

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Природно-математички Факултет
Радна заједница грађевничких послова

	:	- 8. X. 1980
Cр		
03	39	/9

ULOGA EKSITONSKOG MEHANIZMA U ORGANIZACIJI
MOLEKULARNIH SISTEMA

disertacija

Hadžiselimović Esad

Sarajevo, 1980.

Zahvaljujem se prof.dr Bratislavu Tošiću na predloženoj temi disertacije,kao i na stalnoj pomoći u toku njene izrade.

Takođe se zahvaljujem dr Marku Marinkoviću,koji je uvijek bio spremam da mi pomogne.

ZAHVALA
DUŽDJE
DISERTATORU

SADRŽAJ

UVOD

I	EKSITONI U MOLEKULARnim KRISTALIMA I NJIHOVE OSOBINE	str.
1.	Frenkelovi eksitonii u teoriji Bogoliubova i Agranovića	4
2.	Problem neodržanja eksitona	10
3.	Polaritoni kao realističniji model optičkih pobuđenja	12
4.	Veza između mikroteorije optičkih pobuđenja i makroskopskih optičkih karakteristika	17
II	SAVREMENE IDEJE O MIKROBIOLOŠKOJ ORGANIZACIJI	
1.	Pregled različitih stavova o odnosu biologije i fizike	31
2.	Ideje Prigožina o samoorganizovanju složenih molekularnih sistema	34
3.	Nestacionarnost i disipativnost kao jedna od osnovnih karakteristika žive materije	37
III	SPECIFIČNOSTI EKSITONSKIH SISTEMA	
1.	Statistički ekvivalent jednačine kontinuiteta za eksitone	40
2.	Neodržanje eksitona i zahvat energije	44
3.	Parne korelacije eksitona i disipativnost	49
4.	Entropija eksitonskog sistema	60
5.	Neodržanje polaritona i zahvat energije	71
IV	BIOLOŠKI ASPEKTI EKSITONSKIH PROCESA	
1.	Eksitonsko modeliranje autokatalize	75
2.	Eksitonski mikroteorijski model za nelinearnu termodinamiku Prigožina	82
3.	Mogućnosti generalizacije izloženih ideja	90
	ZAKLJUČAK	95
	DODACI	97
	LITERATURA	109

UVOD

Diskusije o relaciji između fizike i biologije vode se već nekoliko decenija. Pri tome se zastupaju veoma različita mišljenja počevši od vitalističkih, po kojima u osnovi bioloških fenomena ne leže zakoni fizike, do potpuno suprotnih mišljenja da se svi procesi u živoj materiji mogu objasniti na bazi fizičkih zakona, ali uz korišćenje metoda koje prelaze okvire standardnih fizičkih istraživanja. Danas se može reći da rezultati pomenutih diskusija, kao i mnogobrojna istraživanja i analize, daju za pravo onima koji misle da su fizika i biologija suštinski povezane i da se ni jedan biološki fenomen ne može objasniti zakonima koji su van okvira fizike. Mada je dilema o odnosu fizike i biologije danas riješena, to ne znači da se nalazimo na pragu formiranja jedne egzaktne nauke koju bismo zvali biofizika. Zbog izvanredne složenosti i kompleksnosti procesa u živoj materiji, do danas se nije mnogo postiglo u direktnim primjeni fizičkih zakona na biološke fenomene. U ovoj primjeni postaje dva krupna problema i to su objašnjenje nastanka života, na bazi fizičkih zakona (predbiološka faza), i objašnjenje funkcionalisanja već stvorenog živog organizma. Može se reći da je vidan napredak postignut u primjeni fizičkih zakona na funkcionalisanje živog организма. Postoje dobro razvijene teorije krvotoka, funkcionalisanja nervnog sistema, funkcionalisanja pojedinih čula, itd. Ovdje su korišćene analogije sa električnim kolima, uspješno su primjenjeni zakoni hidrodinamike i svakim danom formulišu se novi modeli koji relativno dobro funkcionišu. Daleko je teže da se na bazi fizičkih zakona objasni skok od nežive na živu materiju, da se objasne genetske promjene i da se daju koliko-toliko stroge zakonitosti o uticaju apsorbovane hrane na razvoj organizma.

U vezi sa problemom predbiološke faze danas postoji više različitih teorija, koje se uglavnom mogu razvrstati u dvije grupe. U prvu grupu spadaju one teorije koje se baziraju na pretpostavci da kvazičestice, koje mogu da nastanu u smjesi supstanci, igraju dominantnu ulogu u procesu pretvaranja nežive materije u živu. Druga grupa teorija svodi se na to da izvjesne hemijske supstance u hemijskim reakcijama postaju sposobne za samoorganizaciju, što drugim riječima znači da izvjesni specifični fenomeni u smjesi supstanci i pogodan uticaj okoline mogu da privileguju izvjesne procese sjedinjavanja, u odnosu na sve ostale procese koji su u smjesi mogući. S obzirom na do sada postignute rezultate, čini nam se naj-

realnijim da treba ujediniti obje pomenute ideje i da u njihovom kombinovanju leži začetak jedne kompletne teorije predbiološke faze. Cilj ovog rada je da pruži izvjesne elemente koji bi ujedinili naprijed pomenute prilaze. Osnova na kojoj se grade ovi elementi je fenomen neodržanja. Ovaj fenomen je prisutan kod mnogih kvazičestičnih sistema (sistem optičkih pobuđenja, sistem feroelektričnih pobuđenja i drugi), ali je isto tako prisutan i kod čestičnih sistema, kada se oni nalaze u stanju hemijskog reagovanja. U skladu sa ovim, ispitane su specifične fizičke posljedice koje nastaju kao rezultat neodržanja u kvazičestičnim sistemima. Na bazi ovih analiza i metoda fizike kondenzovane materije, formulisani su modeli za procese neodržanja u smjesi hemijskih supstanci koje međusobno reaguju. Pokazano je da neodržanje kvazičestica povlači za sobom nepovratnu apsorpciju one spoljašnje energije koja u čestičnom sistemu uslovjava nastanak kvazičestica. Takođe se ispostavilo da izvjesni procesi, koji su posljedica neodržanja, dovode do jake disipativnosti. Na kraju-što je možda i najvažnije-kvazičestični sistemi, u kojima se broj kvazičestica ne održava, imaju vremenski zavisnu entropiju koja je osciatornog tipa sa prigušenjem. Ovaj rezultat, koji se dobija na osnovu mikrofizičkih razmatranja, izvanredno dobro se uklapa u savremene teorije samoorganizacije koje su dali Prigožin (Prigogine) i Ajgen (Eigen).

Rezultati istraživanja neodržavanja kvazičestica, paralelno sa odgovarajućim analizama čestičnog neodržanja, nedvosmisleno ukazuju na to da nastanak života treba tražiti u sistemu hemijskih supstanci koje se jedine, ali uvijek u prisustvu kvazičestica, koje se takođe ne održavaju. Ova dva podsistema (čestični i kvazičestični) tako su povezani da kvazičestični podsistem napaja čestični podsistem informacijama, uslijed čega u ovom posljednjem nastaju privilegovane reakcije, ili drugim riječima, samoorganizacija u hemijskom procesu. Kao krajnji rezultat ove samoorganizacije može da nastane kvalitativni skok iz nežive u živu materiju.

Od rezultata ovog rada ne treba očekivati sve neophodne elemente za formulisanje mikroteorije predbiološke faze. Njegov maksimalni domet je ukazivanje na činjenicu da fenomen neodržanja može da posluži kao osnova za razvoj mikroteorije predbiološke faze.

Takođe je značajan i rezultat koji ukazuje da samoorganizacija, u sistemu hemijskih supstanci, najvjerojatnije može da nastupi samo onda kada se u smjesi supstanci pojave kvazičestice tipa eksitona ili feroelektričnih pobuđenja.

I pored ovoga, mnoga važna pitanja ovdje nisu analizirana. Tako, napr.,

nije razmatrano pitanje kriterijuma nastanka žive materije u procesu samoorganizacije, jer je očigledno da do prelaska neživo-živo ne mora da dovede svaki tip samoorganizacije. Rezultati takođe zahtijevaju dopunu koja bi se odnosila na kinetiku hemijskih reakcija u uslovima samoorganizacije. Na kraju, trebalo bi bliže povezati mikroteorijska razmatranja, koja su ovdje izvršena, sa polufenomenološkim teorijama Prigožina i Ajgena. Sva ova pitanja, a vjerovatno i još mnoga druga, zahtijevaju dublje analize i još mnogo napora, ali nam se čini da u ovim nastojanjima treba startovati od fenomena neodržanja i njegovih specifičnosti.

Smatramo da je cjelishodno da na kraju uvodnog dijela izložimo plan disertacije. Prve dvije glave disertacije su informativnog karaktera. U prvoj glavi su izložene osnovne osobine i bitnije karakteristike eksitona, a takođe su navedene i osobine normalnih elektromagnetnih talasa u sredini, koji predstavljaju realističniji model za optička pobuđenja nego što su eksitonii.

Druga glava sadrži kratak pregled savremenih ideja o nastanku samoorganizacije u smjesi hemijskih supstanci, i o tome kako kao krajnji ishod samoorganizacije nastaje živa materija.

U trećoj glavi su ispitane specifičnosti eksitonskog sistema, koje bi mogle da budu od značaja za nastanak i razvoj biomaterije.

Pokazano je da neodržanje eksitona povlači za sobom niz posljedica, kao što su nastanak novih tipova pobuđenja, nepovratna apsorpcija svjetlosne energije, dissipativnost koja linearno raste u vremenu i oscilatorna primopredaja entropije. Rezultati su uvejk komentarisi sa biofizičkog aspekta, i na osnovu toga je procjenjivana uloga eksitona u bioprocesima. Djelimično je komentarisana i uloga feroelektričnih pobuđenja u procesu samoorganizacije, pošto se i ova pobuđenja formalno mogu uklopiti u eksitonsku šemu.

U posljednjoj glavi eksitonii su poslužili kao model za formulisanje teorije neodržanja čestica u smjesi hemijskih supstanci. Na osnovu ovih, relativno idealizovanih modela, ispitane su entropijske osobine smjese supstanci, koje se nalaze u hemijskoj reakciji. Pokazano je da se u smjesi supstanci entropija oscilatorno mijenja u vremenu, i da ima izvjestan faktor prigušenja. Kao što je poznato, ovakav tip entropije zadovoljava kriterije Prigožina i Ajgena, koji se odnose na nastanak samoorganizacije. U ovom svjetlu, rezultati četvrte glave mogu se shvatiti kao mikroteorijsko obrazloženje polufenomenoloških teorija, koje su dali Prigožin i Ajgen.

I EKSITONI U MOLEKULARnim KRISTALIMA I NJIHOVE OSOBINE

1. Frenkelovi eksitonii u teoriji Bogoliubova i Agranovića

Eksitonii Frenkela su kolektivna elektronska pobuđenja molekularnih kristala. To su bestrujna elementarna pobuđenja. Kod molekularnih kristala energije međudjelovanja između molekula su znatno manje od energije veze elektrona u molekulama. Molekularne kristale obrazuju atomi plemenitih gasova i molekule sa zasićenim vezama (H_2, O_2, CH_3 , itd.), a rasprostranjeni su i kod organskih jedinjenja (benzol, naftalin, antracen).

Prvu teoriju molekularnih eksitona formulirali su Frenkel /1/ i Peierls /2/. Hamiltonijan kristala se uzima u obliku

$$\hat{H} = \sum_{\vec{n}} \hat{H}_{\vec{n}} + -\frac{1}{2} \sum'_{\vec{n}, \vec{m}} \hat{V}_{\vec{n}, \vec{m}}, \quad (I.1.1)$$

gdje je $\hat{V}_{\vec{n}, \vec{m}}$ operator kulonskog međudjelovanja molekula \vec{n} i \vec{m} . U prvoj aproksimaciji $\hat{V}_{\vec{n}, \vec{m}}$ je određen dipol-dipol interakcijom među molekulama

$$\hat{V}_{\vec{n}, \vec{m}} = \frac{(\hat{\vec{p}}_{\vec{n}} \hat{\vec{p}}_{\vec{m}}) |\vec{r}_{\vec{n}\vec{m}}|^2 - 3 (\hat{\vec{p}}_{\vec{n}} \vec{r}_{\vec{m}}) (\hat{\vec{p}}_{\vec{m}} \vec{r}_{\vec{n}})}{|\vec{r}_{\vec{n}\vec{m}}|^2}. \quad (I.1.2)$$

Sa $\vec{r}_{\vec{n}, \vec{m}}$ je označen radijus-vektor koji povezuje čvorove rešetke \vec{n} i \vec{m} , a $\hat{\vec{p}}_{\vec{n}}$ je operator dipolnog momenta molekule \vec{n} .

U operatoru (I.1.1) uključeno je samo trenutno kulonsko međudjelovanje između naboja koji obrazuju kristal. Zbog toga se eksitonii, koji odgovaraju hamiltonijanu (I.1.1), nazivaju kulonski eksitonii. Ako se uzme da se molekule ne pomjeraju iz ravnotežnih položaja, onda se valna funkcija osnovnog stanja kristala može predstaviti u obliku proizvoda (antisimetrisiranom po svim elektronima) valnih funkcija odvojenih molekula, koje se nalaze u osnovnom stanju:

$$\psi_o = \prod_{\vec{n}} \varphi_{\vec{n}}^o \quad (I.1.3)$$

Energija kristala, u stanju ψ_o , je jednaka

$$E_o = (\psi_o, \hat{H} \psi_o) = N \epsilon_o + -\frac{1}{2} \sum'_{\vec{n}, \vec{m}} \langle \text{oo} | \hat{V}_{\vec{n}, \vec{m}} | \text{oo} \rangle$$

$$\langle f_1 f_2 | \hat{V}_{\vec{n}, \vec{m}} | f'_1 f'_2 \rangle = \int \varphi_{\vec{n}}^{*f_1} \varphi_{\vec{m}}^{*f_2} \hat{V}_{\vec{n}, \vec{m}} \varphi_{\vec{n}}^{f'_1} \varphi_{\vec{m}}^{f'_2} d\tau \quad (I.1.4)$$

U slučaju da se zanemari međudjelovanje između molekula, valna funkcija kristala (sa samo jednom pobuđenom molekulom) ima oblik:

$$\chi_{\vec{n}}^f = \varphi_{\vec{n}}^f \prod_{\vec{m} \neq \vec{n}} \varphi_{\vec{m}}^o \quad (I.1.5)$$

kojoj odgovara energija

$$(N - 1) \varepsilon_o + \varepsilon_f \quad (I.1.6)$$

Ovo stanje je N puta degenerirano (translaciona degeneriranost), jer energija kristala ne zavisi od toga koja od molekula se nalazi u pobuđenom stanju. Molekularna interakcija uklanja ovu degeneriranost.

Da bi se izračunala energija kristala, u prvoj aproksimaciji po molekularnoj interakciji, treba uzeti pravilne linearne kombinacije funkcija (I.1.5), koje bi davale dijagonalnu matricu molekularne interakcije:

$$\begin{aligned} \psi_{\vec{k}}^f &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{n}} \chi_{\vec{n}}^f e^{i \vec{k} \cdot \vec{n}} \\ k &= \sum_{i=1}^3 \frac{2\pi}{N_i} \gamma_i b_i, \quad -\frac{N_i}{2} \leq \gamma_i \leq \frac{N_i}{2}, \quad i=1,2,3. \end{aligned} \quad (I.1.7)$$

Funkcija $\psi_{\vec{k}}^f$ je ujedno i vlastita funkcija operatora translacije za cjelobrojni vektor rešetke. Pretpostavljen je da elementarna celija sadrži samo jednu molekulu i da molekularno stanje nije degenerirano.

Energija kristala u ovom stanju, u odnosu na energiju osnovnog stanja, je jednaka:

$$E_f(k) = \langle \psi_{\vec{k}}^f | \Delta H | \psi_{\vec{k}}^f \rangle = \varepsilon_f - \varepsilon_o + D_f + L_f(\vec{k}) \quad (I.1.8)$$

$$\Delta H = H - E_o, \quad D_f = \sum_{\vec{m}}' \left\{ \langle f_0 | \hat{V}_{\vec{n}, \vec{m}} | f_0 \rangle - \langle o_0 | \hat{V}_{\vec{n}, \vec{m}} | o_0 \rangle \right\}.$$

D_f je promjena energije međudjelovanja jedne molekule sa svim ostalim molekulama, pri njenom prelasku u f-to pobuđeno stanje.

$$\begin{aligned} L_f(\vec{k}) &= \sum_{\vec{m}}' M_{\vec{n}\vec{m}} e^{i \vec{k}(\vec{n} - \vec{m})} \\ M_{\vec{n}\vec{m}}^f &= \int \varphi_{\vec{n}}^{*o} \varphi_{\vec{m}}^{*f} \hat{V}_{\vec{n}, \vec{m}} \varphi_{\vec{m}}^o \varphi_{\vec{n}}^f d\tau \end{aligned} \quad (I.1.9)$$

$L_f(\vec{k})$ je priraštaj koji zavisi od valnog vektora, a matrični elementi $M_{\vec{n}\vec{m}}$ određuju prelaz pobuđenja f sa molekulom \vec{n} na molekulu \vec{m} . Jednom nedegeneriranom pobuđenom stanju slobodne molekule odgovara u kristalu N pobuđenih stanja. Svako od tih pobuđenih stanja, koje se odnosi na određenu vrijednost valnog vektora k , je kolektivno pobuđeno stanje čitavog kristala. Takva elementarna pobuđenja se zovu eksitonii.

Ako elementarna ćelija sadrži G molekula, onda jednom pobuđenom stanju slobodne molekule u kristalu odgovara G zona pobuđenih stanja. Ovakvo energetsko cijepanje se zove davidovsko cijepanje. U slučaju da se molekule kristala mogu pobuditi na λ nivoa, tada postoji λG eksitonskih zona. Ovakvo cijepanje nivoa zove se Bethe cijepanje.

