{n}S}^+ a_{\vec{n}0}^+ a_{\vec{n}0} a_{\vec{n}S} = a_{\vec{n}S}^+ a_{\vec{n}S}$$

$$\hat{P}_{\vec{n}S} \hat{P}_{\vec{n}S} = a_{\vec{n}0}^+ a_{\vec{n}S} a_{\vec{n}S}^+ a_{\vec{n}0} = a_{\vec{n}0}^+ a_{\vec{n}0} - a_{\vec{n}0}^+ a_{\vec{n}S} a_{\vec{n}S} a_{\vec{n}0} = a_{\vec{n}0}^+ a_{\vec{n}0} \quad (3.9)$$

$$\hat{P}_{\vec{n}S} \hat{P}_{\vec{n}S}^+ + \hat{P}_{\vec{n}S}^+ \hat{P}_{\vec{n}S} = a_{\vec{n}0}^+ a_{\vec{n}0} + a_{\vec{n}S}^+ a_{\vec{n}S} = 1$$

Na osnovu komutacionih relacija za Fermi-operatore, zaključujemo i sledeće:

$$\hat{P}_{\vec{n}S}^{+2} = a_{\vec{n}S}^+ a_{\vec{n}0} a_{\vec{n}0}^+ a_{\vec{n}S} = -a_{\vec{n}S}^{+2} a_{\vec{n}0}^2 = 0; \hat{P}_{\vec{n}S}^2 = a_{\vec{n}0}^+ a_{\vec{n}S} a_{\vec{n}S}^+ a_{\vec{n}0} = -a_{\vec{n}0}^{+2} a_{\vec{n}S}^2 = 0$$

$$\begin{aligned} \hat{P}_{\vec{n}S} \hat{P}_{\vec{m}S}^+ - \hat{P}_{\vec{m}S}^+ \hat{P}_{\vec{n}S} &= a_{\vec{n}0}^+ a_{\vec{n}S} a_{\vec{m}S}^+ a_{\vec{m}0} - a_{\vec{m}S}^+ a_{\vec{m}0} a_{\vec{n}0}^+ a_{\vec{n}S} = \\ &= a_{\vec{n}0}^+ a_{\vec{n}S} a_{\vec{m}S}^+ a_{\vec{m}0} - a_{\vec{n}0}^+ a_{\vec{n}S} a_{\vec{m}S}^+ a_{\vec{m}0} = 0 \end{aligned} \quad (3.10)$$

znači, operatori P^+ i P jesu Pauli-operatori

$$\begin{aligned} [\hat{P}_{\vec{n}}, \hat{P}_{\vec{m}}^+] &= (1 - 2 \hat{P}_{\vec{n}}^+ \hat{P}_{\vec{n}}) \delta_{\vec{n}\vec{m}}; \quad [\hat{P}_{\vec{n}}, \hat{P}_{\vec{m}}] = [\hat{P}_{\vec{n}}^+, \hat{P}_{\vec{m}}^+] = 0 \\ \hat{P}_{\vec{n}}^2 &= \hat{P}_{\vec{n}}^{+2} = 0; \quad (\hat{P}_{\vec{n}}^+ \hat{P}_{\vec{n}}) = (a_{\vec{n}S}^+ a_{\vec{n}S}) = 0 \text{ i } 1 \end{aligned} \quad (3.11)$$

Indeks "S" je ispušten kao nebitan za dalju analizu, dok mala zagrada označava svojstvene vrednosti operatora.

Hamiltonijan elektronskog podsistema u molekularnom kristalu (3.3) može se izraziti preko Pauli-operatora razvijanjem sume po indeksima f i korišćenjem formula (3.6) i (3.9) :

$$\begin{aligned} \hat{H} &= H_0 + \sum_{\vec{n}} \Delta \hat{P}_{\vec{n}}^+ \hat{P}_{\vec{n}} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}\vec{m}} X_{\vec{n}\vec{m}} \hat{P}_{\vec{n}}^+ \hat{P}_{\vec{m}} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}\vec{m}} Y_{\vec{n}\vec{m}} \hat{P}_{\vec{n}}^+ \hat{P}_{\vec{n}} \hat{P}_{\vec{m}}^+ \hat{P}_{\vec{m}} + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}\vec{m}} (F_{\vec{n}\vec{m}}^* \hat{P}_{\vec{n}}^+ \hat{P}_{\vec{m}}^+ + F_{\vec{n}\vec{m}} \hat{P}_{\vec{m}} \hat{P}_{\vec{n}}) \end{aligned}$$

$$H_0 = NE_0 + \frac{1}{2} \phi_0(0000); \quad \Delta = E_S - E_0 + \frac{1}{2} \phi_0(SOOS) + \frac{1}{2} \phi_0(OSSO) - \phi_0(0000)$$

$$X_{\vec{n}\vec{m}} = V_{\vec{n}\vec{m}}(SOSO) + V_{\vec{n}\vec{m}}(OSOS); \quad F_{\vec{n}\vec{m}} = V_{\vec{n}\vec{m}}(OOSS); \quad F_{\vec{n}\vec{m}}^* = V_{\vec{n}\vec{m}}(SSOO)$$

$$Y_{\vec{n}\vec{m}} = V_{\vec{n}\vec{m}}(SSSS) + V_{\vec{n}\vec{m}}(0000) - V_{\vec{n}\vec{m}}(SOOS) - V_{\vec{n}\vec{m}}(OSOO);$$

$$\phi_0(abcd) = \sum_{\vec{f}} V_{\vec{f}}(abcd)$$

Ovaj izraz je dobijen pod pretpostavkom da kristal ima centar inverzije i da se ovaj poklapa sa centrom inverzije svakog od molekula. Zbog postojanja centra inverzije, hamiltonijan ne sme da menja vrednost pri prelazu $\vec{u} \rightarrow -\vec{u}$, te su stoga koeficijenti $V(f f' f'' O) = V(f000) = 0$.

U daljoj analizi biće izostavljen četvrti član u hamiltoniju (3.12), jer njegov doprinos energijama eksitona je za faktor $\frac{V}{\Delta} \sim \frac{0,1}{10} \sim 0,01$ manji od doprinosa ostalih delova hamiltonijana. Zato ćemo koristiti sledeći hamiltonjan:

$$\hat{H} = H_0 + \sum_{\vec{n}} \Delta P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{n}} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}, \vec{m}} X_{\vec{n}, \vec{m}} P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{m}} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}, \vec{m}} Y_{\vec{n}, \vec{m}} P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{n}} P_{\vec{m}}^+ P_{\vec{m}} \quad (3.13)$$

4. EKSITON-EKSITON INTERAKCIJA

Osobine eksitonskog sistema biće ispitane pomoću Grinove funkcije:

$$\Gamma_{\alpha\beta}(t) = \langle\langle P_{\alpha}(t) | P_{\beta}^{+}(0) \rangle\rangle \quad (4.1)$$

Krajnji cilj analize rešenja za funkciju Γ jeste ispitivanje mogućnosti nastanka novih tipova pobudjenja u sistemu. Ova nova pobudjenja, mogu se pojaviti usled uzajamne interakcije eksitonu. Kako su eksitonske energije reda $5eV$, a eksitonske koncentracije proporcionalne veličini $e^{-E_{exc}/\theta}$, koja ni pri najvišim temperaturama ne premašuje vrednost 10^{-3} , račun za funkciju Γ biće izведен u linearnoj aproksimaciji po eksitonskim koncentracijama.

Na osnovu opšte teorije Grinovih funkcija, komutacionih relacija (3.11) i hamiltonijana (3.13), za Grinovu funkciju Γ , dobija se sledeće:

$$i \frac{d}{dt} \Gamma_{\alpha\beta}(t) = \lambda \delta(t) \delta_{\alpha\beta} (1 - 2 \langle P_{\alpha}^{+} P_{\alpha} \rangle) + \Delta \Gamma_{\alpha\beta}(t) + \frac{1}{2} \sum_{\vec{m}} X_{\vec{\alpha}\vec{m}} \Gamma_{\vec{m}\beta}(t) - \\ - \sum_{\vec{m}} X_{\vec{\alpha}\vec{m}} \langle\langle P_{\alpha}^{+}(t) P_{\alpha}(t) P_{\vec{m}}(t) | P_{\beta}^{+}(0) \rangle\rangle + \sum_{\vec{m}} Y_{\vec{\alpha}\vec{m}} \langle\langle P_{\vec{m}}^{+}(t) P_{\vec{m}}(t) P_{\alpha}(t) | P_{\beta}^{+}(0) \rangle\rangle \quad (4.2)$$