Kulonski i mehanički eksitonii

Eksitonii, koji se pojavljuju pri uključenju ukupne kulonske interakcije, zovu se kulonski eksitonii. Njihova energija je, u Heitler-Londonovoj aproksimaciji, jednaka (I.1.8). Pri malim vrijednostima valnog vektora k , energija eksitona je neanalitična funkcija od k . Neanalitičnost se pojavljuje uslijed postojanja dugovalnog električnog polja, koje se javlja u kristalu pri prostiranju eksitona kroz njega. Neanalitičnost se može pokazati na sljedeći način. Neka je, u izolovanoj molekuli, različit od nule matrični element operatora dipolnog momenta, koji odgovara prelazu iz osnovnog u stanje f :

$$\langle \vec{o} | \vec{d}_{\vec{n}} | f \rangle = \vec{d}_{\vec{o}f} \neq 0 \quad (\text{I.1.10})$$

Matrični element (I.1.9) je tada jednak :

$$M_{\vec{o}\vec{m}}^f = \frac{|\vec{d}_{\vec{o}f}|^2 |\vec{m}|^2 - 3 (\vec{d}_{\vec{o}f} \cdot \vec{m})^2}{m^5} \quad (\text{I.1.11})$$

Na osnovu ovog $L(\vec{k})$ se može napisati u obliku:

$$\begin{aligned} L(\vec{k}) &= - \vec{d}_{\vec{o}f} \vec{\epsilon}_{\vec{o}}^{fo} \\ \vec{\epsilon}_{\vec{o}}^{fo} &= - \sum'_{\vec{m}} \frac{e^{ik\vec{m}}}{|\vec{m}|^3} \left\{ \vec{d}_{\vec{o}f} - 3 \frac{\vec{m}}{|\vec{m}|^2} (\vec{d}_{\vec{o}f} \cdot \vec{m}) \right\} \end{aligned} \quad (\text{I.1.12})$$

$\vec{\epsilon}_{\vec{o}}^{fo}$ je električno polje u tački $\vec{m}=0$, koje nastaje uslijed dipola u čvorovima rešetke $\vec{m} \neq 0$. Veličina dipola se mijenja od čvora do čvora po zakonu

$$\vec{d}(\vec{n}) = \vec{d}_{\vec{o}f} e^{ik\vec{n}} .$$

Kao što je pokazao Ewald, ukupno polje se može razdijeliti na dva dijela. Prvi dio, pri malim k , ima oblik dugovalnog makroskopskog polja, koje bi postojalo u sredini ako bi u njoj dipoli bili neprekidno raspodijeljeni po zakonu:

$$\vec{P}(\vec{r}) = \frac{\vec{d}^{of}}{V} e^{ik\vec{r}}, \quad (I.1.13)$$

gdje je V zapremina elementarne čelije, a $\vec{P}(\vec{r})$ ima smisao polarizacije jedinice zapremine. Drugi dio se zove unutrašnje polje.

Dugovalno polje se može naći na sljedeći način. U sredini je longitudinalna komponenta električne indukcije \vec{D} jednaka nuli, a električno makroskopsko polje je longitudinalno pri zanemarivanju efekata retardacije.

$$\vec{D}_n = \vec{E}_n + 4\pi \vec{P}_n = \vec{E} + 4\pi \frac{\vec{k} \cdot (\vec{k} \cdot \vec{P})}{k^2} = 0 \quad (I.1.14)$$

$$\vec{E}(\vec{r}) = -\frac{4}{V} \frac{\vec{k} (\vec{k} \cdot \vec{d}^{of})}{k^2} \cdot e^{ik\vec{r}}$$

Ovo je neanalitična funkcija od \vec{k} , i pri $k \rightarrow 0$ zavisi od $\vec{s} = -\frac{\vec{k}}{k}$. Podjela na dugovalno i unutrašnje polje je ujedno podjela na analitički i neanalitički dio ukupnog polja:

$$\xi_j^{fo} = E_j(0) + \sum_{j'} Q_{jj'}(\vec{k}) d_{j'}^{fo} \quad (I.1.15)$$

Koeficijenti $Q_{jj'}$ se određuju na osnovu strukture rešetke.

Ako se u izrazu za $L(\vec{k})$ zanemari prvi član, koji odgovara dugovalnom polju, onda se elementarna pobuđenja (određena sa $L(\vec{k})$) zovu mehanički eksiton. Energija mehaničkih eksitonova je analitička funkcija od \vec{k} . Stanja mehaničkih eksitonova se koriste za izračunavanje tenzora dielektrične permeabilnosti (kao prva aproksimacija). Dalji razvoj teorije eksitona ostvaren je primjenom metode druge kvantizacije (Hopfield, Agranović).

Sa hamiltonijana čestica koje međudjeluju prelazi se na ekvivalentni hamiltonijan kvazičestica, koje slabo interaguju. Glavni dio interakcije čestica se pojavljuje u dijagonalnom dijelu kvazičestičnog hamiltonijana.

U reprezentaciji druge kvantizacije hamiltonijan je jednak:

$$H = \sum_{nf} \xi_f b_{nf}^\dagger b_{nf} + \frac{1}{2} \sum_{\overrightarrow{nm}} \sum_{\overrightarrow{ff'gg'}} b_{nf}^\dagger b_{mg}^\dagger b_{mg} b_{nf} \langle f'g' | V_{nm}^\dagger | fg \rangle \quad (I.1.16)$$

Kod proračuna matričnih elemenata koriste se vlastite funkcije hamiltonijana slobodne molekule, za koje se uzima da su međusobno ortogonalne (prekrivanje je slabo). Ako je prvi pobuđeni nivo znatno niži od sljedećeg pobuđenog nivoa, može se uzeti tzv. dvonivoska šema, tj. osnovno i jedno pobuđeno stanje (f). Tada se mogu uvesti operatori

$$P_{\vec{n}f} = b_{\vec{n}o}^+ b_{\vec{n}f}, \quad P_{\vec{n}f}^+ = b_{\vec{n}f}^+ b_{\vec{n}o} \quad (I.1.17)$$

Operator $P_{\vec{n}f}$ poništava pobuđenje f, a $P_{\vec{n}f}^+$ stvara pobuđenje na molekuli \vec{n} .

Operatori P su tzv. kvazi-Pauli operatori. U slučaju dvonivoske šeme oni se svode na Pauli operatore, sa sljedećim komutacionim relacijama:

$$P_{\vec{n}f} P_{\vec{n}f}^+ - P_{\vec{n}f}^+ P_{\vec{n}f} = 1 - 2 N_{\vec{n}f} \quad (I.1.18)$$

$$[P_{\vec{n}f}, P_{\vec{m}g}] = [P_{\vec{n}f}^+, P_{\vec{m}g}^+] = 0, \quad P_{\vec{n}f}^2 = P_{\vec{n}f}^{+2} = 0, \quad P_{\vec{n}f}^+ P_{\vec{n}f} = N_{\vec{n}f}$$

Hamiltonian sada postaje

$$\begin{aligned} H = E_0 + \sum_{\vec{n}} \Delta P_{\vec{n}\vec{n}}^+ P_{\vec{n}\vec{n}} &+ \sum'_{\vec{n}\vec{m}} \alpha_{\vec{n}\vec{m}} P_{\vec{n}\vec{n}}^+ P_{\vec{n}\vec{m}} + \frac{1}{2} \sum'_{\vec{n}\vec{m}} \beta_{\vec{n}\vec{m}} (P_{\vec{n}\vec{m}}^+ P_{\vec{n}\vec{m}} + P_{\vec{m}\vec{m}}^+ P_{\vec{m}\vec{m}}) + \\ &+ \sum'_{\vec{n}\vec{m}} \gamma_{\vec{n}\vec{m}} P_{\vec{n}\vec{n}}^+ P_{\vec{m}\vec{m}}^+ P_{\vec{n}\vec{m}} P_{\vec{m}\vec{n}} \\ E_0 = N \varepsilon_0 &+ \frac{1}{2} \sum'_{\vec{n}\vec{m}} \langle 00 | \hat{V}_{\vec{n}\vec{m}} | 00 \rangle \end{aligned} \quad (I.1.19)$$

$$\Delta = \varepsilon_f - \varepsilon_o + \sum_{\vec{n}} \left\{ \langle 0f | \hat{V}_{\vec{n}\vec{m}} | fo \rangle - \langle oo | \hat{V}_{\vec{n}\vec{m}} | 0o \rangle \right\}.$$

Δ je energija pobuđenja jedne molekule u kristalu, i iznosi od 3 do 5 eV.

$$\alpha_{\vec{n}\vec{m}} = \langle fo | \hat{V}_{\vec{n}\vec{m}} | fo \rangle = \langle of | \hat{V}_{\vec{n}\vec{m}} | of \rangle$$

$$\beta_{\vec{n}\vec{m}} = \langle oo | \hat{V}_{\vec{n}\vec{m}} | ff \rangle = \langle ff | \hat{V}_{\vec{n}\vec{m}} | oo \rangle \quad (I.1.20)$$

$$\gamma_{\vec{n}\vec{m}} = -\frac{1}{2} \left\{ \langle ff | \hat{V}_{\vec{n}\vec{m}} | ff \rangle + \langle oo | \hat{V}_{\vec{n}\vec{m}} | oo \rangle - 2 \langle of | \hat{V}_{\vec{n}\vec{m}} | of \rangle \right\}$$

α, β i γ su energije interakcije sa najbližim susjedima, koje imaju vrijednosti 0,01 - 0,1 eV.

Glavni dio međučestične interakcije ,koji je u hamiltonijanu (I.1.1) u drugom članu,sada je u dijagonalnom dijelu hamiltonijana.

Dijagonalizacija ovog hamiltonijana se može izvršiti tako da se Pauli operatori zamijene Boze operatorima.Takav postupak se zove metod približne druge kvantizacije (Bloch,Bogoljubov i Tjablikov). Ovakvom zamjenom operatora čini se greška,jer komutacione relacije za Pauli i Boze operatore nisu iste.Greška je mala ako se radi o malim koncentracijama eksitona.

Agranović je metodom druge kvantizacije,i zatim u-v transformacijom Bogoljubova i Tjablikova,dobio energetski spektar eksitona /3/.

$$P_{\vec{n}} \rightarrow B_{\vec{n}}, \quad B_{sf} = \sum_s [B_s u_{s\vec{s}} + B_s^+ v_{s\vec{s}}^*] \\ \sum_s (|u_s|^2 - |v_s|^2) = 1 \quad (I.1.21)$$

$$\alpha_{\vec{k}} = \sum_{\vec{m} (\neq \vec{n})} d_{\vec{m}\vec{n}} e^{i\vec{k}(\vec{m}-\vec{n})}, \quad \beta_{\vec{k}} = \sum_{\vec{m} (\neq \vec{n})} \beta_{\vec{m}\vec{n}} e^{i\vec{k}(\vec{m}-\vec{n})}$$

Nakon ove transformacije hamiltonian eksitona je jednak

$$\Delta H = \sum_{\vec{k}} E(\vec{k}) B^+(\vec{k}) B(\vec{k}) \quad (I.1.22) \\ E(\vec{k}) = \left[(\Delta + \alpha_{\vec{k}})^2 - \beta_{\vec{k}}^2 \right]^{\frac{1}{2}} \approx \Delta + \alpha_{\vec{k}} - \frac{\beta_{\vec{k}}^2}{2\Delta}$$

Za kristal proste kubne strukture,u aproksimaciji najbližih susjeda i za male valne vektore,dobije se :

$$E(\vec{k}) = \Delta_e + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}, \quad m^* = - \frac{\hbar^2}{2a^2 \alpha} \quad (I.1.23)$$

Sa α je označen matrični element dipol-dipol interakcije između najbližih susjeda,a m^* je efektivna masa eksitona,koja može biti pozitivna i negativna.

2. Problem neodržanja eksitona

Hamiltonijan eksitonskog sistema ne komutira sa ukupnim brojem kvazičestica, tj. u sistemu se ne održava broj kvazičestica. To vodi na teškoće, jer vakuum stanje nije pravilno definisano. Da bi se eliminisali članovi hamiltonijana, koji ne održavaju broj kvazičestica, mora se provesti neka transformacija. Vidjeli smo da se to činilo jednostavnom zamjenom Pauli operatora Boze operatorima. Ta zamjena se može učiniti egzaktnom Boze reprezentacijom Pauli operatora /4/ :

$$P_{\vec{n}} = \left[\sum_{\gamma=0}^{\infty} \frac{(-2)^{\gamma}}{(1+\gamma)\gamma!} B_{\vec{n}}^{+\gamma} B_{\vec{n}}^{\gamma} \right]^{\frac{1}{2}} B_{\vec{n}}$$

$$P_{\vec{n}}^+ = B_{\vec{n}}^+ \left[\sum_{\gamma=0}^{\infty} \frac{(-2)^{\gamma}}{(1+\gamma)\gamma!} B_{\vec{n}}^{+\gamma} B_{\vec{n}}^{\gamma} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (I.2.1)$$

ili Dyson-Maleevom aproksimativnom reprezentacijom /5/,/6/. Tačna Boze reprezentacija Pauli operatora je beskonačan red po operatorima stvaranja i poništavanja, tako da se moraju ocjenjivati maksimalni mogući doprinosi odbačenih članova, što je dosta komplikovano. S druge strane, Dyson-Maleeva reprezentacija je dobra aproksimacija za niske temperature, ali se tačnost aproksimacije mora ocjenjivati drugim metodama.

Transformacije, koje su unitarne u odnosu na Boze i Fermi operatore, nisu neophodno unitarne u odnosu na Pauli operatore. Upravo je to slučaj sa transformacijama koje se najčešće koriste.

U radu /7/, odnosno /8/, predložena je sljedeća metoda. Primjenjuje se unitarna transformacija u odnosu na Pauli operatore, koja očuva komutacione relacije za Pauli operatore i eliminiše nekonzervativne članove hamiltonijana. Na taj način se najveći dio računa provede sa Pauli operatorima prije prelaska na Boze operatore (egzaktnom reprezentacijom). Korišćena je sljedeća transformacija (Weylov identitet) :

$$e^{-S} H e^S = H + \sum_{n=1}^{\infty} -\frac{(-1)^n}{n!} \left[S, [S, [S, \dots [S, H] \dots]] \right]_{n-\text{puta}} \quad (I.2.2)$$

$$S = -\frac{1}{4} - \sum'_{\vec{m}, \vec{n}} W_{\vec{m}\vec{n}} (P_{\vec{m}} P_{\vec{n}} - P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{m}}^+)$$

Realne funkcije W_{mn} se određuju iz uslova da iščeznu glavni nekonzervativni članovi. Za primjenu ove metode je važno da koli-

čnici α/Δ , $\beta/\Delta = \gamma$, i δ/Δ budu znatno manji od jedan, što je za Frenkelove eksitone ispunjeno.

Za funkcije $W_{\vec{n}\vec{m}}$ se dobije sljedeća integralna jednačina :

$$W_{\vec{n}\vec{m}} = \frac{\beta_{\vec{m}\vec{n}}}{\Delta + \gamma_{\vec{m}\vec{n}}} - \frac{\sum_s S_{\vec{m}\vec{n}} W_{\vec{s}\vec{m}} \alpha_{\vec{s}\vec{n}}}{\Delta + \gamma_{\vec{m}\vec{n}}} \quad (I.2.3)$$

$$S_{\vec{m}\vec{n}} a_{\vec{n}\vec{s}} b_{\vec{m}\vec{s}} = \frac{1}{2} (a_{\vec{n}\vec{s}} b_{\vec{m}\vec{s}} + a_{\vec{m}\vec{s}} b_{\vec{n}\vec{s}})$$

$S_{\vec{m}\vec{n}}$ je operator simetrizacije. Ova jednačina se može aproksimirati običnom jednačinom

$$W_{\vec{m}\vec{n}} = \frac{\beta_{\vec{m}\vec{n}}}{\Delta} \left(1 - \frac{\gamma_{\vec{m}\vec{n}}}{\Delta} \right) - \frac{1}{\Delta} \sum_s S_{\vec{m}\vec{n}} \beta_{\vec{s}\vec{n}} \alpha_{\vec{s}\vec{m}} \quad (I.2.4)$$

Za tačnost do članova γ^2 treba uzeti sljedeće komutatore :

$$[S, H], [S, [S, H]], [S, [S, [S, H]]],$$

gdje je H_Δ dijagonalni dio hamiltonijana.

Poslije prelaska na Boze operatore egzaktnom reprezentacijom Pauli operatora, i još jedne transformacije na operatore $B_{\vec{k}}$ i $B_{\vec{k}}^+$, dobije se :

$$H' = \sum_{\vec{k}} \epsilon_{\vec{k}} B_{\vec{k}}^+ B_{\vec{k}} + \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}_1 \vec{k}_2 \vec{k}_3} A(\vec{k}_1 \vec{k}_2 \vec{k}_3) B_{\vec{k}_1}^+ B_{\vec{k}_2}^+ B_{\vec{k}_3} B_{\vec{k}_1} B_{\vec{k}_2} B_{\vec{k}_3}$$

$$\epsilon_{\vec{k}} = H_0 + H_\gamma + H_{\gamma^2}, \quad H_0 = \Delta + \epsilon_{\vec{k}} \quad (I.2.5)$$

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

$$H_{\gamma^2} = \frac{1}{\Delta} \left\{ \frac{\alpha_{\vec{k}} \beta_{\vec{k}}^2}{2} - (31-1) \alpha_{\vec{k}} \beta^2 + \beta_k^2 \delta + 1(1-21) \beta \delta \right\}$$

1 - dimenzionalnost

Član H_{γ^2} je novi doprinos dobijen korišćenjem ove metode. Dio H_{γ^2} se ovdje dobije direktno i bez naknadnog razmatranja kao ranije.

3.Polaritonii kao realističniji model optičkih pobuđenja

Polaritonii, ili svjetlosni eksitonii, su pobuđenja kristala nastala pod dejstvom elektromagnetskog polja. Oni se pojavljuju kao rezultat dijagonalizacije hamiltonijana, koji je jednak sumi hamiltonijana eksitona, fotonaa i njihovog međudjelovanja.

U interakciju svjetlosti sa kristalima treba uključiti i interakciju optičkih pobuđenja sa elektromagnetskim poljem, kojim su ta pobuđenja i stvorena. Do sada je bilo uzimano samo trenutno kulonsko međudjelovanje naboja. Potencijalna energija, koja odgovara ovoj interakciji, odredena je rasporedom naboja i ne ovisi o raspodjeli njihovih brzina.

Eksitonska stanja već uključuju kulonsku interakciju između naboja, tako da je dovoljno još razmotriti međudjelovanje eksitona sa elektromagnetskim poljem, koje je određeno vektorskim potencijalom, pri kulonskoj kalibraciji $\text{div } \vec{A} = 0$. Na taj način su uključeni efekti prouzrokovani konačnom brzinom svjetlosti (razmjena virtuálnih transverzalnih fotona dovodi do retardirane interakcije). Ranije se smatralo da se stvarno stanje sistema, koji se sastoji od elektromagnetskog zračenja i kristala, može opisati eksitonima i fotonima. Međutim, interakcija foton-eksiton može da dostigne energiju eksitona, odnosno fotonaa, tako da su se u oblasti rezonancije pojavljivale divergencije kod veličina koje su opisivale sistem. Agranović je dao teoriju polaritona koristeći metod približne druge kvantizacije i u-v transformaciju.

Hamiltonian sistema se uzima u obliku :

$$H = H_{\text{eksiton}} + H_{\text{foton}} + H_{\text{eksiton-foton}}$$

$$H_{\text{foton}} = \sum_{\vec{k}_j} \hbar c_k b_{\vec{k}_j}^+ b_{\vec{k}_j}^- , \quad j=1,2.$$

$$H_{\text{eksiton}} = E_0 + \sum_{\vec{k}} E_{\vec{k}} B_{\vec{k}}^+ B_{\vec{k}}^- \quad (\text{I.3.1})$$

$$E_{\vec{k}} = \Delta + \alpha_{\vec{k}} + O(\gamma)$$

Interakcija eksiton-foton je interakcija optički aktivnih elektrona u molekuli i vektorskog potencijala elektromagnetskog polja.