Paulionske Grinove funkcije iz ove jednačine mogu se izraziti preko bozonskih Grinovih funkcija na osnovu aproksimativnih izraza:

$$P \approx \beta - \beta^* \beta \beta; \quad P^+ \approx \beta^+ - \beta^* \beta^* \beta; \quad P^+ P = \beta^+ \beta - \beta^* \beta^* \beta \beta \quad (4.3)$$

koji slede iz egzaktne bozonske reprezentacije za Pauli operatore:

$$P = \left[\sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(-2)^{\nu}}{(1+\nu)!} \beta^{+\nu} \beta^{\nu} \right]^{1/2} \beta; \quad P^+ = \beta^+ \left[\sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(-2)^{\nu}}{(1+\nu)!} \beta^{+\nu} \beta^{\nu} \right]^{1/2} \quad (4.4)$$

$$P^+ P = \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(-2)^{\nu}}{(1+\nu)!} \beta^{+\nu+1} \beta^{\nu+1}$$

Aproksimacija (4.3) je dovoljna, ukoliko se račun vrši sa tačnošću do prvog stepena eksitonske koncentracije. Za popravke veće tačnosti, potrebno je uzeti veći broj članova bozonskih redova (4.4). U toku rada, koristiće se Víkova teorema. Operatori će se sparivati po istim i po različitim vremenima. Nakon zamene (4.3) u (4.1) i dekuplovanja:

$$\begin{aligned} \langle\langle B_{\vec{\alpha}}^+(t) B_{\vec{\alpha}}(t) B_{\vec{\alpha}}(t) / B_{\vec{\beta}}^+(0) \rangle\rangle &= (1-2N_0) G_{\vec{\alpha}\vec{\beta}}(t) \\ \langle\langle B_{\vec{\alpha}}(t) / B_{\vec{\beta}}^+(0) B_{\vec{\beta}}^+(0) B_{\vec{\beta}}(0) \rangle\rangle &= (1-2N_0) G_{\vec{\alpha}\vec{\beta}}(t) \\ \langle\langle B_{\vec{\alpha}}^+(t) B_{\vec{\alpha}}(t) B_{\vec{\alpha}}(t) / B_{\vec{\beta}}^+(0) B_{\vec{\beta}}^+(0) B_{\vec{\beta}}(0) \rangle\rangle &= 2R_{\vec{\alpha}\vec{\beta}}(t) G_{\vec{\alpha}\vec{\beta}}^2(t) \end{aligned} \quad (4.5)$$

$$G_{\vec{\alpha}\vec{\beta}}(t) = \langle\langle B_{\vec{\alpha}}(t) / B_{\vec{\beta}}^+(0) \rangle\rangle; R_{\vec{\alpha}\vec{\beta}}(t) = \langle\langle B_{\vec{\alpha}}^+(t) B_{\vec{\beta}}(0) \rangle\rangle$$

$$N_0 = \langle B_{\vec{\alpha}}^+(t) B_{\vec{\alpha}}(t) \rangle_0 = \langle B_{\vec{\beta}}^+(0) B_{\vec{\beta}}(0) \rangle_0 = N^{-1} \sum_k (e^{\frac{E_0(k)}{\theta}} - 1)^{-1}$$

gde $E_0(k)$ označava energiju eksitona u nultoj aproksimaciji, koja će biti kasnije odredjena, dobijamo:

$$G_{\vec{\alpha}\vec{\beta}}(t) = (1-4N_0) G_{\vec{\alpha}\vec{\beta}}(t) + 2R_{\vec{\alpha}\vec{\beta}}(t) G_{\vec{\alpha}\vec{\beta}}^2(t) + O(N_0)^2 \quad (4.6)$$

Analogno ovome, Pauli operatore u višim paulionskim funkcijama Grina iz (4.2) treba na levoj strani zamenuti Boze operatorima, dok na desnoj strani operatore treba izraziti u aproksimaciji (4.3). Nakon ovoga ima se:

$$\begin{aligned} \langle\langle P_{\vec{\alpha}}^+(t) P_{\vec{\alpha}}(t) P_{\vec{m}}(t) / P_{\vec{\beta}}^+(0) \rangle\rangle &= \langle\langle B_{\vec{\alpha}}^+(t) B_{\vec{\alpha}}(t) B_{\vec{m}}(t) / B_{\vec{\beta}}^+(0) \rangle\rangle - \\ &- \langle\langle B_{\vec{\alpha}}^+(t) B_{\vec{\alpha}}(t) B_{\vec{m}}(t) / B_{\vec{\beta}}^+(0) B_{\vec{\beta}}^+(0) B_{\vec{\beta}}(0) \rangle\rangle = \\ &= N_0 G_{\vec{m}\vec{\beta}}(t) + N_{\vec{m}\vec{\alpha}} G_{\vec{\alpha}\vec{\beta}}(t) - 2R_{\vec{\alpha}\vec{\beta}}(t) G_{\vec{m}\vec{\beta}}(t) G_{\vec{\alpha}\vec{\beta}}(t) + O(N_0^2) \end{aligned} \quad (4.7)$$

$$\langle\langle P_{\vec{m}}^+(t) P_{\vec{m}}(t) P_{\vec{\alpha}}(t) / P_{\vec{\beta}}^+(0) \rangle\rangle = \langle\langle B_{\vec{m}}^+(t) B_{\vec{m}}(t) B_{\vec{\alpha}}(t) / B_{\vec{\beta}}^+(0) \rangle\rangle -$$

$$\begin{aligned} &- \langle\langle B_{\vec{m}}^+(t) B_{\vec{m}}(t) B_{\vec{\alpha}}(t) / B_{\vec{\beta}}^+(0) B_{\vec{\beta}}^+(0) B_{\vec{\beta}}(0) \rangle\rangle = \\ &= N_0 G_{\vec{\alpha}\vec{\beta}}(t) + N_{\vec{\alpha}\vec{m}} G_{\vec{m}\vec{\beta}}(t) - 2R_{\vec{m}\vec{\beta}}(t) G_{\vec{\alpha}\vec{\beta}}(t) G_{\vec{m}\vec{\beta}}(t) + O(N_0^2) \end{aligned}$$

$$N_{\vec{\alpha}\vec{\beta}} = N^{-1} \sum_k (e^{\frac{E_0(k)}{\theta}} - 1)^{-1} e^{ik(\vec{\alpha}-\vec{\beta})}$$

Ostaci, koji su proporcionalni kvadratu eksitonske koncentracije N_0 , nastaju sparivanjem operatora koji deluju u istim trenucima vremena u Grinovim funkcijama tipa:
 $\langle B^+ BB | B^+ B^+ B \rangle$. Nakon zamene (4.7) i (4.6) u (4.2), dobijamo jednačinu za bozonsku Grinovu funkciju $G_{\vec{a}\vec{B}}(t)$:

$$\begin{aligned} i \frac{d}{dt} [(1-4N_0) G_{\vec{a}\vec{B}}(t) + 2R_{\vec{a}\vec{B}}(t) G_{\vec{a}\vec{B}}^2(t)] &= i\delta(t)\delta_{\vec{a}\vec{B}}(1-2\langle P_{\vec{a}}^+ P_{\vec{a}} \rangle) + \\ \Delta [(1-4N_0) G_{\vec{a}\vec{B}}(t) + 2R_{\vec{a}\vec{B}}(t) G_{\vec{a}\vec{B}}^2(t)] + \frac{1}{2} \sum_{\vec{m}} X_{\vec{a}\vec{m}} &[(1-4N_0) G_{\vec{m}\vec{a}}(t) + 2R_{\vec{m}\vec{a}}(t) G_{\vec{m}\vec{a}}^2(t)] - \\ - \sum_{\vec{m}} [X_{\vec{a}\vec{m}} N_0 G_{\vec{m}\vec{B}}(t) + X_{\vec{a}\vec{m}} N_{\vec{m}\vec{a}} G_{\vec{a}\vec{B}}(t) - Y_{\vec{a}\vec{m}} N_0 G_{\vec{a}\vec{B}}(t) - Y_{\vec{a}\vec{m}} N_{\vec{m}\vec{a}} G_{\vec{a}\vec{B}}(t)] + \\ + \sum_{\vec{m}} 2[X_{\vec{a}\vec{m}} R_{\vec{a}\vec{B}}(t) - Y_{\vec{a}\vec{m}} R_{\vec{a}\vec{B}}(t)] G_{\vec{a}\vec{B}}(t) G_{\vec{m}\vec{B}}(t) \end{aligned} \quad (4.8)$$

Ako u jednačini izvršimo Furije transformaciju tipa:

$$f_{\vec{a}\vec{B}}(t) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \int_{-\infty}^{+\infty} dE f_{\vec{k}}(E) e^{i\vec{k}(\vec{a}-\vec{B}) - iEt} ; \quad \delta(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dE e^{-iEt}$$

$$\varphi_{\vec{a}\vec{B}} = N^{-1} \sum_{\vec{k}} \varphi_{\vec{k}} e^{i\vec{k}(\vec{a}-\vec{B})} ; \quad \delta_{\vec{a}\vec{B}} = N^{-1} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}(\vec{a}-\vec{B})}$$

i iskoristimo izraz $R_{\vec{k}}(E) = G_{\vec{k}}(-E)$, koji se lako dokazuje sa hamiltonijanom tipa $\hat{H} = \lambda B^+ B$, kada je:

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

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

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

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

$$G_{\vec{k}}(E) = \frac{i}{2\pi} \frac{1+2N_0}{E-E_1(\vec{k})} \frac{1}{1-W_{\vec{k}}(E)} \quad (4.10)$$

$$\text{gde je } E_1(\vec{k}) = E_0(\vec{k}) + M(\vec{k}) ; \quad E_0(\vec{k}) = \Delta + \frac{1}{2} X_{\vec{k}}$$

$$M(\vec{k}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} (Y_0 + Y_{\vec{k}-\vec{q}} - X_{\vec{k}} - X_{\vec{q}}) \langle B_{\vec{q}}^+ B_{\vec{q}} \rangle_0 ;$$

$$\langle B_{\vec{q}}^+ B_{\vec{q}} \rangle_0 = (e^{\frac{E_0(\vec{k})}{\theta} - 1})^{-1}$$

$$W_{\vec{k}}(E) = \frac{4\pi i}{N^2} \sum_{\vec{q}_1, \vec{q}_2} \int_{-\infty}^{+\infty} dE_1 dE_2 [E - E_0(\vec{k}) - X_{\vec{k}-\vec{q}_1+\vec{q}_2} + Y_{\vec{q}_1-\vec{q}_2}] G_{\vec{q}_1}(E_1) G_{\vec{q}_2}(E_2) G_{\vec{q}_3}(E_3)$$

$$E_3 = E - E_1 + E_2 ; \quad \vec{q}_3 = \vec{k} - \vec{q}_1 + \vec{q}_2 \quad (4.11)$$



Pri dobijanju izraza (4.10) odbačeni su svi članovi proporcionalni sa N^2 i $N G^3$, takođe je srednja vrednost $\langle P^+P \rangle$ zamenjena sa N i izvršena je aproksimacija teorije perturbacije $1+W \approx (1-W)^{-1}$.

U nultoj aproksimaciji, iz (4.10) treba odbaciti sve članove koji su proporcionalni eksitonskoj koncentraciji N i uzeti $W=0$. Tako dobijamo Grinovu funkciju nulte aproksimacije:

$$G_{\vec{k}'}^0(E) = \frac{i}{2\pi} \frac{1}{E - E_0(\vec{k}')} \quad (4.12)$$

Pol Grinove funkcije u E -ravni predstavlja energiju eksitona u harmonijskoj aproksimaciji

$$E_0(\vec{k}') = \Delta + \frac{1}{2} X_{\vec{k}'} ; \quad X_{\vec{k}'} = \sum_{\vec{r}} X_{\vec{r}} e^{-i\vec{k}'\vec{r}} \quad (4.13)$$

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

$$E_0(\vec{k}') = \tilde{\Delta} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} ; \quad m^* = \frac{\hbar^2}{X_0 a^2} ; \quad \tilde{\Delta} = \Delta + 3X_0 \quad (4.14)$$

α , predstavlja konstantu rešetke, X_0 matrični elemenat rezonantne interakcije uzet izmedju najbližih suseda. $\tilde{\Delta}$ jeste prag energije, to jest energija pobudjenja izolovanog molekula i popravka kao posledica disperzije pobudjenja. Popravka ima oblik kinetičke energije čestice, ali je realna masa m zamenjena efektivnom masom m^* . U slučaju privlačne rezonantne interakcije, za $C < 0$, efektivna masa m^* eksitona je pozitivna i tada govorimo o pozitivnoj disperziji. U drugom slučaju, odbojne rezonantne interakcije, za $C > 0$ efektivna masa m^* eksitona je negativna i tada govorimo o negativnoj disperziji.

Na osnovu izraza (4.12), i opštег pravila za izračunavanje srednjih vrednosti:

$$\begin{aligned} \langle \hat{B}(x') \hat{A}(x) \rangle_o &= \int dk \frac{C(k) e^{ik(x-x')}}{e^{\frac{\hbar\omega(k)}{\theta}} - 1} \\ \langle \hat{A}(x) \hat{B}(x') \rangle_o &= \int dk \frac{C(k) e^{ik(x-x')}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega(k)}{\theta}}} \end{aligned} \quad (4.15)$$

gde je $\Omega(\vec{k})$ frekvencija, za koncentraciju eksitona dobija se:

$$\mathcal{N}_o = \langle B_{\vec{\alpha}}^+ B_{\vec{\alpha}} \rangle_o = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \left(e^{\frac{E_o(\vec{k})}{\Theta}} - 1 \right)^{-1} \quad (4.16)$$

Tako je $E_o(\vec{k})$ reda 5 elektron volti, eksitonske koncentracije su veoma male i pri najvišim temperaturama. Osim toga, velike eksitonske energije dolaze od energije pobudjivanja izolovanog molekula, tj. od veličine Δ . Disperziona popravka $\hbar^2 k^2 / 2m^* = X_o \alpha^2 k^2$ proporcionalna je veličini dipol-dipolne interakcije i manja je za dva reda veličine od Δ . Zbog toga disperzija u eksitonskom sistemu ne igra tako bitnu ulogu kao u sistemu spinskih talasa.

Da bi smo dobili Grinovu funkciju prve aproksimacije u formuli (4.10) treba uzeti $W=0$ i zadržati sve delove proporcionalne eksitonskoj koncentraciji \mathcal{N}_o . Tako da se dobije:

$$G_{\vec{k}}^{(1)}(E) = \frac{i}{2\pi} \frac{1+2\mathcal{N}_o}{E-E_1(\vec{k})} \quad (4.17)$$

Pol Grinove funkcije u E -ravni:

$$E_1(\vec{k}) = E_o(\vec{k}) + M(\vec{k}); \quad M(\vec{k}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} \left(\tilde{Y} + Y_{\vec{k}-\vec{q}} - X_{\vec{k}} - X_{\vec{q}} \right) \langle B_{\vec{q}}^+ B_{\vec{q}} \rangle_o \quad (4.18)$$

predstavlja energiju eksitona u prvoj aproksimaciji. Popravka $M(\vec{k})$ je proporcionalna veličini $X_{\vec{k}}$ preko koje je uključena kinematička interakcija i veličini $Y_{\vec{k}}$, preko koje je uključena dinamička interakcija eksitona. Za srednju koncentraciju bozona u prvoj aproksimaciji dobijamo:

$$\mathcal{N}_1 = \langle B_{\vec{\alpha}}^+ B_{\vec{\alpha}} \rangle_{11} = \frac{1+2\mathcal{N}_o}{N} \sum_{\vec{k}} \left(e^{\frac{E_1(\vec{k})}{\Theta}} - 1 \right)^{-1} \quad (4.19)$$

dok se srednja paulionska koncentracija izražava ovako:

$$\begin{aligned} \langle P_{\vec{\alpha}}^+ P_{\vec{\alpha}} \rangle &= \langle B_{\vec{\alpha}}^+ B_{\vec{\alpha}} \rangle_{11} - \langle B_{\vec{\alpha}}^+ B_{\vec{\alpha}}^+ B_{\vec{\alpha}} B_{\vec{\alpha}} \rangle_{10} = \langle B_{\vec{\alpha}}^+ B_{\vec{\alpha}} \rangle_{11} - 2 \langle B_{\vec{\alpha}}^+ B_{\vec{\alpha}} \rangle_{10}^2 = \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \left(e^{\frac{E_1(\vec{k})}{\Theta}} - 1 \right)^{-1} + 2\mathcal{N}_o \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \left(e^{\frac{E_1(\vec{k})}{\Theta}} - 1 \right)^{-1} - 2\mathcal{N}_o^2 \approx \\ &\approx \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \left(e^{\frac{E_1(\vec{k})}{\Theta}} - 1 \right)^{-1} + 2\mathcal{N}_o \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \left(e^{\frac{E_1(\vec{k})}{\Theta}} - 1 \right)^{-1} - 2\mathcal{N}_o^2 = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \left(e^{\frac{E_1(\vec{k})}{\Theta}} - 1 \right)^{-1} \end{aligned} \quad (4.20)$$

Takodje i ova popravka neznatno menja koncentraciju eksitona u nultoj aproksimaciji te i dalje govorimo o malim eksitonskim koncentracijama.