U nerelativističkoj aproksimaciji, za slučaj da elementarna celija ima samo jednu molekulu i da je u svakoj molekuli jedan elektron

optički aktivan, hamiltonijan interakcije eksiton-foton ima oblik :

$$H^{int} = -\frac{1}{c} \sum_{\vec{n}} \frac{e}{m} \vec{A}_{\vec{n}} \vec{p}_{\vec{n}} + -\frac{1}{2c^2} \sum_{\vec{n}} \frac{e^2}{m} \vec{A}_{\vec{n}}^2 \quad (I.3.2)$$

Vektorski potencijal \vec{A} se može izraziti preko operatora stvaranja i poništavanja fotona :

$$A(r) = \sum_{\vec{k}j} \sqrt{\frac{2\mathcal{V}h}{V k}} e_{\vec{k}j} (\hat{b}_{\vec{k}j} + \hat{b}_{-\vec{k}j}^+) e^{ikr} \quad (I.3.3)$$

Vektori $\vec{e}_{\vec{k}j}$ su jedinični vektori polarizacije.

Operator impulsa, u reprezentaciji druge kvantizacije, je jednak :

$$\hat{p}_{\vec{n}} = \sum_{f_1 f_2} M_{of} a_{\vec{n}f_1}^+ a_{\vec{n}f_2} \quad (I.3.4)$$

Prvo se prelazi na Pauli operatore, a zatim na Boze operatore metodom približne druge kvantizacije

$$p_{\vec{n}} = M_{of} (P_{\vec{n}} - P_{\vec{n}}^+) , \quad M_{of} = (\varphi_{\vec{n}o} , -\frac{h}{i} \nabla_{\vec{n}} \varphi_{\vec{n}f})$$

Sa φ su označene sopstvene funkcije izolovane molekule.

$$P_{\vec{n}f}^+ = a_{\vec{n}f}^+ a_{\vec{n}o} , \quad P_{\vec{n}f}^- = a_{\vec{n}o}^+ a_{\vec{n}f} \quad (I.3.5)$$

Ako se uvedu smjene :

$$\omega_o^2 = \frac{4e_N^2}{mV} , \quad \langle f | p_{\vec{n}} | 0 \rangle = \frac{i m E_f}{\epsilon h} \langle f | d_{\vec{n}} | 0 \rangle$$

$$E_f = \hbar \omega_f \approx E_{eks} , \quad \vec{M}_{of} = -\frac{imE_f}{\hbar e} \vec{d}_{of} \quad (I.3.6)$$

$$T_j(k) = -i \sqrt{\frac{2\mathcal{V}N}{Vhck}} E_f (\vec{d}_{of} \cdot \vec{e}_{\vec{k}j}) ,$$

dobija se:

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

$$- \sum_{\vec{k}j} T_j(\vec{k}) (B_{-\vec{k}}^+ - B_{\vec{k}}^-) (b_{\vec{k}j} + b_{-\vec{k}j}^+) + \sum_{\vec{k}j} \frac{h^2 \omega_o^2}{hck} (b_{\vec{k}j} b_{-\vec{k}j} + b_{\vec{k}j} b_{-\vec{k}j}) \quad (I.3.7)$$

F_j su sile oscilatora prelaza, a d_{of} matrični element prelaza iz

nepobuđenog u pobuđeno stanje.

Dijagonalizacija ovog hamiltonijana je izvršena u-v transformacijom

$$B_\mu(k) = \sum_g \left[\xi_g^{(k)} u_{k\mu}(g) + \xi_g^{(-k)} v_{-k\mu}^*(g) \right] \quad (I.3.8)$$

$$b_{\vec{k}j} = \sum_g \left[\xi_g^{(k)} u_{\vec{k}j}(g) + \xi_g^{(-k)} v_{-\vec{k}j}^*(g) \right].$$

Funkcije u i v zadovoljavaju sljedeći sistem jednačina:

$$[E_\mu(k) - E] u_{k\mu} + \sum_{j=1,2} T(j, \vec{k}, \mu) (u_{\vec{k}j} + v_{-\vec{k}j}) = 0 \quad (I.3.9)$$

$$[E_\mu(k) + E] v_{-k\mu} - \sum_{j=1,2} T(j, \vec{k}, \mu) (u_{\vec{k}j} + v_{-\vec{k}j}) = 0$$

$$(\hbar c k - E) u_{\vec{k}j} - \sum_\mu T(j, \vec{k}, \mu) (u_{\vec{k}\mu} - v_{-\vec{k}\mu}) + \frac{\hbar \omega_o^2}{2kc} (u_{\vec{k}j} + v_{-\vec{k}j}) = 0$$

$$(\hbar c k + E) v_{-\vec{k}j} - \sum_\mu T(j, \vec{k}, \mu) (u_{\vec{k}\mu} - v_{-\vec{k}\mu}) + \frac{\hbar \omega_o^2}{2kc} (u_{\vec{k}j} + v_{-\vec{k}j}) = 0 ,$$

kao i uslov normiranja:

$$(|u_{k\mu}(g)|^2 - |v_{-k\mu}(g)|^2) + \sum_{j=1,2} (|u_{\vec{k}j}(g)|^2 - |v_{-\vec{k}j}(g)|^2) = 1 \quad (I.3.10)$$

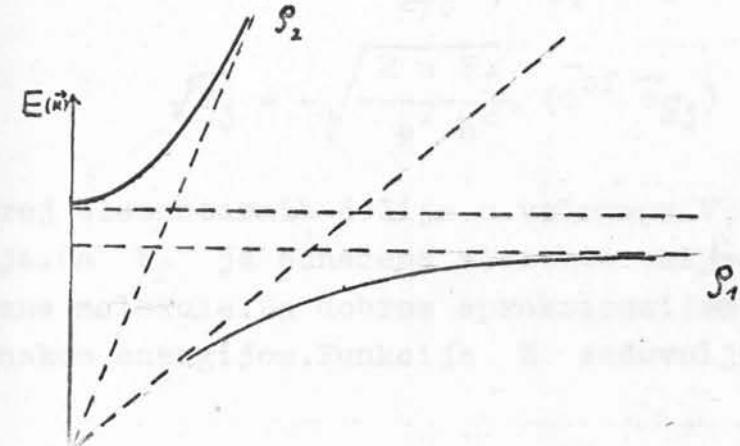
Poslije ove transformacije hamiltonijan je jednak:

$$H = E_0 - \sum_{\vec{k}jg} E_g(k) |v_{\vec{k}j}(g)|^2 - \sum_{\vec{k}\mu g} E_g(\vec{k}) |v_{\vec{k}\mu}(g)|^2 + \sum_{\vec{k}g} E_g(\vec{k}) \xi_g^+(\vec{k}) \xi_g^-(\vec{k}) \quad (I.3.11)$$

Za energije polaritona se dobije:

$$E^2(\vec{k}) = \frac{E_{eks}^2 + \epsilon_k^2}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(E_{eks} - \epsilon_k)^2 + 16E_{eks} \hbar c k |T|^2}$$

$$\epsilon_k^2 = (\hbar c k)^2 + (\hbar \omega_o)^2 \quad (I.3.12)$$



Na nižoj grani ($\rho = \rho_1$), sa porastom $|\vec{k}|$ energija polaritona teži ka energiji eksitona. Pri tom je

$$u_{\vec{k}\mu}(\rho_1) \rightarrow 1, v_{\vec{k}\mu}(\rho_1) \rightarrow 0, u_{\vec{k}j}(\rho_1) \rightarrow 0, v_{\vec{k}j}(\rho_1) \rightarrow 0$$

Prema relacijama (I.3.8) tada je $B_\mu(\vec{k}) \rightarrow \xi_{\rho_1}(\vec{k})$, tj. stvaranje i poništavanje polaritona (ρ_1, \vec{k}) označava, u ovoj oblasti valnih vektora, stvaranje i uništavanje kulonskog eksitona. Za drugu granu se pokazuje da je, pri porastu $|\vec{k}|$,

$$|u_{\vec{k}_1}(\rho_2)| \rightarrow 1, b_{\vec{k}_1} \rightarrow \xi_{\rho_2}(\vec{k}) .$$

Stanja polaritona ρ_2 malo se razlikuju od stanja transverzalnih fotona. Kao što se vidi, postoji oblast energija koje su zabranjene za polaritone.

U oblasti rezonancije polariton su smjesa elektromagnetskih talasa i optičkih kolebanja rešetke.

Kao i u slučaju eksitona, ovakav metod određivanja spektra polaritona nije korekstan. I ovdje se ne vodi računa o neodržanju kvazičestica i ne uzima u obzir razlike između komutacionih relacija za Pauli i Boze operatore. Korektniji spektar polaritona je dobijen u radu /9/. Koristi se isti metod kojim je dobijen tačniji spektar eksitona.

Prvo je izvršena jedna kanonska transformacija, kojom je dijagona-liziran fotonski dio hamiltonijana:

$$\tilde{H}_{\text{foton}} = \sum_{\vec{k}j} \epsilon_{\vec{k}}^c c_{\vec{k}j}^+ c_{\vec{k}j}, \quad \epsilon_{\vec{k}}^2 = (\hbar ck)^2 + (\hbar \omega_0)^2, \quad \omega_0^2 = \frac{4\pi e^2 N}{V}$$

$$H = H_{\text{eksiton}} + \tilde{H}_{\text{foton}} + H_{\text{int}}, \quad (I.3.13)$$

$$H_{\text{int}} = \sum_{\vec{n}\vec{k}j} z_j(\vec{n}, \vec{k})(P_{\vec{n}}^+ c_{\vec{k}j} - c_{-\vec{k}j}^+ P_{\vec{n}} + P_{\vec{n}}^+ c_{-\vec{k}j} - c_{\vec{k}j}^+ P_{\vec{n}})$$

$$z_j(\vec{n}, \vec{k}) = i \frac{\omega_0 \hbar}{2\sqrt{N}} \sqrt{-\frac{E_f}{\epsilon_{\vec{k}}}} \sqrt{F_j} e^{i\vec{k} \cdot \vec{n}}$$

$$\sqrt{F_j} = -\sqrt{\frac{2m E_f}{e^2 \hbar^2}} (d_{\text{of}} \cdot \vec{e}_{\vec{k}j})$$

N je broj elementarnih celija u volumenu V , a ω_0 plazmonska frekvencija. Sa E_f je označena vlastita vrijednost hamiltonijana izolovane molekule. Sa dobrom aproksimacijom ona se može zamijeniti eksitonskom energijom. Funkcija Z zadovoljava uslov:

$$- Z_j(\vec{n}, -\vec{k}) = Z_j(\vec{n}, \vec{k}) ,$$

koji označava hermitičnost H_{int} .

Da bi se eliminisali nedijagonalni članovi $P_{\vec{n}\vec{m}}^+ P_{\vec{m}\vec{n}}$, $P_{\vec{m}}^+ c^+ - P_{\vec{n}}^- c$, pristupa se rotaciji Hilbertovog prostora, koji se sastoji od eksitonskih i fotonskih stanja.

$$H_{eq} \approx H - [S, H] + \frac{1}{2} [S, [S, H]] \quad (I.3.14)$$

Antihermitski operator S se uzima u sljedećem obliku:

$$S = \sum_{\vec{m}\vec{n}} X_{\vec{m}\vec{n}} (P_{\vec{n}}^- P_{\vec{m}} - P_{\vec{m}}^+ P_{\vec{n}}^+) + \sum_{\vec{k}\vec{j}} Y_j(\vec{n}, \vec{k}) (P_{\vec{n}}^- c_{\vec{k}j} + c_{-\vec{k}j}^+ P_{\vec{n}}^+) \quad (I.3.15)$$

$$X_{\vec{m}\vec{n}} = \frac{\beta_{\vec{m}\vec{n}}}{4\Delta} \quad , \quad Y_j(\vec{n}, \vec{k}) = - \frac{z_j(\vec{n}, \vec{k})}{\Delta + \epsilon_{\vec{k}j}}$$

Red veličine operatora S određen je redovima veličine količnika

$$\frac{\beta_{\vec{m}\vec{n}}}{\Delta} \quad i \quad \frac{z_j(\vec{n}, \vec{k}) \sqrt{N}}{\Delta + \epsilon_{\vec{k}}} \quad (I.3.16)$$

Za primjenu ove metode potrebno je da su ovi količnici znatno manji od jedinice. Prvi količnik je, za Frenkelove eksitone, znatno manji od jedan. Drugi količnik pretstavlja odnos energije interakcija zračenja sa kristalom i sume energija izolovane molekule i fotona. Taj količnik nije uvijek znatno manji od jedan. Međutim, i u slučajevima kada ovaj uslov nije ispunjen, može se učiniti da vrijedi pogodnim izborom osa polarizacije upadnog talasa. Funkcija Z ovisi o uglu između molekularnog električnog dipolnog momenta i vektora polarizacije upadnog talasa.

Poslije ove transformacije, fotonski dio hamiltonijana sadrži nedijagonalne članove. Taj dio se dijagonalizira prelaskom na nove operatore $c = \rho b$.

Sada se prelazi sa Pauli operatora na Boze egzaktnom reprezentacijom Pauli operatora, i vrši Fourier transformacija. Dobijeni hamiltonijan je jednak :

$$H = \sum_{\vec{k}} (\tilde{\Delta} + \tilde{\alpha}_{\vec{k}}) B_{\vec{k}\vec{k}}^+ + \sum_{\vec{k}\vec{j}} E_{\vec{k}j} b_{\vec{k}j}^+ b_{\vec{k}j}^- + \sum_{\vec{k}\vec{j}} \tilde{\phi}_{\vec{j}} (B_{\vec{k}j}^+ b_{\vec{k}j}^- - b_{\vec{k}j}^+ B_{\vec{k}j}^-)$$

$$\tilde{\Delta} = \Delta + \frac{\ell \beta_{\vec{k}}^2}{\Delta} + \frac{\hbar^2 \omega_0^2}{2N} + \sum_{\vec{k}} \frac{E_f F_j}{\epsilon_{\vec{k}} (\Delta + \epsilon_{\vec{k}})} \quad (I.3.17)$$

$$\tilde{\omega}_k = \omega_k - \frac{\beta_k^2}{2\Delta} + \frac{\ell\beta_k^2}{2\Delta} - \frac{\hbar^2\omega_0^2}{4(\Delta + \epsilon_k)} - \frac{E_f}{\epsilon_k} \sum_j F_j$$

$$\tilde{\epsilon}_{kj} = \epsilon_k - \frac{1}{4} \frac{E_f}{\epsilon_k} \frac{\hbar^2\omega_0^2}{\Delta + \epsilon_k} \sum_j F_j$$

$$\tilde{\Phi}_{kj} = \sum_s \tilde{\phi}_{ks} S_{sj}, \tilde{\Phi} = I \varphi_j, I = 1 + \frac{\beta_k}{2(\Delta + \epsilon_k)} + \frac{\beta_k}{4\Delta}$$

Dijagonalizacija ovog hamiltonijana se vrši pojednostavljenom Bogoliubov-Tjablikov metodom :

$$\begin{bmatrix} \tilde{\epsilon}_k \\ \tilde{\epsilon}_{k1} \\ \tilde{\epsilon}_{k2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \theta \\ 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \tilde{\epsilon}_k \\ \tilde{\epsilon}_{k1} \\ \tilde{\epsilon}_{k2} \end{bmatrix}$$

Za polaritonske energije se, po ovom metodu, dobija :

$$\begin{aligned} \tilde{\epsilon}_{1,2} &= \frac{E_{eks} + \epsilon'_k}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(E_{eks} - \epsilon'_k)^2 + \frac{E_f}{\epsilon_k} I^2 \hbar^2 \omega_0^2 \sum_j F_j} \\ \tilde{\epsilon}_3 &= \epsilon_k, \quad \epsilon'_k = \epsilon_k - \frac{1}{4} \frac{E_f}{\epsilon_k} \frac{\hbar^2\omega_0^2}{\Delta + \epsilon_k} \sum_j F_j \end{aligned} \quad (I.3.19)$$

U odnosu na rezultat (I.3.12), ovdje su energije date neposredno. E_{eks} i ϵ'_k su ovdje tačniji, a pojavljuje se i koeficijent I koga u prethodnom rezultatu nema. Relacije, koje povezuju polaritonske, eksitonske i fotonske operatore, su ovdje mnogo jednostavnije.

4. Veza između mikroteorije optičkih pobuđenja i makroskopskih optičkih karakteristika

Osnovni zadatak kristalooptike je ispitivanje prostiranja kroz kristal ravnih monohromatskih talasa, sa određenim vrijednostima frekvencije ω i valnog vektora \vec{k} .

Elektromagnetni talasi, koji zadovoljavaju homogenu valnu jednačinu, zovu se normalni elektromagnetni talasi. Oni karakterišu elektromagnetna svojstva sredine. Karakteristike sredine su komponente kompleksnog tensora dielektrične permeabilnosti $\tilde{\epsilon}_{ij}$. Tenzor $\tilde{\epsilon}_{ij}$ povezuje vektore \vec{E} i \vec{D} , i u okviru fenomenološke teorije, smatra se poznatim.

U opštem slučaju tenszor $\tilde{\epsilon}_{ij}$ zavisi od frekvencije i valnog vektora.

Prva zavisnost se zove frekventna, ili vremenska disperzija, a druga prostorna disperzija. U klasičnoj elektrodinamici se uzima frekventna disperzija, koja je i izraženija u odnosu na prostornu disperziju.

Frekventna disperzija nastaje uslijed toga što električna polarizacija ne nastaje trenutno. Indukcija, $D = E + 4\pi P$, se u datom trenutku određuje vrijednostima polja i u prošlim vremenima:

$$D_{\alpha}(\vec{r}, t) = \int_{-\infty}^t dt' \int d^3\vec{r}' \tilde{\epsilon}_{\alpha\beta}(\vec{r}-\vec{r}'; t-t') E_{\beta}(\vec{r}'; t') \quad \alpha, \beta \in (x, y, z) \quad (I.4.1)$$

Kada se pređe na Fourierove komponente dobije se ovisnost od ω .

Ako se električna polarizacija, u datoj tački, određuje pomoću vrijednosti električnog polja u toj tački, onda se time zanemaruje prostorna disperzija. U opštem slučaju se polarizacija u nekoj tački određuje poljem u okolini te tačke. To znači da zavisi od talasne dužine, tj. od valnog vektora polja. Prostorna disperzija je određena parametrom a/λ , gdje je a radijus molekularnog dejstva i $\lambda = 2\pi/k$ talasna dužina. Radijus a je približno jednak konstanti rešetke, ili dimenziji molekule (10^{-7} - 10^{-8} cm).