Analizirajući kompletan izraz (4.10) vidimo da Grinova funkcija $G_{\vec{k}'}(E)$ pored analiziranog pola $E=E_0(\vec{k}')$ može imati i dopunske polove u E - ravni ukoliko jednačina $W_{\vec{k}'}(E)=1$ (4.21)

ima bilo kakva rešenja po E . U slučaju da su rešenja realna i pozitivna, ili čak kompleksna sa pozitivnim realnim delom, tada možemo govoriti o energiji novih pobudjenja u molekulskom kristalu, kao posledica eksiton-eksiton interakcije.

Izraz za $W_{\vec{k}'}(E)$ dobijamo iz (4.10) iteracionim postupkom i to krećući od Grinove funkcije nulte aproksimacije $G_{\vec{k}'}^{(0)}(E)$.

Posle zamene

$$G_{\vec{k}'}^{(0)}(E) = \frac{i}{2\pi} \frac{1}{E-E_0(\vec{k}') + i\delta} = \frac{i}{2\pi} \frac{1}{E-E_0(\vec{k}')} + \frac{1}{2} \delta [E-E_0(\vec{k}')] \quad (4.22)$$

i integracije po energijama, za $W_{\vec{k}'}(E)$ dobija se:

$$W_{\vec{k}'}(E) = -\frac{1}{2N^2} \sum_{\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2} [f(E, \vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2) - i\pi \Psi(E, \vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2)] \quad (4.23)$$

$$f(E, \vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2) = \frac{E - E_0(\vec{k}') - X_{\vec{k}-\vec{q}_1+\vec{q}_2} + Y_{\vec{q}_1-\vec{q}_2}}{E - E_0(\vec{q}_1) + E_0(\vec{q}_2) - E_0(\vec{k}-\vec{q}_1+\vec{q}_2)}$$

$$\Psi(E, \vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2) = [E - E_0(\vec{k}') - X_{\vec{k}-\vec{q}_1+\vec{q}_2} + Y_{\vec{q}_1-\vec{q}_2}] \delta [E - E_0(\vec{q}_1) + E_0(\vec{q}_2) - E_0(\vec{k}-\vec{q}_1+\vec{q}_2)]$$

Da bi smo dobili kvalitetivan zaključak o zavisnosti W od energije E , tj. $W=W(E)$, izvršićemo sledeću aproksimaciju

$$X_{\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2} \approx \bar{X} = \left[\frac{1}{N} \sum_{\vec{k}'} X_{\vec{k}'}^2 \right]^{1/2}; \quad Y_{\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2} \approx \bar{Y} = \left[\frac{1}{N} \sum_{\vec{k}'} Y_{\vec{k}'}^2 \right]^{1/2} \quad (4.24)$$

koja se sastoji u zameni funkcija $X_{\vec{k}'}$ i $Y_{\vec{k}'}$ njihovim kvadratnim srednjim vrednostima po celom impulsnom prostoru. Za slučaj proste kubne rešetke, u aproksimaciji najbližih suseda imamo:

$$X_{\vec{k}} = 2X_0 \sum_{\omega} \cos \alpha_{k\omega}; \quad Y_{\vec{k}} = 2Y_0 \sum_{\omega} \cos \alpha_{k\omega}; \quad \omega \in (0, \pi) \quad (4.25)$$

$$\bar{X} = X_0 \sqrt{G} \quad \bar{Y} = Y_0 \sqrt{G}$$

U ovoj gruboj aproksimaciji, otpada sumiranje po impulsima u izrazu (4.23), funkcija $W(E)$ lako se nalazi, te uslov (4.21) za određivanje dopunskih polova postaje:

$$\frac{E - \Delta - \frac{3}{2}\bar{X} + \bar{Y}}{E - \Delta - \frac{1}{2}\bar{X}} - i\pi(E - \Delta - \frac{3}{2}\bar{X} + \bar{Y})\delta(E - \Delta - \frac{1}{2}\bar{X}) = -2 \quad (4.26)$$

Ako iz razmatranja isključimo tačku $E = E_0(\vec{k}) = \Delta + \frac{1}{2}\bar{X}$, koja predstavlja eksitonsku energiju u aproksimaciji koja je upotrebljena, tada delta funkcija postaje ravna nuli i uslov (4.26) prelazi u

$$\frac{E - \Delta - \frac{3}{2}\bar{X} + \bar{Y}}{E - \Delta - \frac{1}{2}\bar{X}} = -2 \quad (4.27)$$

te za energiju imamo:

$$E_c = \Delta + \frac{1}{6}(5\bar{X} - 2\bar{Y}) = \Delta + \frac{5X_0 - 2Y_0}{\sqrt{G}} \quad (4.28)$$

U istoj aproksimaciji za harmonijsku energiju imamo:

$$\overline{E_0(\vec{k})} = \Delta + X_0(3/2)^{1/2} \quad (4.29)$$

te sledi da E_c predstavlja energiju nekih novih pobudjenja nastalih eksiton - eksiton interakcijom.

Dopunski nivoi energije, rodjeni iz uslova (4.21) koji se pojavio zbog prisustva funkcije $\langle \beta_t^+ \beta_t^- | \beta_0^+ \beta_0^- \rangle$ u proračunima za energije sistema. Te su funkcije kinematičkog porekla, te i ove dopunske nivoi energije nazivamo kinematički nivoi. Pereklo nivoa je sledeće: nastaju u tročestičnim eksitonskim procesima, gde se dva eksitona fuzionišu u jedan novi, nestabilni eksiton, koji se posle izvesnog vremena raspada na dva obična eksitona. Pri ovom raspadu, oslobadja se kvant energije i on predstavlja kinematičko pobudjenje sistema.

Kada Grinovu funkciju (4.10) izračunamo aproksimacijom korišćenoj pri nalaženju kinematičkih nivoa, dobijamo:

$$G(E) = \frac{i}{3\pi} \frac{1}{E - E_c} \quad (4.30)$$

Vidimo da funkcija nema pol za $E = \overline{E_o(k)}$ koji bi odgovarao običnim eksitonima, nego samo pol koji daje energiju kinematičkog nivoa. To znači da se eksitoni i kinematičke ekscitacije uzajamno isključuju. Međutim, ovo je samo gruba procena realne situacije i u slučaju tačnijeg proračuna dobijamo da i eksiton i kinematičke eksitacije mogu istovremeno egzistirati. Pri tome je vreme života kinematičkih eksitacija mnogo kraće od vremena života eksitona, te zaključujemo da su kinematičke eksitacije odgovorne za veliko širenje linije u optičkim spektrima kristala. Ovo širenje reda 500 cm^{-1} , nije se moglo objasniti kao posledica eksiton-fonon interakcije.

5. EKSITON - FONON INTERAKCIJA

Interakcija eksitona sa fononima izučava se već više od 5 decenija, ali ni do danas nisu postignuti rezultati koji bi zadovoljili eksperimentalne činjenice. Standardni hamiltonijan eksiton - fonon interakcije dobijao se tako, što su se matrični elementi dipol-dipolne interakcije u eksitonskom hamiltonijanu razvijali u red po pomerajima molekula iz ravnotežnog položaja. Ovako dobijen hamiltonijan u primeni na neke probleme kristalo optike nije mogao da objasni neke poznate eksperimentalne rezultate, kao što su naprimjer: veličina Urbahovog koeficijenta, abnormalno veliko širenje **apsorpcionih linijskih** i drugo.

Neuspesi sa ovim standardnim hamiltonijanom eksiton - fonon interakcije dolazili su usled toga što je u njemu konstanta eksiton-fonon interakcije bila isuviše mala.

Otuda se poslednjih godina tragalo za hamiltonijanom eksiton - fonon interakcije u kome bi konstanta interakcije bila veća bar za red veličine od one koju daje standardni hamiltonijan. Došlo se na ideju o lokalnoj deformaciji elektromagnetskog polja u kristalu, koja može da nastane usled vibracija rešetke. Kao posledica lokalne deformacije, u hamiltonijan eksiton-fonon interakcije se uključuje i energija pobudjivanja izolovanih molekula, koja je, kao što je napred rečeno za red ili dva reda veličine veća od energije dipol-dipolne interakcije. Sa ovakvim hamiltonijanom eksiton-fonon interakcije, u kome je konstanta interakcije skoro za dva reda veličine veća

nego u standardnom hamiltonijanu, uspešno je objašnjeno Urbahovo pravilo, a i teorijske vrednosti za širenje linija približile su se eksperimentalnim.