Elektromagnetno polje, većih talasnih dužina, u kristalu se može ispitivati jednačinama makroskopske elektrodinamike :

$$\begin{aligned} \text{rot } \vec{B} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \vec{j}^{\text{ext}}, \quad \text{div } \vec{D} = 4\pi \rho^{\text{ext}} \\ \text{rot } \vec{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad \text{div } \vec{B} = 0 \end{aligned} \quad (I.4.2)$$

Ovim jednačinama treba dodati jednačinu (I.4.1) (tzv. materijalnu jednačinu). Izražene preko Fourierovih komponenti ove jednačine imaju sljedeći oblik:

$$D_{\alpha}(\vec{r}, t) = \int d^3\vec{k} d\omega D_{\alpha}(\vec{k}, \omega) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r} - i\omega t}, \quad (I.4.3)$$

$$\tilde{\epsilon}_{\alpha\beta}(\vec{r}-\vec{r}'; t-t') = \int d^3\vec{k}' d\omega' \tilde{\epsilon}_{\alpha\beta}(\vec{k}'; \omega') e^{i\vec{k}'\cdot(\vec{r}-\vec{r}') - i\omega'(t-t')}$$

$$\frac{\omega}{c} \vec{D}(\vec{k}, \omega) + \vec{k} \times \vec{B} = -\frac{4\pi}{ic} \vec{j}^{\text{ext}}(\vec{k}, \omega) \quad (I.4.4)$$

$$\vec{k} \cdot \vec{D}(\vec{k}, \omega) = -\frac{4\pi}{c} \rho^{\text{ext}}(\vec{k}, \omega), \quad -\frac{\omega}{c} \vec{B}(\vec{k}, \omega) = \vec{k} \times \vec{E}(\vec{k}, \omega) \quad (I.4.5)$$

$$\vec{k} \cdot \vec{B} = 0,$$

$$D_{\alpha}(\vec{k}, \omega) = \tilde{\epsilon}_{\alpha\beta}(\vec{k}, \omega) E_{\beta}(\vec{k}, \omega)$$

Ako se tenzor $\epsilon_{ij}(\vec{k}, \omega)$ poznaje, tada su jednačine (I.4.3), uz $\rho^{ext}=0$ i $j^{ext}=0$ (i pri malim \vec{k}), homogene jednačine pomoću kojih se može odrediti zakon disperzije.

Eliminisanjem magnetne indukcije \vec{B} , može se napisati valna jednačina za ravne valove:

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

čija su rješenja ravni valovi. U tom slučaju sistem (I.4.5) postaje:

$$\vec{D}(\vec{k}, \omega) = -\frac{c^2}{\omega^2} [k^2 E - \vec{k}(\vec{k} \cdot \vec{E})], \quad \vec{k} \cdot \vec{D}(\vec{k}, \omega) = 0, \quad \vec{k} \cdot \vec{B}(\vec{k}, \omega) = 0 \quad (\text{I.4.7})$$

Pomoću materijalne jednačine može se pisati:

$$(-\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{ij}(\vec{k}, \omega) - k^2 \delta_{ij} + k_i k_j) E_j(\vec{k}, \omega) = 0. \quad (\text{I.4.8})$$

Sistem (I.4.8) ima netrivijalno rješenje kada je

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

što pretstavlja disperzionu relaciju za normalne talase:

$$\omega_\ell = \omega_\ell(k), \quad \ell = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{I.4.10})$$

Umjesto (I.4.10) koristi se i relacija koja povezuje ω sa indeksom prelamanja:

$$\tilde{n}^2 = -\frac{k^2 c^2}{\omega^2} \quad (\text{I.4.11})$$

$$\tilde{n}(\omega, \vec{s}) = n(\omega, \vec{s}) + i \alpha(\omega, \vec{s})$$

Tada se disperziona relacija (I.4.9) može pisati

$$\begin{aligned} & \det \left| \tilde{n}^2(\omega, \vec{s})(\delta_{ij} - s_i s_j) - \epsilon_{ij}(\omega, -\frac{\omega}{c} \tilde{n}(\omega, \vec{s}) \vec{s}) \right| = \\ & = \epsilon_{ij} s_i s_j \tilde{n}^4 - [(\epsilon_{ij} s_i s_j) \epsilon_{\ell\ell} - \epsilon_{i\ell} \epsilon_{\ell j} s_i s_j] \tilde{n}^2 + |\epsilon_{ij}| = 0. \quad (\text{I.4.12}) \end{aligned}$$

Jednačina (I.4.12) je osnovna jednačina u kristalooptici. U klasičnoj kristalooptici je $\epsilon_{ij} = \epsilon_{ij}(\omega)$ i jednačina (I.4.12) je

kvadratna jednačina u odnosu na \tilde{n}^2 , koja se zove Frenelovom jednačinom.

Kod normalnih elektromagnetskih talasa, određenih disperzionom relacijom (I.4.9), električno polje je transverzalno. U protivnom je

$$\vec{E}(\omega, \vec{k}) = -\frac{\vec{k}}{k} E(\omega, \vec{k}), \quad \vec{D} = 0,$$

što vodi na zakon disperzije za longitudinalne talase

$$\det | \epsilon_{ij}(\omega, \vec{k}) | = 0. \quad (\text{I.4.13})$$

Vidjeli smo da su Frenkelovi eksitoni uključivali samo kulonsku interakciju između naboja. U toj definiciji nisu uključeni efekti retardacije ($c \rightarrow \infty$) i jednačine polja neće imati vremenske derivacije:

$$\operatorname{rot} \vec{E} = 0, \operatorname{div} \vec{D} = 0, \quad (\text{I.4.14})$$

što za ravne valove znači

$$\vec{s} \cdot \vec{D}(\vec{k}, \omega) = 0, \quad \vec{s} \times \vec{E}(\vec{k}, \omega) = 0. \quad (\text{I.4.15})$$

Rješenja ovih jednačina su normalni valovi, sa električnim poljem koje može biti samo longitudinalno (ili nula). Ovakvim rješenjima odgovaraju kulonski eksitoni. Za njih je

$$\vec{E}'' = -4\pi \vec{s}(\vec{s} \cdot \vec{P}),$$

i \vec{E} zavisi od \vec{s} , pa su za male \vec{k} , energije neanalitične funkcije \vec{k} . Rješenja sistema (I.4.14), kada uz $E^\perp = 0$, postoji $\vec{D}(\vec{k}, \omega) \neq 0$, odgovaraju mehaničkim eksizonima. Međutim, uslov $D(\vec{k}, \omega) \neq 0$, je ispunjen samo za $k \rightarrow \infty$ ($\lambda = 2\pi/k$), što znači da je isključeno dugovalno longitudinalno električno polje. Takva idealizacija je pogodna kao prva aproksimacija.

Prema tome, uslov za mehaničke eksitone, u fenomenološkom tretmanu, je $D(\vec{k}, \omega) = 0, \quad E(\vec{k}, \omega) = 0, \quad (\text{I.4.16})$ odnosno njihova disperziona relacija ($E_i(\vec{k}, \omega) = \epsilon_{ij}^{-1}(\vec{k}, \omega) D_j(\vec{k}, \omega)$

$$\det | \epsilon_{ij}^{-1}(k, \omega) | = 0. \quad (\text{I.4.17})$$

U nizu slučajeva dielektrika bez slobodnih naboja, pogodno je koristiti tzv. "transverzalni" tenzor dielektrične konstante (Pekar, Agranović, Ginzburg) :

$$D_i(\vec{k}, \omega) = \epsilon_{ij}^{-1}(\vec{k}, \omega) E_j(\vec{k}, \omega). \quad (\text{I.4.18})$$

Relacija (I.4.18) povezuje indukciju sa transverzalnim dijelom električnog polja. Uvođenje transverzalnog tenzora je moguće samo za one pravce u kristalu za koje se mogu prostirati homogeni ravni talasi. U dielektricima bez slobodnih naboja, vektor indukcije je u vijek transverzalan: $\vec{s} \cdot \vec{D} = 0$. Pošto vektori \vec{E}^\perp i \vec{D} leže u ravni okomitoj na \vec{k} , $\epsilon_{ij}^\perp(\vec{k}, \omega)$ se može shvatiti kao tenzor koji djeluje na vektore u toj ravni.

Tenzor $\epsilon^\perp(\vec{k}, \omega)$ potpuno određuje osobine dielektrika u odnosu na prostiranje ravnih talasa u datom pravcu. Postoji veza između ukupnog tenzora dielektrične permeabilnosti i tenzora :

$$D_i(\vec{k}, \omega) = \epsilon_{ij}^\perp(\vec{k}, \omega) [E_j^\perp(\vec{k}, \omega) + E_j''(\vec{k}, \omega)] . \quad (I.4.19)$$

Iz uslova $\vec{s} \cdot \vec{D} = 0$ slijedi

$$\vec{E}'' = -s \frac{\epsilon_{ij} s_i E_j^\perp}{s_i \epsilon_{ij} s_j} , \text{ odnosno}$$

$$D_i(\vec{k}, \omega) = \left[\epsilon_{ie} - \frac{\epsilon_{id} s_i s_m \epsilon_{me}}{s_i \epsilon_{ij} s_j} \right] E_e^\perp(\vec{k}, \omega) .$$

Prema relaciji (I.4.18) je

$$\epsilon_{ie}^\perp = \epsilon_{ie} - \frac{\epsilon_{ij} s_j s_m \epsilon_{me}}{s_i \epsilon_{ij} s_j} . \quad (I.4.20)$$

Tenzor $\epsilon_{ij}^\perp(k, \omega)$ je, u opštem slučaju, kompleksan, nehermitski i nesimetričan tenzor. Često je pogodno razdijeliti tenzor ϵ_{ij}^\perp na realni i imaginarni dio

$$\epsilon_{ij}^\perp = \operatorname{Re} \epsilon_{ij}^\perp + i \operatorname{Im} \epsilon_{ij}^\perp , \quad (I.4.21)$$

a takođe na dva hermitska tenzora

$$\epsilon_{ij}^\perp = \epsilon_{ij}' + \epsilon_{ij}'' , \quad \epsilon_{ij}' = (\epsilon_{ij}')^* , \quad \epsilon_{ij}'' = (\epsilon_{ij}'')^* \quad (I.4.22)$$

Umjesto ϵ_{ij}'' se ponekad uvodi hermitski tenzor provodljivosti G_{ij}

$$\epsilon_{ij}'' = -\frac{4\pi}{\omega} G_{ij} , \text{ a koristi se i kompleksan}$$

tenzor provodljivosti

$$G_{ij} = G_{ij}' + i G_{ij}''$$

Ako se zanemari prostorna disperzija, i u odsustvu magnetnog polja, tenzor ϵ_{ij}^* je simetričan i tada se ϵ_{ij}^* i ϵ_{ij}^{**} podudaraju sa $\text{Re } \epsilon_{ij}^*$ i $\text{Im } \epsilon_{ij}^*$.

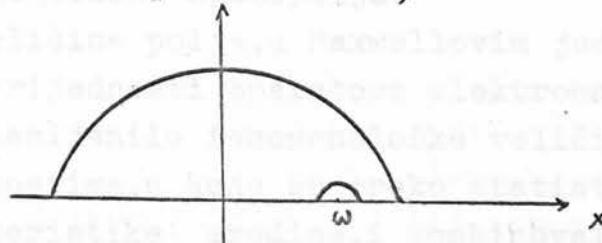
Realno polje \vec{E} izaziva realnu indukciju \vec{D} . Tada je jezgro $\epsilon_{ij}^*(\tau, \vec{R})$ ($\vec{r}-\vec{r}'=\vec{R}, t-t'=\tau$) realno i slijedi :

$$\epsilon_{ij}^*(\vec{k}, \omega) = \epsilon_{ij}^{**}(-\vec{\omega}^*, -\vec{k}^*) . \quad (\text{I.4.23})$$

Realni i imaginarni dio ϵ_{ij}^* su povezani disperzionim relacijama. Razmotrimo integral:

$$\int_C \frac{\epsilon_{ij}^*(x, k) - \delta_{ij}^*}{x - \omega} dx = -i\pi \left\{ \epsilon_{ij}^*(k, \omega) - \delta_{ij}^* \right\} + \\ + P \int \frac{\epsilon_{ij}^*(x, k) - \delta_{ij}^*}{x - \omega} dx = 0 \quad (\text{I.4.24})$$

Prvi integral se uzima po konturi C,



a drugi po realnoj osi (u smislu glavne vrijednosti integrala).

U gornjoj poluravni je

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \epsilon_{ij}^*(\vec{k}, \omega) = \delta_{ij}^*$$

Ako se razdijeli imaginarni i realni dio, dobije se veza između $\text{Im } \epsilon_{ij}^*$ i $\text{Re } \epsilon_{ij}^*$, tj. disperzionalne relacije:

$$\text{Re } \epsilon_{ij}^*(\vec{k}, \omega) - \delta_{ij}^* = -\frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{Im } \epsilon_{ij}^*(x, k)}{x - \omega} dx \quad (\text{I.4.25})$$

$$\text{Im } \epsilon_{ij}^*(k, \omega) = -\frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{Re } \epsilon_{ij}^*(x, k) \delta_{ij}^*}{x - \omega} dx$$

Zadatak teorije je da poveže $\tilde{n}_\ell(\omega, \vec{s})$ i $\epsilon_{ij}^*(\vec{k}, \omega)$, i da ustanovi odgovarajuće formule za obradu eksperimentalnih podataka. U eksperimentu se određuje kompleksni indeks prelamanja $\tilde{n}_\ell(\omega, \vec{s}) = n + i\mathcal{R}$, i bilo bi neophodno provoditi mjerjenja za veliki broj pravaca \vec{s} . Usljed postojanja veze između \tilde{n} i ϵ_{ij}^* dovoljno je izmjeriti n za neke pravce (bez prostorne disperzije simetrični).

tenzor $\epsilon_{ij}(\omega)$ se karakteriše sa šest elemenata). Sa prostornom disperzijom situacija se donekle mijenja i treba vršiti mjerena za još neke pravce.

Ako se tenzor $\epsilon_{ij}(\vec{k}, \omega)$ zna, u bilo kojoj aproksimaciji, onda se znaju svi normalni talasi koji odgovaraju toj aproksimaciji ($\omega_\ell = \omega_\ell(\vec{k})$) $\tilde{n}_\ell(\omega, \vec{s}) = ck/\omega_\ell(\omega)$.

Izračunavanje tenzora ϵ_{ij} se vrši mikroteorijskim metodama. Mikroskopska teorija optičkih pojava u kristalu je tjesno povezana sa teorijom eksitona.

U metodu, koji je razvio Ewald, koristi se podjela ukupnog polja na dva dijela. Na taj način se može dobiti spektar mehaničkih eksitona u jonskim kristalima, i pomoću njega tenzor dielektrične konstante. Pri tome se kao neperturbovana stanja uzimaju stanja i valne funkcije mehaničkih eksitona. Pekar je razvio metodu po kojoj se transverzalno polje \vec{E}^\perp uzima kao smetnja, a kao prvu aproksimaciju uzeo je stanja kulonskih eksitona.

Obe ove metode imaju nedostatke, od kojih je najznačajniji taj što nije uključena dugovalna apsorpcija.

Fenomenološke veličine polja, u Maxwellovim jednačinama, su statističke srednje vrijednosti operatora elektromagnetskog polja u sredini. Ako bi se zamijenile fenomenološke veličine odgovarajućim srednjim vrijednostima, u koje su preko statističkog operatora uključene mikrokarakteristike sredine, i kombinovale Maxwellove jednačine sa materijalnom jednačinom, onda bi se u $\epsilon_{\alpha\beta}(\vec{k}, \omega)$ ugradila i mikrodinamika i strukturne karakteristike sredine. Međutim, teškoća je u tome što su operatori elektromagnetskog polja u materijalnoj sredini linearни funkcionali operatora stvaranja i poništavanja optičkih pobuđenja ove sredine, pa su im zbog toga ravnotežne srednje vrijednosti jednake nuli. Tada se ne mogu koristiti ravnotežne srednje vrijednosti, već neravnotežne. Postavlja se odmah pitanje izbora spoljašnje perturbacije, momenta njenog uključivanja, itd.

Rješenje ovih pitanja predloženo je u radu /10/. Osnovna ideja se sastoji u tome da se izjednači fenomenološka vrijednost vektorskog potencijala, iz Maxwellovih jednačina (vanjska gustoća naboja jednaka nuli), sa srednjom vrijednošću operatora vektorskog potencijala kada na sistem djeluje vanjska smetnja H_{int} , koja zavisi od vremena

$$H_{int} = -\frac{1}{c} \int d\vec{r} A_\alpha(\vec{r}, t) j_\alpha^{\text{ext}}(\vec{r}, t) \quad (\text{I.4.26})$$

H_{int} je operator interakcije naboja sa poljem transverzalnih fotonova, a j^{ext} je gustina vanjskih struja.

Maxwellove jednačine, napisane preko Fourierovih komponenti, za $\rho^{ext} = 0$ i $j^{ext} \neq 0$, su :

$$\vec{k} \times \vec{B}(\vec{k}, \omega) = 0, \quad \vec{k} \times \vec{E}(\vec{k}, \omega) = -\frac{\omega}{c} \vec{B}(\vec{k}, \omega) \quad (I.4.27)$$

$$\vec{k} \cdot \vec{D}(\vec{k}, \omega) = 0, \quad \vec{k} \times \vec{B}(\vec{k}, \omega) = -\frac{\omega}{c} \vec{D}(\vec{k}, \omega) + -\frac{4\pi}{c} j^{ext}(\vec{k}, \omega)$$

Sa materijalnom jednačinom, i uz uslov $\vec{E}(\vec{k}, \omega) = -\frac{i}{c} \vec{A}(\vec{k}, \omega)$, može se pisati

$$\begin{aligned} A_\alpha(\vec{k}, \omega) &= -\frac{4\pi}{c} \Delta_{\alpha\beta}^{-1}(\vec{k}, \omega) j_\beta(\vec{k}, \omega) \\ \Delta_{\alpha\beta}(\vec{k}, \omega) &= \left[k^2 \delta_{\alpha\beta} - k_\alpha k_\beta - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{\alpha\beta}(\vec{k}, \omega) \right] \end{aligned} \quad (I.4.28)$$

Relacijom (I.4.28) je određen vektorski potencijal nastao od vanjskih struja. Time je povezana dielektrična konstanta sa fenomenološkim vrijednostima vektorskog potencijala.

Fenomenološka vrijednost $\vec{A}(\vec{k}, \omega)$ izjednačava se sa neravnotežnom srednjom vrijednošću operatora

$$A^{ext}(\vec{r}, t) = e^{\frac{i}{\hbar} (\hat{H} + \hat{H}_{int})t} \hat{A} e^{-\frac{i}{\hbar} (\hat{H} + \hat{H}_{int})t}, \quad (I.4.29)$$

gdje je $H = H_{kristal} + H_{\perp}$ ukupni hamiltonijan ($H_{kristal} \psi_n = E(k) \psi_n$, odgovara kulonskim eksitonima).

Operator $\exp -\frac{i}{\hbar} (H + H_{int})t$ se može napisati u sljedećem obliku ($j_{ext}(t \rightarrow -\infty) \rightarrow 0$):

$$\begin{aligned} e^{-\frac{i}{\hbar} (H + H_{int})t} &= e^{-\frac{i}{\hbar} Ht} S_{ext}(t) \\ S_{ext}(t) &= \hat{T} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t H_{int}(t') dt'} \end{aligned} \quad (I.4.30)$$

Operator \hat{T} je Dysonov operator vremenskog uređivanja.

Srednja vrijednost operatora vektorskog potencijala, u prisustvu vanjskih struja, je jednaka:

$$\langle A^{\text{ext}}(\vec{r}, t) \rangle = \left\langle S_{\text{ext}}^{-1}(t) A(\vec{r}, t) S_{\text{ext}}(t) \right\rangle , \quad (\text{I.4.31})$$

gdje se usrednjavanje vrši po ravnotežnom ansamblu:

$$\langle \hat{c} \rangle = \text{Sp} \left\{ e^{-\frac{F-H}{\hbar}} \hat{c} \right\} .$$

$A(\vec{r}, t)$ je operator vektorskog potencijala u sredini bez vanjskih struja i naboja. Uz uslov da je vanjska struja slaba, srednja vrijednost (I.4.31) se može izračunati. U linearnej aproksimaciji po j_s^{ext} je: $\langle A(\vec{r}, t) \rangle_0 = 0$

$$S_{\text{ext}} \approx 1 - \frac{i}{\hbar c} \int_{-\infty}^t dt' H_{\text{int}}(t') .$$

Nakon uvrštavanja u (I.4.31) dobije se:

$$\langle A_{\alpha}^{\text{ext}}(\vec{r}, t) \rangle = -\frac{i}{\hbar c} \int_{-\infty}^t dt_1 \int d\vec{r}_1 \langle\langle A_{\alpha}(\vec{r}, t) | A_{\beta}(\vec{r}_1, t_1) \rangle\rangle j_{\beta}^{\text{ext}}(\vec{r}_1, t_1) , \quad (\text{I.4.32})$$

gdje je

$$\begin{aligned} \langle\langle A_{\alpha}(\vec{r}, t) | A_{\beta}(\vec{r}_1, t_1) \rangle\rangle &= \langle [A_{\alpha}(\vec{r}, t), A_{\beta}(\vec{r}_1, t_1)] \rangle \theta(t-t_1) = \\ &= G_{\alpha\beta}(\vec{r}-\vec{r}_1, t-t_1) , \quad \theta(t-t_1) = \begin{cases} 1 & t > t_1 \\ 0 & t < t_1 \end{cases} \end{aligned}$$

retardirana Greenova funkcija elektronskog polja u kristalu.
Poslije Fourier transformacija

$$\begin{aligned} G_{\alpha\beta}(\vec{r}-\vec{r}_1, t-t_1) &= \int d\vec{k} \int d\omega G_{\alpha\beta}(\vec{k}, \omega) e^{i\vec{k}(\vec{r}-\vec{r}_1)-i\omega(t-t_1)} \\ j_{\beta}^{\text{ext}}(\vec{r}_1, t_1) &= \int d\vec{k}_1 \int d\omega_j j_{\beta}^{\text{ext}}(\vec{k}_1, \omega_j) e^{i\vec{k}_1 \vec{r}_1 - i\omega_j t_1} , \end{aligned}$$

i korišćenja relacije

$$\int dt_1 e^{it_1(\Omega-\omega)} = \int_{-\infty}^t dt_1 e^{it_1(\Omega-\omega-i\delta)} = \frac{e^{it(\Omega-\omega)}}{i(\Omega-\omega-i\delta)} , \quad \delta \rightarrow 0$$

dobije se:

$$\Delta_{\alpha\beta}^{-1}(\vec{k}, \omega) = -\frac{2\pi}{\hbar} \int d\Omega \frac{G_{\alpha\beta}(\vec{k}, \omega)}{\omega - \omega - i\delta} \quad . \quad (I.4.33)$$

Greenova funkcija $G_{\alpha\beta}$ nije gradijentno invarijantna. Pomoću relacije $\vec{E}(\vec{n}, t) = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{A}(\vec{n}, t)$, ona se može izraziti preko komponenata električnog polja, tj. preko Greenove funkcije koja je gradijentno invarijantna:

$$\Lambda_{\alpha\beta}(\vec{r}-\vec{r}_1, t-t_1) = \langle\langle \hat{E}_{\alpha}(\vec{r}, t) | \hat{E}_{\beta}(\vec{r}_1, t_1) \rangle\rangle \quad (I.4.34)$$

Veza između ove dvije Greenove funkcije je sljedeća /11/,/12/ :

$$G_{\alpha\beta}(\vec{k}, \Omega) = \frac{c^2}{\Omega^2} \Lambda_{\alpha\beta}(\vec{k}, \Omega) + \frac{i\hbar}{2\pi^3} \frac{c^2}{\Omega^2} \delta_{\alpha\beta} \quad . \quad (I.4.35)$$

Ako se izvrši ova zamjena u (I.4.33) slijedi:

$$\Delta_{\alpha\beta}^{-1}(\vec{k}, \omega) = -\frac{2\pi c^2}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega \frac{\Lambda_{\alpha\beta}(\vec{k}, \omega)}{\Omega^2(\Omega - \omega - i\delta)} - \frac{c^2}{\omega^2} \delta_{\alpha\beta}, \delta_{\alpha\beta}^{+} \quad . \quad (I.4.36)$$

Operatori električnog polja se mogu izraziti preko eksitonskih operatora:

$$\vec{E}(\vec{n}, t) = N^{-\frac{1}{2}} \sum_{\vec{k}} -\frac{i\omega_o(\vec{k})}{c} \vec{L}(\vec{k}) [B(\vec{k}, t) + B^*(-\vec{k}, t)] e^{i\vec{k}\vec{n}} \quad (I.4.37)$$

Eksitonski talasi su longitudinalni, pa vektori $\vec{L}(\vec{k})$ ne nose polazacioni indeksi. Operatori B su dati u reprezentaciji interakcije:

$$B(\vec{k}, t) = e^{-\frac{H_e t}{\hbar\vec{k}}} B_{\vec{k}} e^{-\frac{H_e t}{\hbar\vec{k}}}$$

Greenova funkcija je sada jednaka :

$$\begin{aligned} \Lambda_{\alpha\beta}(\vec{r}-\vec{r}_1, t-t_1) &= -\frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} -\frac{\omega_o^2(\vec{k})}{c^2} \vec{L}_{\alpha}(\vec{k}) \vec{L}_{\beta}(\vec{k}) [\langle\langle B(\vec{k}, t) | B^*(\vec{k}, t_1) \rangle\rangle + \\ &+ \langle\langle B^*(-\vec{k}, t) | B(-\vec{k}, t_1) \rangle\rangle] e^{i\vec{k}(\vec{r}-\vec{r}_1)} \quad (I.4.38) \end{aligned}$$

Kod ovakvih proračuna treba paziti na to da se upotrijebi pravilna veza između veličina, koje zavise od diskretnе varijable, i veličina koje zavise od kontinuirane varijable. Opšta veza za dati slučaj je sljedeća (indeks c odgovara kontinuiranoj, a d diskretnoj varijabli):

$$f_c(\vec{r}) = \int d^3\vec{k} f_c(\vec{k}) e^{i\vec{k}\vec{r}}, \quad f_c(\vec{k}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3\vec{r} f_c(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\vec{r}}$$

$$f_d(\vec{n}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} f_d(\vec{k}) e^{i\vec{k}\vec{n}}, \quad f_d(\vec{k}) = \sum_{\vec{n}} f_d(\vec{n}) e^{-i\vec{k}\vec{n}}$$

$$\int d^3\vec{r} = V, \quad \sum_{\vec{n}} 1 = N, \quad \frac{\int d^3\vec{r}}{\sum_{\vec{n}} 1} = \frac{V}{N}$$

$$f_c(\vec{k}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{V}{N} f_d(\vec{k})$$
(I.4.39)

Upotreboom ove opšte veze dobiju se, u konačnim rezultatima, pravilni dimenzionalni odnosi.

Nakon Fourier transformacija :

$$\langle\langle B(\vec{k}, t) | B^+(\vec{k}, t_1) \rangle\rangle = \int d\omega \langle\langle B_k^- | B_k^+ \rangle\rangle_\omega e^{-i\omega(t-t_1)},$$

i izračunavanja Greenovih funkcija $\langle\langle B_k^- | B_k^+ \rangle\rangle_\omega$ i $\langle\langle B_{-k}^+ | B_{-k}^- \rangle\rangle_\omega$ (sa eksitonskim hamiltonijanom u harmonijskoj aproksimaciji $H_e = \sum_{\vec{k}} E_o(\vec{k}) B_{\vec{k}}^+ B_{\vec{k}}^-$, $E_o(\vec{k}) = \Delta + -\frac{1}{2} c_{\vec{k}}^-$) (/12/)

$$\langle\langle B_k^- | B_k^+ \rangle\rangle_\omega = -\frac{i}{2\pi} \frac{1}{\omega - \omega_o(\vec{k})}, \quad \langle\langle B_{-k}^+ | B_{-k}^- \rangle\rangle_\omega = -\frac{i}{2\pi} \frac{1}{\omega + \omega_o(\vec{k})},$$
(I.4.40)

dobije se

$$\tilde{\Delta}_{\alpha\beta}(\vec{k}, \omega) = -\frac{c^2}{\omega^2} \delta_{\alpha\beta} - \frac{L_\alpha(\vec{k}) L_\beta(\vec{k})}{4\pi\hbar} \frac{\omega_o^2(\vec{k})}{\omega^2} \frac{\omega_o(\vec{k})}{\omega^2 - \omega_o^2(\vec{k})}$$
(I.4.41)

Na osnovu ove relacije, tenzor dielektrične permeabilnosti se može izraziti preko dinamičkih i struktturnih karakteristika kristala, koje su uključene u eksitonske frekvencije $\omega_o(\vec{k})$ i vektore polja $L(\vec{k})$.

U slučaju da se zanemari prostorna disperzija

$$\epsilon_{\alpha\beta}(\vec{k}, \omega) \rightarrow \epsilon_{\alpha\beta}(0, \omega) = \epsilon_{\alpha\beta}(\omega), \quad L_\alpha(\vec{k}) \rightarrow L_\alpha(0) = L_\alpha$$

$$\omega_o(\vec{k}) \rightarrow \omega_o(0) = \Omega_o, \quad k^2, k_\alpha, k_\beta = 0,$$
(I.4.42)

i u izotropnoj aproksimaciji, $\epsilon_{\alpha\beta}(\omega) = \epsilon(\omega) \delta_{\alpha\beta}$, $L_\alpha L_\beta = L_o^2 \delta_{\alpha\beta}$, dobije se

$$\frac{1}{\epsilon(\omega)} = 1 + \frac{L_0^2 \Omega_0^2 V}{4\pi \hbar c^2} \frac{\Omega_0}{\omega^2 - \Omega_0^2} \quad . \quad (I.4.43)$$

Ako frekvencija upadne svjetlosti ω postane bliska sa eksitonskim frekvencijama Ω_0 , dielektrična konstanta naglo odstupa od svoje vakuumske vrijednosti ($\epsilon = 1$).

U rezonantnoj oblasti kristal maksimalno apsorbuje elektromagnetno zračenje, mijenjajući mu time sve vakuumske karakteristike pa i dielektričnu konstantu.

Kao što je već bilo istaknuto, eksitonni ne uključuju cjelokupnu interakciju, pa su realnija optička pobudjenja polariton. U cilju povezivanja dielektrične permeabilnosti sa ovim realnijim optičkim pobudnjima, potrebno je operator električnog polja izraziti preko operatora stvaranja i poništavanja fotona:

$$E_{\omega}(\vec{r}, t) = \sum_{\vec{k}, j} \Phi_j^{(\omega)} \left[a_j(\vec{k}, t) - a_j^*(-\vec{k}, t) \right] e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (I.4.44)$$

$$\Phi_j^{(\omega)}(\vec{k}) = i \left(\frac{-2\pi\hbar\omega(\vec{k})}{V} \right)^{-\frac{1}{2}} e_{\omega}(\vec{k})$$

Unitarnom transformacijom se prelazi na polaritonske operatore

$$a_j(\vec{k}, t) = \sum_s \left[u_s^j(\vec{k}) \tilde{\xi}_s(\vec{k}, t) + v_s^j(-\vec{k}) \tilde{\xi}_s^*(-\vec{k}, t) \right] \quad . \quad (I.4.45)$$

Zamjenom u (I.4.44) se dobije:

$$E_{\omega}(\vec{r}, t) = \sum_{s, j} \left[R_{sj}^{(\omega)}(\vec{k}) \tilde{\xi}_s(\vec{k}, t) + P_{sj}^{(\omega)}(\vec{k}) \tilde{\xi}_s^*(-\vec{k}, t) \right] e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (I.4.46)$$

$$R_{sj}^{(\omega)}(\vec{k}) = \Phi_j^{(\omega)}(\vec{k}) [u_s^j(\vec{k}) - v_s^j(\vec{k})], \quad P_{sj}^{(\omega)}(\vec{k}) = \Phi_j^{(\omega)}(\vec{k}) [v_s^j(-\vec{k}) - u_s^j(-\vec{k})]$$

Polaritonski hamiltonijan je dijagonalan, pa se može pisati:

$$H = \sum_s \epsilon_s(\vec{k}) \tilde{\xi}_s^*(\vec{k}, t) \tilde{\xi}_s(\vec{k}, t), \quad \tilde{\xi}_s(\vec{k}, t) = \tilde{\xi}_s(\vec{k}, 0) e^{-i\omega_p(\vec{k})t} \quad . \quad (I.4.47)$$

Na osnovu relacije (I.4.34) je :

$$\Lambda_{\omega}(\vec{r}, \vec{r}', t) = \langle\langle E_{\omega}(\vec{r}, t) | E_{\omega}(\vec{r}', 0) \rangle\rangle \quad . \quad (I.4.48)$$

Uvrštavanjem izraza (I.4.46) dobije se :

$$\begin{aligned} \Lambda_{\text{as}}(\vec{r}, \vec{r}', t) = & \sum_{\vec{k} \in \mathbb{Z}^3} \left\{ P_S^\alpha(\vec{k}) R_S^\beta(\vec{k}) \ll \tilde{\xi}_S^+(\vec{-k}, t) | \tilde{\xi}_S^+(\vec{k}, 0) \gg e^{i\vec{k}\vec{r} + i\vec{k}'\vec{r}'} + \right. \\ & \left. + P_S^\beta(\vec{k}) R_S^\alpha(\vec{k}) \ll \tilde{\xi}_S^+(\vec{k}, 0) | \tilde{\xi}_S^+(\vec{-k}, 0) \gg e^{i\vec{k}\vec{r} + i\vec{k}'\vec{r}'} \right\}. \quad (\text{I.4.49}) \end{aligned}$$

Uvedimo označke

$$\begin{aligned} G_{SS'}^{(1)}(\vec{k}, \vec{k}', t) &= \ll \tilde{\xi}_S^+(\vec{-k}, t) | \tilde{\xi}_S^+(\vec{k}, 0) \gg \\ G_{SS'}^{(2)}(\vec{k}, \vec{k}', t) &= \ll \tilde{\xi}_S^+(\vec{k}, 0) | \tilde{\xi}_S^+(\vec{-k}, 0) \gg. \end{aligned} \quad (\text{I.4.50})$$

Standardnim postupkom mogu se dobiti ove Greenove funkcije:

$$G_{SS'}^{(1)}(\vec{k}, \vec{k}', \omega) = -\frac{i}{2\pi} \frac{\delta_{S,S'} \delta_{\vec{k}', -\vec{k}}}{\omega + \Omega_S(\vec{k})} \quad (\text{I.4.51})$$

$$G_{SS'}^{(2)}(\vec{k}, \vec{k}', \omega) = -\frac{i}{2} \frac{\delta_{S,S'} \delta_{\vec{k}', -\vec{k}}}{\omega - \Omega_S(\vec{k})}.$$

Nakon Fourierove transformacije

$$\Lambda_{\text{as}}(\vec{r}, \vec{r}', t) = \int d\vec{k} \int d\omega \Lambda_{\text{as}}(\vec{k}, \omega) e^{i\vec{k}(\vec{r}-\vec{r}') - i\omega t},$$

dobije se

$$\begin{aligned} \Lambda_{\text{as}}(\vec{k}, \omega) = & \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_S \left[-\frac{P_S^\alpha(\vec{k}) R_S^\beta(\vec{k})}{2\pi} \frac{1}{\omega - \Omega_S(\vec{k})} \right. \\ & \left. + \frac{P_S^\beta(\vec{k}) R_S^\alpha(\vec{k})}{2\pi} \frac{1}{\omega + \Omega_S(\vec{k})} \right]. \quad (\text{I.4.52}) \end{aligned}$$

Prema (I.4.36) je:

$$\begin{aligned} \tilde{\Delta}_{\alpha\beta}^1(\vec{k}, \omega) &= -\frac{c^2 V}{8\pi \hbar} \sum_S \left[\frac{\tilde{P}_S^\alpha(\vec{k})}{\omega^2(\omega - \Omega_S)} + \frac{\tilde{R}_S^\beta(\vec{k})}{\omega^2(\omega + \Omega_S)} \right] - \frac{c^2}{\omega^2} \delta_{\alpha\beta} \\ \tilde{P}_S^\alpha(\vec{k}) &= P_S^\alpha(\vec{k}) R_S^\alpha(\vec{k}), \quad \tilde{R}_S^\beta(\vec{k}) = P_S^\beta(\vec{k}) R_S^\beta(\vec{k}). \quad (\text{I.4.53}) \end{aligned}$$

U izotropnoj aproksimaciji vrijedi

$$\tilde{\epsilon}^{-1}(\omega) = \frac{V}{8\pi \hbar} \sum_S \frac{P_S^\alpha(\vec{k})}{\omega^2 - \Omega_S^2(\vec{k})} + 1. \quad (\text{I.4.54})$$

Dobijeni izraz je opštiji od izraza (I.4.43), jer su u njega uključeni i fotonski uticaji, a takođe i efekti retardovane interakcije elektrona u elektromagnetsnom polju, pa treba očekivati njegovo bolje slaganje sa eksperimentom.

U ovom razdelu predstavljeni su rezultati eksperimenta na kojem je demonstrirana vrednost srednjeg neutrino težišta na uključenim i neuključenim fotonskim uticajima. Rezultati pokazuju da je srednja vrednost neutrino težišta u skladu sa očekivanom vrednošću, ali su rezultati eksperimenta u skladu sa vrednošću koju je dobijeno u teoriji. Analoga je rezultat dobijen u "Collaboration" teoriji, ali je rezultat dobijen u teoriji u skladu sa vrednošću koju je dobijeno u teoriji o fotonografijskoj teoriji.

Takođe rezultati su u skladu sa vrednošću koju je dobijeno u teoriji o fotonografiji, ali su u henrikovom procesu u skladu sa vrednošću koju je dobijeno u teoriji o fotonografiji.

U tom razdelu predstavljeni su rezultati eksperimenta na kojem je demonstrirana vrednost srednjeg neutrino težišta, ali su rezultati eksperimenta u skladu sa vrednošću koju je dobijeno u teoriji o fotonografiji. Rezultati eksperimenta su u skladu sa vrednošću koju je dobijeno u teoriji o fotonografiji, ali su rezultati eksperimenta u skladu sa vrednošću koju je dobijeno u teoriji o fotonografiji.

U ovom razdelu predstavljeni su rezultati eksperimenta na kojem je demonstrirana vrednost srednjeg neutrino težišta, ali su rezultati eksperimenta u skladu sa vrednošću koju je dobijeno u teoriji o fotonografiji. Rezultati eksperimenta su u skladu sa vrednošću koju je dobijeno u teoriji o fotonografiji, ali su rezultati eksperimenta u skladu sa vrednošću koju je dobijeno u teoriji o fotonografiji. Rezultati eksperimenta su u skladu sa vrednošću koju je dobijeno u teoriji o fotonografiji, ali su rezultati eksperimenta u skladu sa vrednošću koju je dobijeno u teoriji o fotonografiji. Rezultati eksperimenta su u skladu sa vrednošću koju je dobijeno u teoriji o fotonografiji, ali su rezultati eksperimenta u skladu sa vrednošću koju je dobijeno u teoriji o fotonografiji.