Ovde ćemo ukratko izložiti proceduru nalaženja hamiltonijana eksiton-fonon interakcije u koji su uključeni efekti lokalne deformacije elektromagnetskog polja. Razmatraćemo kristal sa prostom kubnom rešetkom i koristićemo dvonivosku šemu molekularnih pobudjenja. Efekti neodržanja eksitona se zanemaruju. Tada se, na apsolutnoj nuli, eksitonski hamiltonijan može napisati u obliku

$$\hat{H}_e = \Delta \sum_{\vec{n}} P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{n}} + \sum_{\vec{n}\vec{m}} X_{\vec{n}\vec{m}} P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{m}} + \sum_{\vec{n}\vec{m}} Y_{\vec{n}\vec{m}} P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{n}} P_{\vec{m}}^+ P_{\vec{m}} \quad (5.1)$$

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

Pri povišenju temperaturе molekuli počinju da osciluju i svaki čvor rešetke dobija priraštaj $\vec{u}_{\vec{n}}$, to jest:

$$\vec{n} \rightarrow \vec{n} + \vec{u}_{\vec{n}} ; \quad \vec{m} \rightarrow \vec{m} + \vec{u}_{\vec{m}} \quad (5.2)$$

Pretpostavljajući da su pomeraji mali, razvićemo u red po ovim pomerajima matrične elemente $X_{\vec{n}\vec{m}}$ i $Y_{\vec{n}\vec{m}}$, ali će mo takodje razviti u red i prvi član u hamiltonijanu (5.1) posle sledeće transformacije

$$\hat{H}_D = \Delta \sum_{\vec{n}} P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{n}} = \sum_{\vec{n}\vec{m}} \Delta \delta_{\vec{n}\vec{m}} P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{m}} \rightarrow \sum_{\vec{n}\vec{m}} \Delta \delta_{\vec{n} + \vec{u}_{\vec{n}}, \vec{m} + \vec{u}_{\vec{m}}} P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{m}} \quad (5.3)$$

Pošto je

$$\begin{aligned} \delta_{\vec{n}\vec{m}} &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}(\vec{n}-\vec{m})} ; \quad \delta_{\vec{n} + \vec{u}_{\vec{n}}, \vec{m} + \vec{u}_{\vec{m}}} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}(\vec{n} + \vec{u}_{\vec{n}} - \vec{m} - \vec{u}_{\vec{m}})} \\ X_{\vec{n} + \vec{u}_{\vec{n}}, \vec{m} + \vec{u}_{\vec{m}}} &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} X_{\vec{k}} e^{i\vec{k}(\vec{n} + \vec{u}_{\vec{n}} - \vec{m} - \vec{u}_{\vec{m}})} \\ Y_{\vec{n} + \vec{u}_{\vec{n}}, \vec{m} + \vec{u}_{\vec{m}}} &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} Y_{\vec{k}} e^{i\vec{k}(\vec{n} + \vec{u}_{\vec{n}} - \vec{m} - \vec{u}_{\vec{m}})} \end{aligned} \quad (5.4)$$

eksponenti se mogu razviti u red sa tačnošću do prvog stepena fononskih pomeraja $\vec{u}_{\vec{n}}$ i $\vec{u}_{\vec{m}}$. Kada se ovo uradi i rezultat zameni u hamiltonijan (5.1), onda se dobija polazni hamiltonijan i dodatak koji predstavlja hamiltonijan eksiton-fonon interakcije.

Ako se ograničimo na interakciju eksitona i longitudinalnih fonona, onda možemo pisati

$$\hat{U}_{\vec{n}} = \sum_{\vec{k}} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_{\vec{k}}}} \hat{l}_{\vec{k}} (C_{\vec{k}} + C_{-\vec{k}}^+) e^{i\vec{k}\cdot\vec{n}} \quad (5.5)$$

i hamiltonijan eksiton-fonon interakcije dobija oblik

$$\begin{aligned} \hat{H}_{ep} &= \sum_{\vec{n}\vec{m}} \hat{\Lambda}_{\vec{n}\vec{m}} P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{m}} + \sum_{\vec{n}\vec{m}} \hat{\Phi}_{\vec{n}\vec{m}} P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{n}} P_{\vec{m}}^+ P_{\vec{m}} \\ \hat{\Lambda}_{\vec{n}\vec{m}} &= i\mathcal{N}^{-3/2} \sum_{\vec{k}\vec{q}} \left(\frac{\hbar}{2M\omega_{\vec{q}}}\right)^{1/2} \vec{k} \vec{l}_{\vec{q}} W_{\vec{k}} (C_{\vec{q}} + C_{-\vec{q}}^+) e^{i\vec{k}(\vec{n}-\vec{m})} (e^{i\vec{q}\cdot\vec{n}} - e^{i\vec{q}\cdot\vec{m}}) \\ \hat{\Phi}_{\vec{n}\vec{m}} &= i\mathcal{N}^{-3/2} \sum_{\vec{k}\vec{q}} \left(\frac{\hbar}{2M\omega_{\vec{q}}}\right)^{1/2} \vec{k} \vec{l}_{\vec{q}} Y_{\vec{k}} (C_{\vec{q}} + C_{-\vec{q}}^+) e^{i\vec{k}(\vec{n}-\vec{m})} (e^{i\vec{q}\cdot\vec{n}} - e^{i\vec{q}\cdot\vec{m}}) \\ \hat{\Lambda}_{\vec{m}\vec{n}} &= \hat{\Lambda}_{\vec{n}\vec{m}} ; \quad \hat{\Lambda}_{\vec{n}\vec{n}} = 0 ; \quad \hat{\Phi}_{\vec{m}\vec{n}} = \hat{\Phi}_{\vec{n}\vec{m}} ; \quad \hat{\Phi}_{\vec{n}\vec{n}} = 0 \end{aligned} \quad (5.6)$$

$$\hat{\Lambda}_{\vec{m}\vec{n}}^+ = \hat{\Lambda}_{\vec{n}\vec{m}} ; \quad \hat{\Phi}_{\vec{m}\vec{n}}^+ = \hat{\Phi}_{\vec{n}\vec{m}} ; \quad \omega_{\vec{q}} = VQ$$

$$W_{\vec{k}} = \Delta + X_{\vec{k}} ; \quad X_{\vec{k}} = \sum_{\vec{l}} X_{\vec{l}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{l}} ; \quad Y_{\vec{k}} = \sum_{\vec{l}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{l}} ; \quad \vec{l} = \vec{n} - \vec{m}$$

U navedenim formulama \mathcal{N} je broj molekula u kristalu, M je masa molekula, $\vec{l}_{\vec{k}}$ je polarizacioni vektor longitudinalnih fonona, i $\omega_{\vec{k}} = VQ$, $|k| = k$ je frekvenca fonona.

Veličina V predstavlja brzinu longitudinalnih zvučnih talasa a operatori C^+ i C kreiraju odnosno anihiliraju fonone.

Ukupni hamiltonijan sistema koji sadrži eksitone fonone i energiju njihove interakcije, može se napisati u obliku

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_p + \hat{H}_{ep} \quad (5.7)$$

gde je \hat{H}_e dato formulom (5.1), \hat{H}_{ep} formulom (5.6), dok \hat{H}_p predstavlja fononski hamiltonijan koji ima oblik

$$\hat{H}_p = \sum_{\vec{k}} \hbar \omega_{\vec{k}} C_{\vec{k}}^+ C_{\vec{k}} \quad (5.8)$$

Dobijeni hamiltonijan (5.7) iskoristićemo za analizu dielektričnih osobina molekularnog kristala. Konkretno, biće ispitani koeficijenti apsorpcije i indeks prelamanja.

6. GRINOVA FUNKCIJA SISTEMA

Osobine eksitonskog sistema sa hamiltonijanom (5.7) ispitivaćemo pomoću Grinove funkcije:

$$\Gamma_{\vec{n}-\vec{m}}(t) = \langle P_{\vec{n}}(t) | P_{\vec{m}}^+(0) \rangle \quad (6.1)$$

odnosno njenog Furije-liku:

$$\Gamma_{\vec{k}}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \sum_{\vec{k}} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \Gamma_{\vec{k}}(t) e^{-ik\vec{k} \cdot \vec{r} + i\omega t}; \vec{k} = \vec{n} - \vec{m} \quad (6.2)$$

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

$$i\hbar \frac{d}{dt} \Gamma_{\vec{n}-\vec{m}}(t) = i\hbar \delta(t) \delta_{\vec{n}\vec{m}} (1 - 2 \langle P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{n}} \rangle) + \langle [P_{\vec{n}}, \hat{H}]_t | P_{\vec{m}}^+(0) \rangle \quad (6.3)$$

Grinova funkcija na desnoj strani jednačine (6.3) sadrži polaznu funkciju Γ i sledeće više Grinove funkcije:

$$\begin{aligned} & \langle P_{\vec{\alpha}}^+(t) P_{\vec{\beta}}(t) P_{\vec{\gamma}}(t) | P_{\vec{\alpha}}^+(0) \rangle; \langle P_{\vec{\alpha}}(t) C_{\vec{\beta}}(t) | P_{\vec{\beta}}^+(0) \rangle; \langle P_{\vec{\alpha}}(t) C_{-\vec{\beta}}^+(t) | P_{\vec{\beta}}^+(0) \rangle \\ & \langle P_{\vec{\alpha}}^+(t) P_{\vec{\alpha}}(t) P_{\vec{\beta}}(t) C_{\vec{\beta}}(t) | P_{\vec{\beta}}^+(0) \rangle; \langle P_{\vec{\alpha}}^+(t) P_{\vec{\alpha}}(t) P_{\vec{\beta}}(t) C_{-\vec{\beta}}^+(t) | P_{\vec{\beta}}^+(0) \rangle \end{aligned} \quad (6.4)$$

Gde su $\vec{\alpha}, \vec{\beta}, \vec{\gamma}$ i $\vec{\alpha}'$ indeksi čvorova, a $\vec{\beta}'$ označava impuls.