II SAVREMENE IDEJE O MIKROBIOLOŠKOJ ORGANIZACIJI

1. Pregled različitih stavova o odnosu fizike i biologije

O vezi između fizike i biologije raspravljaljalo se još u ranim etapama razvoja nauke. Dosta dugo se zadržalo shvatanje o nepremostivoj razlici između živog i neživog svijeta, o životnoj sili i čovjekovoj nemogućnosti da spozna i objasni pojavu života. Često se govorilo o nemogućnosti svođenja složenijeg ka prostijem, biologije ka fizici. Međutim, ovdje se ne radi o "podčinjavanju" biologije fizici, već o pokušaju objašnjenja žive i nežive prirode pomoću jedinstvenih naučnih zakona, tj. pomoću fizike. Prirodni je govoriti o integraciji nauke.

Takva pitanja su se postavljala i u diskusijama o odnosu hemije i fizike. Jasno je da u hemijskim procesima nema nikakvih drugih pojava osim fizikalnih. Međutim, to nimalo ne umanjuje značaj ni samostalnost hemije kao nauke.

U XIX vijeku su bile izgrađene dvije velike teorije. Jedna je drugi zakon termodinamike, koji daje zakon evolucije materije u izolovanom sistemu ka njenom najvjerojatnijem stanju. To stanje je karakterisano maksimalnom neuređenošću, odnosno maksimalnom entropijom. Ovaj zakon predskazuje povećanje entropije, pa prema tome i povećanje neuređenosti izolovanog sistema. Maksimalna entropija označava najniži stepen organizovanosti.

Druga teorija je Darwinova teorija evolucije, koja daje zakon evolucije živih sistema, od najprostijih mikroorganizama do najsloženijih. Darwinova teorija postulira da u osnovi principa prirodne selekcije leži povišenje stepena organizovanosti bioloških sistema.

Očevidna je protivrječnost između ove dvije teorije. Biološka teorija evolucije se nikako ne slaže sa ravnotežnom termodinamikom. Ova protivrječnost je dugo vremena bila izvor raznih teorija o vezi između biologije i fizike. Jedni naučnici su davali prednost drugom zakonu termodinamike, a drugi principu evolucije. Bilo je mišljenja da se prema zakonima fizike ne mogu objasniti biološke pojave, kao i takvih da će ih neka potpuno nova fizika moći objasniti. Sve ovakve teorije nemaju danas nikakvog naučnog značaja.

U drugoj polovini XX vijeka došlo je do brzog razvoja molekularne biologije. Objasnjena je struktura DNK, osnovnog nosioca nasljednih

informacija, struktura hemoglobina, sinteza bjelančevina, itd.

Pri istraživanju problema u biologiji dolazi se do molekularnog nivoa organizacije sistema. Novi eksperimentalni podaci, dobijeni pri proučavanju bioloških procesa na molekularnom nivou, postavljaju pitanje njihove interpretacije. Pošto se svi živi organizmi sastoje od atoma i molekula, objašnjenje je moguće samo pomoću kvantne teorije. Danas niko ne sumnja u to da su biološki procesi poseban način ispoljavanja fizičkih i hemijskih zakonitosti, koje vladaju u složenim molekularnim sistemima. Istinsko ispitivanje bioloških pojava mora biti atomsko-molekularno.

Pokazuje se da je moguće objasniti mnoge, do sada nerazjašnjene, protivrječnosti pomoću postojećih fenomenoloških zakona termodinamike njihovim proširenjem i na otvorene sisteme.

Zivi organizam je neravnotežan, otvoren sistem. Složenost sistema se povećava, ili ostaje ista, a da se ne naruši drugi zakon termodinamike. Organizovanost se održava oticanjem entropije u okolinu.

Za opisivanje ovakvih sistema bilo je potrebno postojeću termodinamiku proširiti na otvorene sisteme, tj. na nepovratne procese.

Polazna tačka kod zasnivanja termodinamike nepovratnih procesa je izraz za izmjenu entropije sa vremenom, za sistem koji razmjenjuje materiju i energiju sa okolinom :

$$dS = d_e S + d_i S \quad , \quad (\text{II.1.1})$$

gdje je $d_e S$ fluks entropije iz okoline, a $d_i S$ produkcija entropije na račun nepovratnih procesa unutar sistema. U klasičnoj termodinamici se uglavnom radi o ravnotežnim stanjima, u kojima se može zanemariti produkcija entropije. U neravnotežnoj termodinamici se izučavaju makroskopska stanja na osnovu produkcije entropije u njima. Tačna forma produkcije entropije se može naći pomoću jednacina održanja mase, energije i impulsa, ako se prepostavi da vrijedi princip lokalne ravnoteže. Neravnotežna stanja, koja ne zavise od vremena, zovu se stacionarna stanja. U takvim stanjima sistem se može opisivati makroskopskim parametrima. Ako se sistem rastavi na male, ali još uvijek makroskopske elemente, onda se može prepostaviti da se ti elementi nalaze u stanju lokalne ravnoteže. To znači da se svakom elementu mogu pripisivati obične termodinamičke karakteristike: temperatura, srednja gustina, itd. Tada lokalna entropija može biti izražena istim funkcijama stanja, kao i u ravnotežnom stanju

Pretpostavka o lokalnoj ravnoteži ne protivrječi činjenici da se sistem, kao cjelina, nalazi u neravnotežnom stanju. Pokazano je da ovaj princip vrijedi i za sisteme koji su od interesa u biologiji. Producija entropije, u jedinici vremena i u jediničnoj zapremini, je jednaka :

$$P = \frac{d_i S}{dt} = \int G dV \quad (G \geq 0) \quad (\text{II.1.2})$$

Producija entropije se može pisati u obliku :

$$G = \sum_i J_i X_i , \quad (\text{II.1.3})$$

gdje su J_i generalisane struje, a X_i generalisane sile. U početku je neravnotežna termodinamika bila razvijena za linearu oblast. Osnovni doprinos je dao Onzager, koji je proučavao procese koji protiču blizu stanja ravnoteže. U tom slučaju je veza između generalisanih sila i generalisanih struja linearna

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j . \quad (\text{II.1.4})$$

Producija entropije je u tom slučaju jednaka

$$G' = \sum_{ij} L_{ij} X_i X_j . \quad (\text{II.1.5})$$

U ovoj oblasti postoje dvije važne teoreme. Onzager je pokazao da je moguće izabrati sile i struje tako da matrica L_{ij} bude simetrična $L_{ij} = L_{ji}$. Druga teorema dokazuje postojanje opšteg varijacionog principa za nepovratne procese u linearnoj oblasti. Prigožin je pokazao da ima minimum u stacionarnom stanju, u odnosu na varijaciju generalisanih sila. Teorema o minimumu produkcije entropije dokazuje da je G' neravnotežna funkcija stanja, koja ima istu ulogu kao termodinamički potencijali u ravnotežnoj termodinamici. Svojstvo minimuma garantira stabilnost stacionarnog stanja. S druge strane, teorema daje kriterij evolucije, koji označava da će fizikalni sistem obavezno evoluirati ka stacionarnom stanju, polazeći od nekog proizvoljnog (ali bliskog) stanja.

Pri većim odstupanjima od ravnotežnog stanja fizikalni sistemi se, po pravilu, ponašaju nelinearno. Linearna neravnotežna termodinamika nije u stanju objasniti mnoge procese, kao što su procesi rasta i nastanka novih struktura. Bilo je neophodno proširiti termodinamiku

i na nelinearne pojave.U ovoj oblasti,najveći doprinos su dali Prigožin i Glensdorf ,koji su uveli pojam promjene entropijskog prirasta (excess entropy production) kao veličinu koja odgovara produkciji entropije u linearnom području.Produkcija entropije se rastavlja na dva dijela

$$d\mathcal{G} = d_j \mathcal{G} + d_X \mathcal{G} \quad (\text{II.1.6})$$

$$d_j \mathcal{G} = \sum_i X_i dJ_i, \quad d_X \mathcal{G} = \sum_i J_i dX_i$$

Pokazuje se da vrijedi relacija

$$\int d_X \mathcal{G} dv \leq 0, \quad (\text{II.1.7})$$

koja se uove princip evolucije u ovom slučaju.

2. Ideje Prigožina o samoorganizovanju složenih molekularnih sistema

Najdetaljnija analiza pojava sređenih struktura,koja je provedena u fizici,odnosi se na ravnotežne situacije.Pri termodinamičkoj ravnoteži entropija dostiže maksimum (u izolovanom sistemu),slobodna energija dostiže minimum u sistemu sa zadanom temperaturom i volumenom,itd.,a pojava sređenih struktura odgovara smanjenju temperature.Ravnotežne strukture odgovaraju konkurenciji između energije i entropije.

Pojavio se problem proširenja koncepcije poretka na neravnotežne situacije,za sisteme kod kojih bi pojava sređenih struktura (u ravnotežnom stanju) bila malo vjerovatna.Već su od ranije bili poznati primjeri koji su ukazivali na ovaj problem.Jedan od takvih primjera su ćelije Benara.Kada se horizontalni sloj tečnosti zagrijava odozdo,dolazi do stvaranja temperaturnog gradijenta,odnosno do efekata koji imaju suprotno dejstvo u odnosu na silu teže.Za male vrijednosti temperaturnog gradijenta (tj. za stanja bliska ravnotežnim) dolazi do jednostavnog prenosa toplote.Međutim,pri većim temperaturnim gradijentima dolazi do pojave unutrašnjeg konvektivnog kretanja,koje nastaje spontano (nestabilnost Benara).Poslije toga konvektivno kretanje je organizovano u obliku pravilnih figura,napr.,heksagonalnih ćelija.

Ovo je tipičan primjer pojave struktura koje,sa molekularne tačke

gledišta, trebaju visok stepen kooperativnosti. Vjerovatnost da se broj molekula, reda veličine 10^{20} , spontano organizuje u regularni tok, u termodinamičkoj ravnoteži, je veoma mala.

Sistem može obrazovati sredene strukture samo na taj način da vanjski uslovi (ovdje temperaturni gradijent) drže sistem daleko od položaja ravnoteže. U ovim pojavama može se iskazati jedan drugi princip formiranja poretka. I ovdje postoji konkurenca veličina, ali je drugog, dinamičkog tipa, jer uključuje disipativne procese i konvekciju izazvanu fluktuacijama. Ovaj drugi princip se može nazvati poredak kroz fluktuacije.

Ovakve pojave se javljaju i kod hemijskih procesa (daleko od ravnoteže), a oni su od bitnog značaja za biologiju.

Navedena razmatranja navode na pitanje o odnosu determinističkih zakona i slučaja, u obrazovanju sredenih struktura. U biologiji se često postavlja pitanje javlja li se život kao realizacija najnevjerovatnijeg, ili se pojavljuje sa vjerovatnošću jednakom jedinici, u skladu sa determinističkim zakonima. Klasična fizika je povezana sa determinističkim kauzalnim opisivanjem. Međutim, u problemima gdje se pojavljuje više stepeni slobode, ovakvo opisivanje može biti nedovoljno. Kada se radi o sistemima sa mnogo stepeni slobode, automatski se pojavljuju fluktuacije, tj. spontano odstupanje od nekog srednjeg makroskopskog ponašanja. Pojava fluktuacija se može razmatrati slučajni događaj, i opisivati zakonima vjerovatnoće.

S druge strane, sistem "odgovara" na nastalu fluktuaciju u skladu sa nekim makroskopskim zakonima. Nova struktura, ili organizacija, se javlja kao rezultat nestabilnosti. Ona nastaje u rezultatu fluktuacije, tj. stohastičkog elementa. Poslije fluktuacije obično dolazi reakcija, koja vraća sistem u početno stanje, i to po determinističkim procesima. Samo u slučaju obrazovanja novih struktura fluktuacije se pojavljaju, dostižu makroskopski nivo i daju stabilan novi režim, koji pretstavlja sredenu strukturu iza tačke nestabilnosti. Ako je ovaj efekat u skladu sa (vanjskim) graničnim uslovima onda se on javlja sa vjerovatnoćom jednakom jedinici, u slučaju da je prvobitna fluktuacija nastala nekim mehanizmom.

Na taj način se vidi da fizičke pojave uključuju elemente i slučajnosti i determinizma, koji više kooperiraju nego što su u suprotnosti.

Obično se smatra da se biološki sistemi sastoje od koordiniranih struktura i funkcija sa narastajućom složenošću. U biologiji se si-

tuacija komplikuje time što su sistemi, koji upravljaju fundamentalnim procesima, jako povezani tako da se pojavljuje iskušenje da se oni razmatraju kao cjelina, a ne kao skup elementarnijih dijelova.

Postoje teorije da se ovakve pojave mogu ispitivati teorijom sistema, odnosno teorijom automata. Međutim, preovladava mišljenje da znanje odgovarajućeg nižeg nivoa biološke aktivnosti određuje svojstva na višem nivou. Osobine žive materije su određene nekim ključnim hemijskim reakcijama i transportnim procesima. Hemijske nestabilnosti mogu da dovedu do pojave sređenih struktura. Postojanje ovakvih struktura je i eksperimentalno potvrđeno (eksperimenti Žabotinskog). Posebno su važni slučajevi koji narušavaju simetriju, jer dovode do spontane samoorganizacije sistema prostornog i funkcionalnog tipa. To je primjer disipativne strukture, koja odgovara niskoj entropiji. S druge strane, uslovi koji su potrebni za nastanak nestabilnosti daleko od ravnoteže, podudaraju se sa mehanizmom nekih važnih biohemijskih reakcija odgovornih za podržavanje bioloških aktivnosti.

Drugi važan momenat je taj da se broj stacionarnih stanja otvorenog sistema jako povećava, kada je sistem daleko od ravnoteže. Ovakvo povećanje mogućnosti ima važno značenje u biološkim procesima. U otvorenim sistemima vanjski doprinos entropiji $d_e S$ se može, u principu, izabrati proizvoljno, mijenjajući na odgovarajući način parametre sredine i svojstva okolnih tijela. Prema tome, za dS vrijedi, ne nejednačina, već relacija

$$dS = d_e S + d_i S = \text{proizvoljna veličina} \quad (\text{II.1.8})$$

Entropija se može smanjivati na račun oticanja u okolnu sredinu, ako je

$$\left| \frac{d_e S}{dt} \right| \geq P \geq 0 \quad , \quad (\text{II.1.9})$$

tj., oticanje entropije (u jedinici vremena) veće je od produkcije entropije unutar sistema. Da bi u sistemu došlo do formiranja struktura, oticanje entropije mora preći neku kritičnu vrijednost. Samoorganizacija je moguća samo u slučaju kada parametri sistema prelaze neku određenu kritičnu vrijednost. Oticanje entropije je moguće samo pri postojanju osobene unutrašnje strukture sistema. To znači da samoorganizacija nije univerzalno svojstvo materije, već da postoji samo pri naročitim unutrašnjim i vanjskim uslovima.

Prigožin je nazvao prostorne,vremenske i prostorno-vremenske strukture,koje se mogu stvarati daleko od ravnoteže,disipativnim strukturama.

Kod ćelija Benara konvekcione ćelije su složenije organizovane strukture,u odnosu na ravnotežnu rasподјelu,i nastaju kao rezultat kooperativnog kretanja molekula.Prema tome,strukture mogu da nastaju u slučajevima kada su ispunjeni sljedeći uslovi:

- 1) Sistem je termodinamički otvoren,tj.,razmjenjuje materiju i energiju sa okolinom.
- 2) Dinamičke jednačine su nelinearne.
- 3) Odstupanje od ravnoteže prelazi neku kritičnu granicu.
- 4) Mikroskopski procesi se dešavaju kooperativno.

Drugi zakon termodinamike je povezan sa prvim uslovom.U sistemima, u kojima se mogu formirati strukture,on se ne narušava već se pojavljuje u opštijoj formi.U tom obliku,prema Prigožinu,on ne isključuje mogućnosti spontanog formiranja struktura i precizira uslove pri kojima je to moguće.Prigožin je pokazao da u rezultatu hemijskih nestabilnosti ,autokatalitički homogeni sistemi mogu, daleko od ravnoteže,obrazovati strukturne nehomogenosti u prostoru i vremenu,a mogu obrazovati i oscilirajuće strukture.Takve strukture su neravnotežne,tj., to su disipativne strukture.

3.Nestacionarnost i disipativnost kao jedna od osnovnih karakteristika žive materije.

Život organizama je moguć samo pri stalnoj izmjeni energije i materije sa okolinom.Osnovni procesi u živim organizmima se odvijaju pri neprekidnoj potrošnji energije,koja je dobija iz hrane.Živi organizmi nisu nikada u ravnoteži.Oni se nalaze u nestabilnom (metastabilnom) stanju.Život je moguć zato što za prelaz od takvog nestabilnog stanja ka stabilnom,koje odgovara potpunoj termodinamičkoj ravnoteži,treba dosta dugo vrijeme.

Kao što smo vidjeli,u otvorenim sistemima entropija se može mijenjati na način koji se razlikuje od onog za izolovane sisteme. U takvim sistemima se mogu obrazovati i postojati sredene strukture,a da se time ne narušava drugi zakon termodinamike.Kada se sistem nalazi daleko od ravnoteže,on prelazi na novi režim i formira se disipativna struktura na račun procesa koji se karakterišu produkcijom entropije različitom od nule.

Bazirajući se na nelinearnoj termodinamici, Ajgen je dao teoriju dobiološke evolucije makromolekula. U teoriji je postavljeno pitanje izgradnje fizikalne teorije prirodne selekcije na molekularnom nivou. Njegova teorija ima važnu ulogu, kako za pravilno sagledavanje odnosa biologije i fizike, tako i za dalji razvoj nauke. Pogledajmo, ukratko, neke od elemenata ove teorije.

Proces, koji vodi ka pojavi prvih živih organizama, može se podijeliti na sljedeće etape:

- 1) Obrazovanje najvažnijih hemijskih elemenata života: nukleotida i aminokiselina.
- 2) Polimerizacija ovih elemenata u razne makromolekule (polinukleotidi, polipeptidi) sa slučajnim poretkom elemenata.
- 3) Samoorganizacija dobijene smjese makromolekula kroz pojavu struktura sposobnih za reprodukciju, mutaciju i selekciju.
- 4) Pojava ćelija.
- 5) Pojava primitivnih jednoćelijskih organizama.

Teorija Ajgena je posvećena trećoj etapi. Ajgen razmatra otvoreni sistem, koji razmjenjuje sa okolinom monomere. Unutar sistema dolazi do polimerizacije i destrukcije obrazovanih polimera. U osnovi razvoja polimera leži ideja hiperciklusa. Učešće nukleinskih kiselina u procesu samoorganizacije je neophodno, jer one imaju osobinu samoreplikacije, tj., izgradnje tačnih (i pogrešnih) kopija. S druge strane, samoorganizacija je nezamisliva bez bjelančevina sa njihovim strukturama i funkcionalnim mogućnostima, a naročito sa njihovim katalitičkim svojstvima. U Ajgenovom hiperciklusu katalitičke samoreprodukcijske, polinukleotidi i polipeptidi se uzimaju kao elementi procesa samoreprodukcijske. Hiperciklus nastaje kada nukleinska kiselina I_1 , pomoću bjelančevine-katalizatora E_1 , gradi novu nukleinsku kiselinu I_2 , a ova kiselina pomoću bjelančevine E_2 gradi novu kiselinu I_3 , itd., i kada se lanac zatvori (bjelančevina E_n ponovo obrazuje prvobitnu kiselinu). Ovakav hiperciklus ima osobine samo-reprodukcijske, mutacijske i obezbjeđuje visoku tačnost obnavljanja.

Ajgen uvodi pojam selekcione sposobnosti. Za interpretaciju bioloških pojava nije dovoljna teorija informacije. Obim informacije je komplementaran entropiji. Prema tome, teorija informacije ne može dati više od termodinamike u klasičnoj formi, a da se ne razmatra kinetika obrazovanja disipativnih struktura.

Za interpretaciju bioloških pojava neophodno je istraživati nastanak informacije, instruktivnog i programirajućeg dejstva molekula-

rne i nadmolekularne informacije, tj., izučavati kvalitet informacija, a ne samo količinu. U prirodnoj selekciji najvažniji je kvalitet informacionog programa. Informacija je molekularno svojstvo i ocjenjuje se po sposobnosti makromolekula u reprodukciji.

Sljedeći korak treba da se sastoji u izgradnji ,ne fenomenološke, već atomsko-molekularne teorije biološke evolucije, sa uključivanjem realne strukture i osobina bioloških funkcionalnih molekula.

III SPECIFIČNOSTI EKSITONSKIH SISTEMA

1. Statistički ekvivalent jednačine kontinuiteta za eksitone

Smatra se da u biološkim procesima osnovnu ulogu imaju električne struje i električni biopotencijali. Ali očito je da su i drugi fizikalni mehanizmi od velikog značaja za biofizičke procese. Na veliku ulogu eksitonskog mehanizma ukazivali su Szent Gyorgyi i Frolich.

Zato je bilo interesantno ispitati koji efekti nastaju u eksitonskom sistemu uslijed kvazičestičnih struja, a mogu biti od važnosti za žive organizme. Ova istraživanja su provedena u radovima /13/ i /14/.

Razmatra se sistem bozonskih kvazičestica čiji je hamiltonijan jednak

$$H = \sum_{\vec{K}} \epsilon_{\vec{K}} B_{\vec{K}}^+ B_{\vec{K}} , \quad (\text{III.1.1})$$

i Greenovim funkcijama se ispituju struje elementarnih pobuđenja takvog sistema. Gustina struje vjerovatnosti, u koordinatnoj reprezentaciji, je jednaka :

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar}{2mi} [\psi^*(\vec{r}, t) \nabla_{\vec{r}} \psi(\vec{r}, t) - \psi(\vec{r}, t) \nabla_{\vec{r}} \psi^*(\vec{r}, t)] .$$

Ako se izvrši prelaz na operatore stvaranja i poništavanja B^+, B , onda izraz za struju vjerovatnosti postaje :

$$\vec{j}_{\vec{a}}(t) = -\frac{\hbar}{2mi} [B_{\vec{a}}^+(t) \nabla_{\vec{a}} B_{\vec{a}}(t) - B_{\vec{a}}(t) \nabla_{\vec{a}} B_{\vec{a}}^+(t)] . \quad (\text{III.1.3})$$

Osobine operatora j_a analiziraju se pomoću Greenove funkcije:

$$G_{\vec{a}-\vec{b}}(t-t') = -\frac{\hbar}{4mi} \left\{ \langle\langle B_{\vec{b}}^+(t') | \nabla_{\vec{a}} B_{\vec{a}}(t) \rangle\rangle - \langle\langle B_{\vec{a}}(t) | \nabla_{\vec{b}} B_{\vec{b}}^+(t') \rangle\rangle + \langle\langle \nabla_{\vec{a}} B_{\vec{a}}(t) | B_{\vec{b}}^+(t') \rangle\rangle - \langle\langle \nabla_{\vec{b}} B_{\vec{b}}^+(t') | B_{\vec{a}}^+(t) \rangle\rangle \right\} . \quad (\text{III.1.4})$$

Nakon izvršenih Fourier transformacija dobija se:

$$G_{\vec{K}}(E) = -\frac{\hbar k}{2m} \left\{ \langle\langle B_{\vec{K}} | B_{\vec{K}}^+ \rangle\rangle_E + \langle\langle B_{\vec{K}}^+ | B_{\vec{K}} \rangle\rangle_{-E} \right\}$$

$$\langle\langle B_{\vec{k}} | B_{\vec{k}}^+ \rangle\rangle_{\epsilon} = -\frac{i}{2\pi} \frac{1}{E - \epsilon_{\vec{k}}} , \quad \langle\langle B_{\vec{k}} | B_{\vec{k}}^+ \rangle\rangle_{-\epsilon} = -\frac{i}{2\pi} \frac{1}{E + \epsilon_{\vec{k}}} \quad (\text{III.1.5})$$

$$G_{\vec{k}}(E) = -\frac{i\hbar k}{4\pi m} \left\{ \frac{1}{E - \epsilon_{\vec{k}} + i\delta} - \frac{1}{E + \epsilon_{\vec{k}} + i\delta} \right\}, \quad \delta \rightarrow 0^+.$$

Srednja vrijednost kvazičestične struje se nalazi na osnovu spektralne teoreme:

$$\langle \vec{j}_{\vec{k}} \rangle = 2 \int_{-\infty}^{\infty} dE \operatorname{Re} G_{\vec{k}}(E) (e^{-\frac{E}{\theta}} - 1)^{-1} \quad (\text{III.1.6})$$

Konačno se za $\langle \vec{j}_{\vec{k}} \rangle$ dobije:

$$\langle \vec{j}_{\vec{k}} \rangle = -\frac{\hbar k}{2m} \operatorname{cth} \frac{\epsilon_{\vec{k}}}{2\theta} \quad (\text{III.1.7})$$

Za gustinu vjerovatnosti $\rho(\vec{r}, t) = \psi^+(\vec{r}, t)\psi(\vec{r}, t)$, odnosno $\rho_{\vec{a}}(t) = B_{\vec{a}}^+(t)B_{\vec{a}}(t)$, se analizom Greenove funkcije

$$D_{\vec{a}-\vec{b}}(t-t') = \langle\langle B_{\vec{a}}(t) | B_{\vec{b}}(t') \rangle\rangle + \langle\langle B_{\vec{b}}(t') | B_{\vec{a}}(t) \rangle\rangle \quad (\text{III.1.8})$$

dobija :

$$\langle \rho_{\vec{k}} \rangle = \operatorname{cth} \frac{\epsilon_{\vec{k}}}{2\theta} \quad (\text{III.1.9})$$

Pogledajmo pod kojim uslovima vrijedi jednačina kontinuiteta za srednje vrijednosti operatora $\vec{j}_{\vec{k}}$ i $\rho_{\vec{k}}$.

$$-\frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{r}, t) + \operatorname{div} \vec{j}(\vec{r}, t) = 0 \quad (\text{III.1.10})$$

Poslije Fourierovih transformacija može se pisati :

$$-\frac{E}{\hbar} \rho(\vec{k}, E) - \vec{k} \cdot \vec{j}(\vec{k}, E) = 0 \quad (\text{III.1.11})$$

Statistički ekvivalent jednačine kontinuiteta se dobije zamjenom operatora \vec{j} i ρ njihovim srednjim vrijednostima

$$\rho(\vec{k}, E) \rightarrow \langle \rho_{\vec{k}}(\epsilon_{\vec{k}}) \rangle, \quad \vec{j}(\vec{k}, E) \rightarrow \langle \vec{j}_{\vec{k}}(\epsilon_{\vec{k}}) \rangle, \quad E \rightarrow \epsilon_{\vec{k}} \quad (\text{III.1.12})$$

$$-\frac{\epsilon_{\vec{k}}}{\hbar} \langle \rho_{\vec{k}}(\epsilon_{\vec{k}}) \rangle - \vec{k} \cdot \langle \vec{j}_{\vec{k}}(\epsilon_{\vec{k}}) \rangle = 0$$

$$\frac{\varepsilon_{\vec{k}}}{\hbar} \operatorname{cth} \frac{\varepsilon_{\vec{k}}}{2\theta} - \vec{k} \cdot \frac{\hbar \vec{k}}{2m} \operatorname{cth} \frac{\varepsilon_{\vec{k}}}{2\theta} = 0$$

$$\varepsilon_{\vec{k}} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = 0 \quad . \quad (\text{III.1.13})$$

Vidi se da je jednačina kontinuiteta zadovoljena samo za energije bozona koje su jednake $\varepsilon_{\vec{k}} = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, a ovo vrijedi samo za idealan gas Boze čestica.

Jednačina kontinuiteta odražava očuvanje broja čestica. Ako čestice međudjeluju, onda vrijeme njihovog života postaje konačano i one nestaju, pa jednačina kontinuiteta mora da se naruši. Međutim, i kada čestice ne međudjeluju (kao što je ovdje pretpostavljeno) može doći do narušavanja jednačine kontinuiteta. Do toga dolazi uslijed postojanja energetskog procjepa. Ako je energija kvazičestica

$$\varepsilon_{\vec{k}} = \Delta + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad ,$$

gdje je Δ potrebna energija za pobuđivanje jedne molekule, jednačina kontinuiteta se narušava. To znači da ukupan broj kvazičestica nije konstantan. Narušavanje jednačine kontinuiteta znači mogućnost stvaranja dopunskih pobuđenja u sistemu, u odnosu na ona koja već postoje. Takva nova pobuđenja mogu da budu samo rezultat interferencije struja početnih pobuđenja.

Postojanje i osobine interferentnih pobuđenja se ispituje pomoću Greenove funkcije tipa struja-struja:

$$\Gamma_{\vec{a}-\vec{b}}(t-t') = \langle\langle \vec{j}_{\vec{a}}(t) | \vec{j}_{\vec{b}}(t') \rangle\rangle \quad . \quad (\text{III.1.14})$$

Za Fourierove komponente Greenove funkcije se dobije:

$$\begin{aligned} \Gamma_{\vec{k}}(E) &= \frac{i \hbar^2}{8 \pi m^2 N} \sum_{\vec{q}} \left\{ \frac{(\bar{N}_{\vec{q}} - \bar{N}_{\vec{q}+\vec{k}}) \vec{q} \cdot (2\vec{q}+\vec{k})}{E - (\varepsilon_{\vec{q}+\vec{k}} - \varepsilon_{\vec{q}})} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{(\bar{N}_{\vec{q}} - \bar{N}_{\vec{q}-\vec{k}}) \vec{q} \cdot (2\vec{q}-\vec{k})}{E - (\varepsilon_{\vec{q}} - \varepsilon_{\vec{q}-\vec{k}})} \right\} \quad (\text{III.1.15}) \end{aligned}$$

$$\bar{N}_{\vec{q}} = \langle B_{\vec{q}}^+ B_{\vec{q}} \rangle = (e^{-\frac{\varepsilon_{\vec{q}}}{\theta}} - 1)^{-1}$$

$\bar{N}_{\vec{q}}$ je srednji broj bozona na temperaturi θ .

Polovi ove funkcije daju energije novih pobuđenja, koja nastaju uslijed interferencije. Ovakva pobuđenja mogu da nastaju samo na temperaturi $\theta > 0$.

Pokazuje se da za linearne zakone disperzije bozonskih pobuđenja $E_{\vec{k}} = \hbar v k$ (fotoni i akustički fononi) funkcija $\Gamma_{\vec{k}}(E)$ nema polova. To znači da interferencija struji ovakvih pobuđenja ne daje nova pobuđenja. Ovakav zaključak vrijedi i u slučaju da je zakon disperzije oblika $E_{\vec{k}} = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ (magnoni). Za kvazičestice sa zakonom disperzije

$$E_{\vec{k}} = \Delta + \frac{-\hbar^2 k^2}{2m},$$

u slučaju jednodimenzionalne strukture, funkcija Γ ima pol, tj., postoji nova pobuđenja. Njihov zakon disperzije se može napisati u obliku

$$E_k = \hbar u k , \quad (\text{III.1.16})$$

gdje je u brzina prostiranja ovih pobuđenja. Nova pobuđenja imaju zakon disperzije sličan fononima ili fotonima, i prema tome bitno se razlikuju od pobuđenja od kojih su nastala.

Pokazuje se da u dvodimenzionalnom i trodimenzionalnom slučaju ne postoji polovi funkcije Γ . Prema tome, ovakva pobuđenja nastaju uglavnom u sistemima sa dipol-dipol interakcijama, kao što su Frenkelovi eksitoni, angularni fononi i dipolni magnoni.

Analiza osobina interferentnih pobuđenja pokazuje da se ova pobuđenja pojavljuju u jednodimenzionalnim strukturama sa dipol-dipol vezama. Moguće je da se interferentna pobuđenja pojavljuju i u trodimenzionalnim strukturama duž njihovih pravaca anizotropije, koji su jednodimenzionalne strukture. Pojava interferentnih pobuđenja u jednodimenzionalnim strukturama, i efekti koji su sa njima povezani, mogu imati veliki značaj u biofizici i makromolekularnoj fizici, jer mnoge biološke strukture pretstavljaju jednodimenzionalne lance molekula. Eksitonski mehanizam je vrlo specifičan, jer eksitonska interferentna pobuđenja, u oblasti temperatura koje odgovaraju životinjama, pokazuju jaku ovisnost transportnih osobina od vrste svjetlosti sa kojom su eksitoni stvoreni.

Ako interferentna pobuđenja, nastala u eksitonskim sistemima, imaju neku ulogu u biološkim procesima onda se to prije svega odnosi na rast, razvoj i neke genetske procese koji su dugotrajnog karaktera.

*

2. Neodržanje eksitona i zahvat energije

Poznato je da u nekim fizikalnim sistemima, kao što su eksiton, feroelektrični KDP tipa, magnetni materijali sa anizotropijom itd., ukupan broj pobuđenja ne komutira sa hamiltonijanom sistema. To znači da ukupni broj kvazičestica zavisi od vremena i prema tome, stanja takvih sistema ne mogu se smatrati kao stacionarna stanja.

Operatori stvaranja i poništavanja elementarnih pobuđenja u takvim sistemima nemaju običnu zavisnost od vremena, koja je karakteristična za stacionarna stanja sistema :

$$\hat{a}(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} Et} \quad . \quad (\text{III.2.1})$$

Njihova vremenska zavisnost je složenija, tako da je

$$-\frac{d}{dt} \int d^3\vec{r} \hat{a}(\vec{r}, t) \hat{a}(\vec{r}, t) = 0 \quad (\text{III.2.2})$$

$$\hat{a}(\vec{r}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} Ht} \hat{a}(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} Ht}$$

Sistemi koji ne održavaju broj elementarnih eksitacija su analizirani i ranije, ali se do sada nije uzimao u obzir uslov (III.2.2). U standardnom postupku se u-v transformacijom prelazi na stacionarna stanja, tako da su nestacionarni procesi, kao i njihove posljedice, sasvim izostavljeni.

Vremenska ovisnost ukupnog broja eksitona

Vremenska ovisnost ukupnog broja eksitona može se naći pomoću jednačina kretanja. Hamiltonian se uzima u obliku

$$H = \sum_{\vec{k}} Z(\vec{k}) B^+(\vec{k}, t) B(\vec{k}, t) + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} Y(\vec{k}) [B^+(\vec{k}, t) B^+(-\vec{k}, t) + B(\vec{k}, t) B(-\vec{k}, t)] , \quad Z(\vec{k}) = \Delta + X(\vec{k}) . \quad (\text{III.2.3})$$

Ovdje je korišćena metoda približne druge kvantizacije.

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} B^+(\vec{k}, t) B(\vec{k}, t) = [B^+(\vec{k}, t) B(\vec{k}, t), H] \quad (\text{III.2.4})$$

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} B(\vec{k}, t) B(-\vec{k}, t) = [B(\vec{k}, t) B(-\vec{k}, t), H]$$

* Prihvaćeno za objavljinjanje u Inter. Journ. of Quant. Chemistry

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} B^+(\vec{k}, t) B^+(-\vec{k}, t) = [B^+(\vec{k}, t) B^+(-\vec{k}, t), H]$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} B^+(\vec{k}, t) B(\vec{k}, t) = Y(\vec{k}) [B^+(\vec{k}, t) B^+(-\vec{k}, t) - B(-\vec{k}, t) B(\vec{k}, t)]$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} B^+(\vec{k}, t) B^+(-\vec{k}, t) = -Y(\vec{k}) - 2Z(\vec{k}) B^+(\vec{k}, t) B^+(-\vec{k}, t) - 2Y(\vec{k}) B^+(\vec{k}, t) B(\vec{k}, t) \quad (\text{III.2.5})$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} B(-\vec{k}, t) B(\vec{k}, t) = Y(\vec{k}) + 2Z(\vec{k}) B(-\vec{k}, t) B(\vec{k}, t) + 2Y(\vec{k}) B^+(\vec{k}, t) B(\vec{k}, t)$$

Sistem (III.2.5) može se napisati u sljedećem obliku:

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha}{dt} &= i\Omega_y \gamma, & \frac{d\beta}{dt} &= -2i\Omega_z \alpha \\ \frac{d\gamma}{dt} &= -2i\Omega_y \alpha - 2i\Omega_z \beta - 4i\Omega_y \alpha \end{aligned} \quad (\text{III.2.6})$$

$$\alpha = \alpha(\vec{k}, t) = B^+(\vec{k}, t) B(\vec{k}, t), \beta = \beta(\vec{k}, t) = B(-\vec{k}, t) B(\vec{k}, t) + B^+(\vec{k}, t) B^+(-\vec{k}, t)$$

$$\gamma = \gamma(\vec{k}, t) = B(-\vec{k}, t) B(\vec{k}, t) - B^+(\vec{k}, t) B^+(-\vec{k}, t), \Omega_y = \hbar^{-1} Y, \Omega_z = \hbar^{-1} Z(\vec{k})$$

U standardnom postupku se $u-v$ transformacijom prelazi na hamiltonijan u dijagonalnom obliku

$$H = H_0 + \sum_{\vec{k}} E(\vec{k}) b_{\vec{k}}^+ b_{\vec{k}}, \quad H_0 = -\frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} [E(\vec{k}) - X(\vec{k})] \quad (\text{III.2.7})$$

Za rješavanje sistema (III.2.6) potrebno je izabrati početne uslove Iz uslova da hamiltonijani (III.2.3) i (III.2.7) imaju iste srednje vrijednosti, kao i da zamjena $B^+(\vec{k}, t) B(\vec{k}, t)$, $B^+(-\vec{k}, t) B^+(\vec{k}, t)$ i $B(\vec{k}, t) B(-\vec{k}, t)$ daje stacionarni hamiltonijan:

$$H = \sum_{\vec{k}} \left\{ Z(\vec{k}) B^+(\vec{k}, 0) B(\vec{k}, 0) + \frac{1}{2} Y(\vec{k}) [B^+(-\vec{k}, 0) B^+(\vec{k}, 0) + B(-\vec{k}, 0) B(\vec{k}, 0)] \right\}$$

dobije se :

$$\left[\alpha(\vec{k}, t) \right]_{t=0} = \alpha(\vec{k}, 0), \left[\beta(\vec{k}, t) \right]_{t=0} = \beta(\vec{k}, 0), \left[\frac{d\alpha}{dt} \right]_{t=0} = i\Omega_y \gamma(\vec{k}, 0) \quad (\text{III.2.8})$$

Sa ovim početnim uslovima rješenje sistema (III.2.6) je:

$$\begin{aligned} \alpha(t) &= \alpha(0) \cos 2\Omega_H t + 2c \sin^2 \Omega_H t + i \frac{\Omega_y}{2\Omega_H} \gamma(0) \sin 2\Omega_H t \\ \hat{C} &= -\frac{\Omega_z^2}{2\Omega_H^2} \hat{1} + \frac{\Omega_y \Omega_z}{2\Omega_H^2} \left[\beta(0) + \frac{2\Omega_z}{\Omega_y} \alpha(0) \right], \Omega_H = \Omega_H(\vec{k}) = \sqrt{\Omega_z^2 - \Omega_y^2} \\ \beta(t) &= \beta(0) + \frac{2\Omega_z}{\Omega_y} \alpha(0) - \frac{2\Omega_z}{\Omega_y} \left\{ \alpha(0) \cos 2\Omega_H t + 2c \sin^2 \Omega_H t + i \frac{\Omega_y}{2\Omega_H} \gamma(0) \sin 2\Omega_H t \right\}, \quad (\text{III.2.9}) \\ \gamma(t) &= \frac{1}{i\Omega_y} \frac{d}{dt} \alpha(t) = \frac{1}{i\Omega_y} \left[-2\Omega_H \alpha(0) \sin 2\Omega_H t + + 4 \hat{C} \sin \Omega_H t \cos \Omega_H t + i\Omega_y \gamma(0) \cos 2\Omega_H t \right] \\ \gamma(t) &= \gamma(0) \cos 2\Omega_H t + i \frac{2\Omega_H}{\Omega_y} [\alpha(0) - c] \sin 2\Omega_H t. \end{aligned}$$

Operator ukupnog broja kvazičestica je jednak :

$$N(t) = \sum_{\vec{k}} \alpha(\vec{k}, t), \quad \frac{d}{dt} \alpha(\vec{k}, t) = 0. \quad (\text{III.2.10})$$

Jednačina kontinuiteta je sada narušena. To se i moglo očekivati uslijed neodržanja broja kvazičestica. Već je pokazano da za eksitonski sistem ne vrijedi ni statistički ekvivalent jednačine kontinuiteta.