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

$$P \approx B - B^+ B B; P^+ \approx B^+ - B^+ B^+ B \quad (6.5)$$

Prilikom dekuplovanja bozonskih Grinovih funkcija dobijenih na ovaj način stiktno se primenjuje Vikova teorema za Boze operatore, ali se zanemaruju doprinosi proporcionalni koncentraciji eksitona, tako da je rezultat dekuplovanja sledeći:

$$\begin{aligned} & \langle P_{\vec{\alpha}}^+(t) P_{\vec{\beta}}(t) P_{\vec{\gamma}}(t) | P_{\vec{\alpha}}^+(0) \rangle \approx - \langle B_{\vec{\alpha}}^+(t) B_{\vec{\beta}}(t) B_{\vec{\gamma}}(t) | B_{\vec{\alpha}}^+(0) B_{\vec{\beta}}^+(0) B_{\vec{\gamma}}^+(0) \rangle \approx \\ & \approx 2 D_{\vec{\alpha}-\vec{\alpha}'}(t) G_{\vec{\beta}-\vec{\alpha}'}(t) G_{\vec{\gamma}-\vec{\alpha}'}(t); D_{\vec{\alpha}-\vec{\beta}}(t) = \langle B_{\vec{\alpha}}^+(t) | B_{\vec{\beta}}(0) \rangle \\ & G_{\vec{\alpha}-\vec{\beta}}(t) = \langle B_{\vec{\alpha}}(t) | B_{\vec{\beta}}^+(0) \rangle \end{aligned} \quad (6.6)$$

Za ostale funkcije iz (6.4) ispisuju se sledeće jednačine:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle P_{\vec{\alpha}}(t) C_{\vec{\beta}}(t) | P_{\vec{\beta}}^+(0) \rangle = \langle [P_{\vec{\alpha}} C_{\vec{\beta}}, \hat{H}]_t | P_{\vec{\beta}}^+(0) \rangle$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle P_{\vec{\alpha}}(t) C_{-\vec{\beta}}^+(t) | P_{\vec{\beta}}^+(0) \rangle = \langle [P_{\vec{\alpha}} C_{-\vec{\beta}}^+, \hat{H}]_t | P_{\vec{\beta}}^+(0) \rangle$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle P_{\vec{\alpha}}^+(t) P_{\vec{\alpha}}(t) P_{\vec{\beta}}(t) | C_{\vec{\beta}}(t) | P_{\vec{\beta}}^+(0) \rangle = \langle [P_{\vec{\alpha}}^+ P_{\vec{\alpha}} P_{\vec{\beta}} C_{\vec{\beta}}, \hat{H}]_t | P_{\vec{\beta}}^+(0) \rangle \quad (6.7)$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle P_{\vec{\alpha}}^+(t) P_{\vec{\alpha}}(t) P_{\vec{\beta}}(t) | C_{-\vec{\beta}}^+(t) | P_{\vec{\beta}}^+(0) \rangle = \langle [P_{\vec{\alpha}}^+ P_{\vec{\alpha}} P_{\vec{\beta}} C_{-\vec{\beta}}^+, \hat{H}]_t | P_{\vec{\beta}}^+(0) \rangle$$

Lanac jednačina za funkciju Γ se zatvara na taj način što se u jednačinama (6.7) zanemare doprinosi proporcionalni produktima $C_{\vec{q}} C_{-\vec{q}}$ i $C_{-\vec{q}}^+ C_{\vec{q}}^+$, a takodje i sve Grinove funkcije koje u sebi sadrže više od četiri Pauli operatora.

Posle Furije - transformacija tipa:

$$F_{\vec{n}-\vec{m}}(t) = \mathcal{N}^{-1} \sum_{\vec{k}} \int_{-\infty}^{+\infty} dw F_{\vec{k}}(w) e^{i\vec{k}(\vec{n}-\vec{m})-iwt} ; P_{\vec{n}} = \mathcal{N}^{-1} \sum_{\vec{k}} P_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{n}} \quad (6.8)$$

U (6.6) i (6.7), dobijeni rezultati se zamene u jednačini (6.3), koja je prethodno takodje transformisana pomoću (6.8). Na taj način se dolazi do konačnog izraza za eksiton sku Grinovu funkciju $\Gamma_{\vec{k}}(w)$ i taj izraz je sledeći:

$$\Gamma_{\vec{k}}(w) = \frac{i}{2\pi} \frac{1+Q_1(\vec{k}, w)+Q_2(\vec{k}, w)}{\omega - Q(\vec{k}, w)} \quad (6.9)$$

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

$$\left. \begin{aligned} Q(\vec{k}, w) &= \lambda_{\vec{k}} + N^{-1} \sum_{\vec{q}} a_{\vec{q}}^2(\vec{k}, \vec{q}) \left[\frac{1+n_{\vec{q}}}{\omega - \lambda_{\vec{k}-\vec{q}} - \omega_{\vec{q}}} + \frac{n_{\vec{q}}}{\omega - \lambda_{\vec{k}-\vec{q}} + \omega_{\vec{q}}} \right] \\ \lambda_{\vec{k}} &= \Omega_{\Delta} + \Omega_X(\vec{k}) ; \quad \Omega_{\Delta} = \hbar^{-1} \Delta ; \quad \Omega_X(\vec{k}) = \hbar^{-1} X_{\vec{k}} ; \quad n_{\vec{q}} = (e^{\frac{\hbar V_{\vec{q}}}{\Theta}} - 1)^{-1} \\ \Theta &= K_B T ; \quad a_{\vec{q}}(\vec{k}, \vec{q}) = \left(\frac{\hbar}{2M\omega_{\vec{q}}} \right)^{1/2} [k L_{\vec{q}} \lambda_{\vec{k}} - (\vec{k} - \vec{q}) L_{\vec{q}} \lambda_{\vec{k}-\vec{q}}] \end{aligned} \right\} \quad (6.10)$$

$$\left. \begin{aligned} Q_1(\vec{k}, w) &= \frac{8\pi}{N^2} \sum_{\vec{q}_1, \vec{q}_2} \left\{ [a_2(\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2) + a_3(\vec{k}, \vec{k}-\vec{q}_2, \vec{k}+\vec{q}_1-\vec{q}_2, w)] I(\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2, w) \right\} \\ I(\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2, w) &= \int_{-\infty}^{+\infty} dw_1 dw_2 G_{\vec{q}_1}(w_1) G_{\vec{q}_2}(w_2) G_{\vec{q}_3}(w_3) \end{aligned} \right\} \quad (6.11)$$

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

$$a_3(\vec{k}, \vec{k}-\vec{q}_2, \vec{k}+\vec{q}_1-\vec{q}_2, w) = \frac{1}{2} a_1(\vec{k}, \vec{k}-\vec{q}_2) a_1(\vec{k}+\vec{q}_1-\vec{q}_2, \vec{k}-\vec{q}_2) \frac{\omega_{\vec{k}-\vec{q}_2}}{(\omega - \lambda_{\vec{q}_2})^2 - \omega_{\vec{k}-\vec{q}_2}^2}$$

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

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

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

$$\mathcal{Q}_Y(\vec{k}) = \hbar^{-1} Y_{\vec{k}}; \quad b_2(\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3) = \lambda_{\vec{q}_2} - \mathcal{Q}_X(\vec{k} - \vec{q}_1 + \vec{q}_2 - \vec{q}_3) - \mathcal{Q}_X(\vec{q}_3)$$

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

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

$$\alpha_5(\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3, \omega) = -\frac{1}{2} \left[\frac{b_5(\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3, \omega)}{\omega - \lambda_{\vec{k} - \vec{q}_1} - \omega_{\vec{q}_1}} + \frac{b_6(\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3, \omega)}{\omega - \lambda_{\vec{k} - \vec{q}_1} + \omega_{\vec{q}_1}} \right] \alpha_1(\vec{k}, \vec{q}_1)$$

$$b_5(\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3, \omega) = b_1(\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3) (1 + n_{\vec{q}_1}) - 2 b_3(\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3) \frac{a_2(\vec{k} - \vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3)}{\omega - b_2(\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3) - \omega_{\vec{q}_1}}$$

$$b_6(\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3, \omega) = b_7(\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3) n_{\vec{q}_1} - 2 b_4(\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3) \frac{a_2(\vec{k} - \vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3)}{\omega - b_2(\vec{k}, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3) + \omega_{\vec{q}_1}}$$

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

(6.12)

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 eksitonskih nivoa (član proporcionalan a_1^2 u izrazu za Q) i ovo pomeranje je nezavisno od efekata eksiton-eksiton interakcije. Eksiton-eksiton interakcija, nezavisno od prisustva eksiton-fonon interakcije, 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 rezlikuje 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 elektromagnetskog polja. Druga bitnija razlika dolazi usled načina dekuplovanja viših Paulijonskih Grinovih funkcija (formula 6.6). Do danas se pri dekuplovanju ovakvih funkcija vršilo sparivanje operatora koji deluju u istom trenutku vremena a nisu sparivani operatori koji deluju u različitim trenutcima vremena. Ovakav način sparivanja davao je doprinose koji su proporcionalni koncentraciji eksitona i ovi doprinosi su kao mali odbacivani. Ovakav pogrešan prilaz doveo je do uverenja da eksiton-eksiton interakcija uopšte ne utiče na refrakcione i apsorbacione osobine kristala. U pomenutom prilazu funkcija (6,6) je ravna nuli i na taj način je izgubljen svaki uticaj eksiton-eksiton interakcije. Prilaz koji je ovde korišćen, to jest

sparivanje operatora koji deluju u različitim trenutcima vremena pokazuje da eksiton - eksiton interakcija daje značajne doprinose indeksu prelamanja i koeficijentu apsorpcije. Koliki su i kakvi ovi doprinosi videće se iz daljeg teksta.

7. KOEFICIJENT APSORPCIJE I INDEKS PRELAMANJA

Poznavanje funkcije Γ , kao što je napred rečeno, dovoljno je da se procene refrakcione i apsorpcione osobine molekularnog kristala, jer je sa njom direktno povezan tenzor dielektrične permeabilnosti kristala. Procedura povezivanja tenzora dielektrične permeabilnosti sa eksiton-skom Grinovom funkcijom detaljno je izložena u knjizi "Statistička fizika" B.S.Tošić, pa će može ovde samo skicirati. Osnovna procedura zasniva se na činjenici da je fenomenološka vrednost vektorskog potencijala, dobijena kombinovanjem Maksvelovih jednačina sa materijalnom jednačinom sredine jednaka srednjoj vrednosti operatora vektorskog potencija u kristalu, kada je ovaj perturbovan slabim spoljašnjim strujama. Izjednačavanje spomenutih veličina dovodi do veze izmedju tenzora dielektrične permeabilnosti i retardovane Grinove funkcije elektromagnetskog polja, koja sesastoji od vremenski uredjenih produkata komponenata operatora električnog polja. Pošto se operator električnog polja u kristalu, kao jednočestični operator izražava preko operatora kreacije i anihilacije eksitona Grinova funkcija elektromagnetskog polja se direktno izražava preko sume retardovane i avansovane eksitonske Grinove funkcije. Kombinovanjem relacija: tenzor dielektrične permeabilnosti - Grinova funkcija elektromagnetskog polja i Grinova funkcija elektromagnetskog polja - eksitonske Grinove funkcije, dolazi se do tražene veze izmedju tenzora dielektrične permeabilnosti i eksitonskih Grinovih funkcija, tj. do veze izmedju makro i mikroskopskih karakteristika sredine.

Ovdje ćemo navesti pomenutu vezu u slučaju kada se zanemaruje anizotropija ($\epsilon_{ij}(\vec{k}, \omega) \rightarrow \epsilon(\vec{k}, \omega) \delta_{ij}$; $i, j \in x, y$ gde je $\epsilon_{ij}(\vec{k}, \omega)$ tensor dielektrične permeabilnosti) i prostorna disperzija ($\vec{k} \rightarrow 0$).

Veza ima sledeći oblik:

$$\frac{1}{\epsilon(\omega)} = 1 + S \frac{2\pi}{\lambda} [\Gamma(\omega) + \Gamma(-\omega)] ; \quad S = \frac{E_0^2 \tau_0}{8\pi \hbar} \quad (7.1)$$

gde je τ_0 - zapremina elementarne čelije kristala i E_0^2 kvadrat matričnog elementa prelaza u molekulu pod dejstvom lokalnog električnog polja.

Dalja analiza dielektričnih osobina kristala, zah-teva čitav niz znatnih uprošćavanja u izrazu (6.9) za Grinovu funkciju Γ . Ova uprošćavanja se uglavnom svode na zane marivanja zavisnosti pojedinih funkcija od talasnog vektora, jer sumiranje po talasnim vektorima u (6.9)-(6.12) vodi na višestruko singularne integrale, čija teorija ni do danas nije u potpunosti razradjena. Otuda se uzimaju sledeće aproksimacije:

$$a_1, b_1, -b_7 \approx \left(\frac{\hbar \omega_D}{2 M V^2} \right)^{1/2} \Omega_\Delta ; \quad n_2 = n_D = \left(e^{\frac{\hbar \omega_D}{\theta}} - 1 \right)^{-1} \quad (7.2)$$

$$b_3 \approx \left(\frac{\hbar \omega_D}{2 M V^2} \right)^{1/2} \Omega_\Delta \left(1 + \frac{1}{2} n_D \right) ; \quad b_4 \approx \frac{1}{2} \left(\frac{\hbar \omega_D}{2 M V^2} \right)^{1/2} \Omega_\Delta (n_D - 1)$$

$$\omega - \lambda \pm \omega_q \approx \omega - b_2 \pm \omega_q \approx \omega - \Omega_\Delta \pm \omega_D ; \quad a_2 \approx \Omega_X(0) - \Omega_Y(0)$$

gde je ω_D - Debajeva frekvencija. Osim toga zanemareni su i imaginarni delovi funkcije I u izrazu za Q_2 kao i u drugom članu izraza za Q_1 , jer su a_3, a_4 i a_5 , koje daje drugi red teorije perturbacija mnogo manji od a_2 , koji se dobija u prvom redu teorije perturbacija. Treba naglasiti da su ovde, pored nekih očeviđnih uprošćavanja, zanemarene sve "neparalelne interakcije", tj. svi članovi koji nisu proporcionalni produktu $\vec{q} \cdot \vec{l}_q$. Zanemarivanje disperzije u imeniocima (zadnji red formule (7.2)) ustvari znači zamjenjivanje napred spomenutih logaritamskih singulariteta singularitetima prvog reda. Takodje su Ω_X i Ω_Y zanemareni u odnosu na Ω_Δ , koje je 50 do 100 puta veće. Što se tiče bozonskih Grinovih funkcija G, njih bi strogo

govoreći trebalo zamenuti vrednošću funkcije Γ u nultoj aproksimaciji po eksiton-eksiton interakciji. Ova vrednost se dobija iz (6.9), ako se uzme $Q_1=Q_2=0$. Umestotoga, funkcije G su uzete u nultoj aproksimaciji i po eksiton-eksiton i po eksiton-fonon interakciji, tj. u obliku:

$$G = \frac{1}{\omega - \lambda} - i\pi\delta(\omega - \lambda) \quad (7.3)$$

Posle svih navedenih uprošćavanja Grinove funkcije Γ , dielektrična permeabilnost se, na osnovu relacije (7.1) može napisati u sledećem obliku:

$$\epsilon(\xi) = \epsilon_R(\xi) + i\epsilon_J(\xi) ; \quad \xi = \frac{\omega}{\Omega_\Delta}$$

$$\epsilon_R(\xi) = \frac{1 + \frac{S}{\Omega_\Delta} (\beta_\xi + \beta_{-\xi})}{[1 + \frac{S}{\Omega_\Delta} (\beta_\xi + \beta_{-\xi})]^2 + [\frac{S}{\Omega_\Delta} (\gamma_\xi + \gamma_{-\xi})]^2} \quad (7.4)$$

$$\epsilon_J(\xi) = \frac{\frac{S}{\Omega_\Delta} (\gamma_\xi + \gamma_{-\xi})}{[1 + \frac{S}{\Omega_\Delta} (\beta_\xi + \beta_{-\xi})]^2 + [\frac{S}{\Omega_\Delta} (\gamma_\xi + \gamma_{-\xi})]^2}$$

Funkcije β_ξ i γ_ξ date su sa:

$$\beta_\xi = \frac{\Psi_1(\xi)\Psi_2(\xi) + \alpha_6\Psi_3(\xi)(\xi-1)^4}{\Psi_1^2(\xi) + \alpha_4^2\Psi_3^2(\xi)(\xi-1)^6} \quad (7.5)$$

$$\gamma_\xi = \frac{\alpha_4\Psi_1(\xi)\Psi_3(\xi)(\xi-1)^3 - \alpha_5\Psi_2(\xi)(\xi-1)}{\Psi_2^2(\xi) + \alpha_4^2\Psi_3^2(\xi)(\xi-1)^6}$$

gde je:

$$\Psi_1(\xi) = 1 + \frac{\alpha_2}{\xi-1} - \alpha_3 \frac{\alpha_1 + (\xi-1)f_1(\theta)}{(\xi-1)[(\xi-1)^2 - \alpha_1^2]} - \alpha_7 \frac{f_2(\theta)}{(\xi-1)(\xi-1-\alpha_1)^2} - \alpha_7 \frac{f_3(\theta)}{(\xi-1)(\xi-1+\alpha_1)^2}$$

$$\Psi_2(\xi) = \xi - 1 - \alpha_3 \frac{\alpha_1 + (\xi-1)f_1(\theta)}{(\xi-1)^2 - \alpha_1^2} ; \quad \Psi_3(\xi) = [e^{\frac{f_4(\theta)(1-\xi)}{2\theta}} - 1]^{-1}$$

$$\alpha_1 = \frac{\omega_0}{\Omega_\Delta} ; \quad \alpha_2 = \frac{\Omega_x(0) - \Omega_y(0)}{\Omega_\Delta} ; \quad \alpha_3 = \frac{\hbar\omega_0}{2Mv^2} ; \quad \alpha_4 = \frac{\hbar\Omega_\Delta^4}{4\pi g V^5}$$

$$\alpha_5 = \frac{3\pi\Omega_\Delta[\Omega_x(0) - \Omega_y(0)]}{32\Omega_x^2(0)} ; \quad \alpha_6 = \frac{3\hbar\Omega_\Delta^5[\Omega_x(0) - \Omega_y(0)]}{128gV^2\Omega_x^2(0)}$$

$$\alpha_7 = \frac{\hbar\omega_0[\Omega_x(0) - \Omega_y(0)]}{4Mv^2\Omega_\Delta} ; \quad f_1(\theta) = \coth \frac{\hbar\omega_0}{2\theta} ;$$

$$f_2(\theta) = 2 + (e^{\frac{\hbar\omega_0}{\theta}} - 1)^{-1} ; \quad f_3(\theta) = -1 + (e^{\frac{\hbar\omega_0}{\theta}} - 1)^{-1} ; \quad f_4(\theta) = \frac{\hbar\omega_0}{\theta}$$

i ρ gustina kristala.

(7.6)

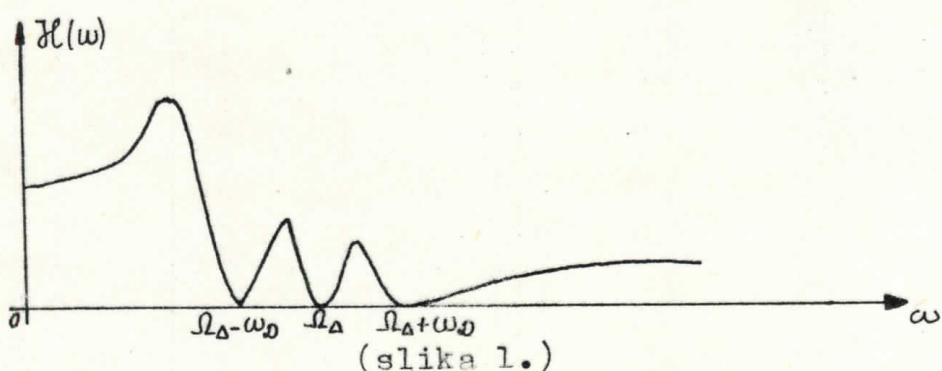
Na osnovu formula (7.4)-(7.6) mogu se proceniti reflektione i apsorpcione osobine kristala, koje su, respektivno, opisane indeksom prelamanja $n(\xi)$ i koeficijentom apsorpcije $\mathcal{H}(\xi)$. Pošto je:

$$n(\xi) + i\mathcal{H}(\xi) = \epsilon^{1/2}(\xi) \quad (7.7)$$

lako se dolazi do eksplicitnih izraza za n i \mathcal{H} , koji su dati sa:

$$\begin{aligned} n(\xi) &= \left\{ \frac{\sqrt{\epsilon_R^2(\xi) + \epsilon_J^2(\xi)}}{2} + \epsilon_R(\xi) \right\}^{1/2} \\ \mathcal{H}(\xi) &= \left\{ \frac{\sqrt{\epsilon_R^2(\xi) + \epsilon_J^2(\xi)}}{2} - \epsilon_R(\xi) \right\}^{1/2} \end{aligned} \quad (7.8)$$

U daljem ćemo proceniti ponašanje koeficijenata apsorpcije \mathcal{H} , koristeći se formulama (7.4)-(7.8). Na osnovu ovih formula funkcija \mathcal{H} je konačna kada frekvencija $\omega \rightarrow 0$ i $\omega \rightarrow \infty$. Ona ima tri nule, i to u tačkama $\omega = \Omega_\Delta$ i $\omega = \Omega_\Delta \pm \omega_0$ i tri ekstremuma, od kojih dva leže u intervalu $(\Omega_\Delta - \omega_0, \Omega_\Delta + \omega_0)$, a treći u oblasti $\omega < \Omega_\Delta - \omega_0$. Šematski prikaz ponašanja koeficijenta apsorpcije, dat je na slici 1.



Indeks prelamanja n ima slično ponašanje kao \mathcal{H} , s tim što u intervalu, $0 < \omega < \Omega_\Delta - \omega_0$ monotonu opada. Na kraju treba naglasiti da je ponašanje \mathcal{H} i n pri $\omega \rightarrow \infty$ isključivo definisano temperaturskim efektima, to jest, ponašanjem funkcije Ψ_3 . Ako bi se temperaturski efekti zanemarili, onda bi bilo $\lim_{\omega \rightarrow \infty} \mathcal{H} = 0$ i $\lim_{\omega \rightarrow \infty} n = 1$.

8. ZAKLJUČAK

Rezimirajući dobijene rezultate možemo zaključiti da u procesima apsorpcije i refrakcije elektromagnetskih talasa u kristalu, eksiton-eksiton i eksiton-fonon interakcija igraju ravnopravnu ulogu, pa ih prilikom analiza posmenutih procesa treba obe uzimati u obzir. Eksiton-fonon interakcija dominantna je u frekventnom intervalu $(\Omega_\Delta - \omega_0, \Omega_\Delta + \omega_0)$, dok ponašanje u ostalom delu spektra, uglavnom definiše eksiton - eksiton interakcija. Pojava dva pika u koeficijentu apsorpcije za $\omega < \Omega_\Delta$, je posledica kombinovanog uticaja obe interakcije. Ako bi se zanemarila eksiton-fonon interakcija iščezao bi uski pik izmedju $\Omega_\Delta - \omega_0$ i Ω_Δ . Ako bi se pak zanemarila eksiton-eksiton interakcija, onda bi uski pik ostao, ali bi zato u oblasti $\omega < \Omega_\Delta - \omega_0$, koeficijent apsorpcije praktično bio ravnan nuli, zbog $\frac{\hbar\omega_0}{2M\nu^2} \ll \frac{\Omega_x(\omega) - \Omega_y(\omega)}{\Omega_\Delta}$. Takodje treba istaći da, ako se isključe efekti eksitonskog neodržanja, onda doprinosi od eksiton-eksiton interakcije bitno zavise od veličine i znaka matričnih elemenata X_k i Y_k . Što se tiče pojave nula u koeficijentu apsorpcije i indeksu prelamanja, ovo se objašnjava činjenicom, da se ovde radi o longitudinalnim eksitonima, a u vezi sa ovim izvršena je detaljna diskusija u knjizi "Teorija eksitonov" od V.M. Agranovića.

Zaključujući ovu analizu mišljenja sam, da bi se prva dalja njena generalizacija sastojala u uključivanju u račun efekata eksitonskog neodržanja, kao i efekata retardovane interakcije elektrona u elektromagnetnom polju. Tako dobivena slika, bila bi nesumnjivo još realističnija.

L I T E R A T U R A

1. B.S. TOŠIĆ: STATISTIČKA FIZIKA, Novi Sad, 1978.
2. V.M. AGRANOVIĆ: TEORIJA EKSITONOV, Nauka, Moskva, 1968.
3. S.V. TJABLIKOV: METODI KVANTOVОJ TEORII MAGNETIZMA,
Nauka, Moskva, 1965.
4. I.E. DZIALOŠINSKIJ, Z.P. PITAEVSKIJ; ŽETF 36, 1797,
(1959)
5. V.M. AGRANOVIĆ, B.S. TOŠIĆ: ŽETF 53, 149 (1967)