Operator $\alpha(\vec{k}, t)$ sadrži nehomogeni član. Ovaj član daje doprinos i ako se uzme eksitonsko vakuum stanje. To je glavni kondenzor svjetlosne energije. Ova energija se ne emituje luminescencijom i ostaje u sistemu.

Srednja vrijednost operatora $\alpha(\vec{k}, t)$, za vakuum stanje i za molekularni lanac, je jednaka:

$$\bar{N}(t) = \langle 0 | N(t) | 0 \rangle = \sum_{\vec{k}} -\frac{\Omega_y^2}{\Omega_H^2(k)} \sin^2 \Omega_H(k) t. \quad (\text{III.2.11})$$

Prelaskom sa sume na integral, i sa sljedećim aproksimacijama :

$$\sum_{\vec{k}} \rightarrow \frac{Na}{2\pi} \int_{-\frac{\Delta}{2}}^{\frac{\Delta}{2}} d\vec{k}, \quad (\text{a-konstanta rešetke}), \quad \hbar \Omega(\vec{k}) = 2Y \cos \alpha k, \\ -\frac{\Omega_y^2}{\Omega_H^2(k)} = \frac{4Y^2}{\Delta^2} \cos^2 \alpha k, \quad \text{i u aproksimaciji}$$

malih valnih vektora k

$$\Omega_\mu(k) \approx \hbar^{-1}(\Delta + 2x \cos ak) \approx \hbar^{-1} (\Delta + 2x - x a^2 k^2), \quad (\text{III.2.12})$$

dobija se :

$$\mathcal{N}(t) = -\frac{N}{\pi} \frac{Y^2}{\Delta^2} \left\{ \int_{-\pi}^{\pi} d\xi \cos^2 \xi - \int_{-\pi}^{\pi} d\xi \cos \xi \cos 2\Omega_\mu(\xi)t \right\}. \quad (\text{III.2.13})$$

Treba razlikovati dva slučaja, kada je efektivna eksitonska masa pozitivna, i kada je negativna :

$$\begin{aligned} \Omega_\mu(\xi) &= \Omega_o^{(+)} - \Omega_x \xi, \quad \Omega_\mu(\xi) = \Omega_o^{(-)} + \Omega_x \xi^2 \\ \Omega_o^{(+)} &= \hbar^{-1} (\Delta + 2|x|), \quad \Omega_o^{(-)} = \hbar^{-1} (\Delta - 2|x|) \end{aligned}$$

$$\Omega_x = \hbar^{-1} |x|. \quad (\text{III.2.14})$$

Za negativnu efektivnu masu je :

$$\begin{aligned} J &\approx \frac{\cos 2\Omega_o^{(+)} t}{\sqrt{2\pi \Omega_x}} \int_{-\infty}^{\infty} d\eta \cos \eta^2 + \frac{\sin 2\Omega_o^{(+)} t}{\sqrt{2\pi \Omega_x}} \int_{-\infty}^{\infty} d\eta \sin \eta^2 = \\ &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{t \Omega_x}} (\cos 2\Omega_o^{(+)} t + \sin 2\Omega_o^{(+)} t) \end{aligned} \quad (\text{III.2.15})$$

$$\eta = \xi \sqrt{2\pi \Omega_x}, \quad \cos^2 \xi \rightarrow \cos^2 \frac{\eta}{\sqrt{2\pi \Omega_x}} \approx 1.$$

Za veliko t se dobije :

$$\mathcal{N}(t) = \begin{cases} N \frac{Y^2}{\Delta^2} \left\{ 1 - \frac{\pi}{2} \sqrt{-\frac{\Omega_o^{(+)}}{\Omega_x}} \left[j_{-\frac{1}{2}}(2\Omega_o^{(+)} t) + j_{\frac{1}{2}}(2\Omega_o^{(+)} t) \right] \right\}, & m < 0 \\ N \frac{Y^2}{\Delta^2} \left\{ 1 - \frac{\pi}{2} \sqrt{-\frac{\Omega_o^{(-)}}{\Omega_x}} \left[j_{-\frac{1}{2}}(2\Omega_o^{(-)} t) - j_{\frac{1}{2}}(2\Omega_o^{(-)} t) \right] \right\}, & m > 0 \end{cases} \quad (\text{III.2.16})$$

gdje su $j_{\pm \frac{1}{2}}$ Besselove funkcije :

$$j_{\pm \frac{1}{2}}(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sin x}{x}, \quad j_{\pm \frac{1}{2}}(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\cos x}{x}.$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \mathcal{N}(t) = -\frac{N}{\Delta^2} Y^2 \sim (10^{-4} - 10^{-2}) N = 10^4 - 10^6 \quad (\text{III.2.17})$$

Znači, sistem zahvata i održava 10^4 do 10^6 elementarnih eksitacija. Ako svako pobuđenje ima energiju od oko 5 eV, ukupna zahvaćena energija je

$$E = \Delta \lim_{t \rightarrow \infty} \mathcal{N}(t) \sim 50 \text{ KeV} - 5 \text{ MeV} . \quad (\text{III.2.18})$$

Operator $\mathcal{L}(\vec{k}, t)$ može da kreira parove eksitona sa suprotnim impulsima. Vjerovatnost ovog procesa proporcionalna je veličini

$$W(\vec{k}, t) = |\langle l_{\vec{k}} l_{-\vec{k}} | \mathcal{L}(\vec{k}, t) | 0_{\vec{k} 0_{-\vec{k}}} \rangle|^2 \quad (\text{III.2.19})$$

$$\begin{aligned} W(\vec{k}, t) &= \frac{\Omega_y^2(\vec{k}) \Omega_z^2(\vec{k})}{\Omega_H^4(\vec{k})} \sin^4 \Omega_H(\vec{k}) t + \frac{\Omega_y^2(\vec{k})}{4 \Omega_H^2(\vec{k})} \sin^2 2 \Omega_H(\vec{k}) t \approx \\ &\approx \frac{\Omega_y^2(\vec{k})}{2 \Delta^2} (1 - \cos 2 \Omega_H(\vec{k}) t) \end{aligned} \quad (\text{III.2.20})$$

Vjerovatnost za stvaranje jednog para je jednaka :

$$P(t) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} W(\vec{k}, t)$$

Korišćenjem istih aproksimacija kao i za $\mathcal{N}(t)$, dobije se :

$$P(t) = \begin{cases} \frac{Y^2}{\Delta^2} \left\{ 1 - \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{\Omega_o^{(+)}}{\Omega_x}} \left[j_{-\frac{1}{2}}(2 \Omega_o^{(+)t}) + j_{\frac{1}{2}}(2 \Omega_o^{(+)t}) \right] \right\} & m < 0 \\ \frac{Y^2}{\Delta^2} \left\{ 1 - \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{\Omega_o^{(-)}}{\Omega_x}} \left[j_{-\frac{1}{2}}(2 \Omega_o^{(-)t}) - j_{\frac{1}{2}}(2 \Omega_o^{(-)t}) \right] \right\} & m > 0 \end{cases}$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} P(t) = \frac{Y^2}{\Delta^2} \sim 10^{-4} - 10^{-2} . \quad (\text{III.2.21})$$

U sistemu se neprekidno stvaraju i uništavaju parovi eksitona. Jedan par se stvori (uništi) za svakih 10^3 eksitona.

Za malo t , $\mathcal{N}(t)$ i $P(t)$, su jednaki :

$$\mathcal{N}(t) = N \frac{Y^2}{\Delta^2} (1 - \cos 2 \Omega_o^{(+)t}), \quad P(t) = \frac{Y^2}{\Delta^2} (1 - \cos 2 \Omega_o^{(+)t}), \quad (\text{III.2.22})$$

što znači da su, za malo t , $\mathcal{N}(t)$ i $P(t)$ periodične funkcije vremena. Može se zaključiti da će poslije osvjetljavanja, u sistemu doći do difuzionih procesa. Eksitacije će difundirati u sistem i iz sistema. Za $t \rightarrow \infty$ u sistemu postoji konstantan broj eksitacija

($10^4 - 10^6$), u slučaju jednodimenzionalne strukture. Odgovarajuća energija (50 KeV - 5 MeV) ostaje permanentno u sistemu i pretpostavlja se da ima važnu ulogu u fotosintezi. U sistemu se neprekidno stvaraju i uništavaju parovi eksitona sa suprotnim impulsima.

3. Parne korelacije eksitona i disipativnost /55/

Vidjeli smo da ukupan broj eksitona zavisi od vremena. To je vodilo na ideju da se analiziraju funkcije gustine, i drugi efekti, koristeći nestacionarne operatore gustine, kao i nestacionarne operatore stvaranja i poništavanja parova.

U literaturi se do sada eksitonska dinamika analizirala pomoću stacionarnog hamiltonijana, koji je dobijen $u-v$ transformacijom. U prethodnom paragrafu je određena vremenska ovisnost ukupnog broja eksitona.

$$\begin{aligned} B_{\vec{k}}^+(t)B_{\vec{k}}(t) &= \alpha_1 + \alpha_2 B_{\vec{k}}^+(0)B_{\vec{k}}(0) + \alpha_3 B_{-\vec{k}}(0)B_{\vec{k}}^+(0) + \alpha_3^* B_{\vec{k}}^+(0)B_{\vec{k}}^+(0) \\ B_{-\vec{k}}(t)B_{\vec{k}}(t) &= \beta_1 + \beta_2 B_{\vec{k}}^+(0)B_{\vec{k}}(0) + \beta_3 B_{-\vec{k}}(0)B_{\vec{k}}(0) + \beta_3^* B_{\vec{k}}^+(0)B_{-\vec{k}}^+(0) \\ B_{\vec{k}}^+(t)B_{\vec{k}}^+(t) &= \beta_1^* + \beta_2^* B_{\vec{k}}^+(0)B_{\vec{k}}(0) + \beta_3^* B_{\vec{k}}^+(0)B_{-\vec{k}}^+(0) + \beta_3^* B_{-\vec{k}}(0)B_{\vec{k}}(0) \\ \alpha_1 = \alpha_1(\vec{k}, t) &= \frac{\Omega_y^2}{2\Omega^2} (1 - \cos 2\Omega t) \end{aligned} \quad (\text{III.3.1})$$

$$\alpha_2 = \alpha_2(\vec{k}, t) = 1 + \frac{\Omega_y^2}{\Omega^2} (1 - \cos 2\Omega t), \quad \beta_1 = -\alpha_3$$

$$\alpha_3 = \frac{\Omega_y \Omega_z}{2} (1 - \cos 2\Omega t) + i \frac{\Omega_y}{2\Omega} \sin 2\Omega t, \quad \beta_2 = \beta_2(\vec{k}, t) = 2\beta_1$$

$$\beta_3 = -\frac{\Omega_y^2}{2\Omega^2} - \frac{\Omega^2 + \Omega_z^2}{2\Omega^2} \cos 2\Omega t - i \frac{\Omega_z}{\Omega} \sin 2\Omega t$$

$$\beta_4 = -\alpha_1, \quad \Omega^2 = \Omega_z^2 - \Omega_y^2, \quad \Omega = \Omega(\vec{k}), \quad \Omega_z = \hbar^{-1} Z(\vec{k}), \quad \Omega_y = \hbar^{-1} Y(\vec{k}).$$

Transformacija

(III.3.2)

$$B_{\vec{k}}(0) = u(\vec{k})A_{\vec{k}}(0) + v(\vec{k})A_{-\vec{k}}(0), \quad B_{\vec{k}}^+(0) = u(\vec{k})A_{\vec{k}}^+(0) + v(\vec{k})A_{-\vec{k}}^+(0)$$

$$u^2(\vec{k}) = \frac{1}{2} \left(\frac{\Omega_z}{\Omega} + 1 \right), \quad v^2(\vec{k}) = \frac{1}{2} \left(\frac{\Omega_z}{\Omega} - 1 \right), \quad u(\vec{k})v(\vec{k}) = -\frac{\Omega_y}{2\Omega},$$

dijagonalizira stacionarni hamiltonijan (III.2.8) :

$$H = H_0 + \frac{\hbar}{2} \sum_{\vec{q}} [\Omega(\vec{q}) A_{\vec{q}}^{\dagger}(0) A_{\vec{q}}(0) - \frac{\hbar}{2} \sum_{\vec{q}} [\Omega_z(\vec{q}) - \Omega(\vec{q})]] . \quad (\text{III.3.3})$$

Zamjenom operatora $B_{\vec{k}}^{\dagger}(0)$ i $B_{\vec{k}}(0)$ sa operatorima (III.3.2) dobije se

$$B_{-\vec{k}}(t) B_{\vec{k}}(t) = -\frac{\Omega_y}{2\Omega} - \frac{\Omega_y}{\Omega} A_{\vec{k}}^{\dagger}(0) A_{\vec{k}}(0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\Omega_z}{\Omega} + 1 \right) e^{-2i\Omega t} A_{-\vec{k}}^{\dagger}(0) A_{\vec{k}}^{\dagger}(0) \\ + e^{-2i\Omega t} A_{-\vec{k}}(0) A_{\vec{k}}(0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\Omega_z}{\Omega} - 1 \right) e^{2i\Omega t} A_{\vec{k}}^{\dagger}(0) A_{-\vec{k}}^{\dagger}(0)$$

$$B_{\vec{k}}^{\dagger}(t) B_{-\vec{k}}^{\dagger}(t) = -\frac{\Omega_y}{2\Omega} - \frac{\Omega_y}{\Omega} A_{\vec{k}}^{\dagger}(0) A_{\vec{k}}(0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\Omega_z}{\Omega} - 1 \right) e^{-2i\Omega t} \\ \cdot A_{-\vec{k}}(0) A_{\vec{k}}(0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\Omega_z}{\Omega} + 1 \right) e^{2i\Omega t} A_{\vec{k}}^{\dagger}(0) A_{-\vec{k}}^{\dagger}(0), \quad (\text{III.3.4})$$

$$B_{\vec{k}}^{\dagger}(t) B_{\vec{k}}(t) = \frac{1}{2} \left(\frac{\Omega_z}{\Omega} - 1 \right) + \frac{\Omega_z}{\Omega} A_{\vec{k}}^{\dagger}(0) A_{\vec{k}}(0) - \frac{\Omega_y}{2\Omega} e^{-2i\Omega t} \\ \cdot A_{-\vec{k}}(0) A_{\vec{k}}(0) - \frac{\Omega_y}{2\Omega} e^{2i\Omega t} A_{\vec{k}}^{\dagger}(0) A_{-\vec{k}}^{\dagger}(0) .$$

Iz ovih relacija se vidi da su nestacionarni broj eksitona i nestacionarni operatori kreiranja i uništavanja parova, funkcije vremena i stacionarnih eksitonskih operatora.

Nestacionarne parne korelacijske u eksitonskom sistemu se mogu analizirati pomoću Greenove funkcije

$$\Gamma_1(\vec{k}, t) = \langle\langle b_{-\vec{k}}(t) b_{\vec{k}}(t) | b_{\vec{k}}^{\dagger}(0) b_{-\vec{k}}^{\dagger}(0) \rangle\rangle, \quad (\text{III.3.5})$$

a nestacionarne fluktuacije pomoću Greenove funkcije

$$\phi(\vec{k}, t) = \langle\langle b_{\vec{k}}^{\dagger}(t) b_{\vec{k}}(t) | b_{\vec{k}}^{\dagger}(0) b_{\vec{k}}(0) \rangle\rangle. \quad (\text{III.3.6})$$

Operatori b i b^+ su u Heisenbergovoj reprezentaciji :

$$b_{\vec{k}}^{\dagger}(t) b_{\vec{k}}(t) = e^{-\frac{Ht}{\hbar}} B_{\vec{k}}^{\dagger}(t) B_{\vec{k}}(t) e^{-\frac{Ht}{\hbar}}. \quad (\text{III.3.7})$$

Interesantno je analizirati i stacionarne procese pomoću Greenovih funkcija

$$G_1(\vec{k}, t) = \langle\langle a_{-\vec{k}}(t) a_{\vec{k}}(t) | a_{\vec{k}}^{\dagger}(0) a_{-\vec{k}}^{\dagger}(0) \rangle\rangle, \quad (\text{III.3.8})$$

za stacionarne parne korelacije, i

$$F(\vec{k}, t) = \langle\langle a_{\vec{k}}^+(t) a_{\vec{k}}^-(t) | a_{\vec{k}}^+(0) a_{\vec{k}}^-(0) \rangle\rangle \quad (\text{III.3.9})$$

za stacionarne fluktuacije gustine.

$$(a_{\vec{k}}^-(t) = e^{-\frac{Ht}{\hbar\omega}} A_{\vec{k}}^-(0) e^{-\frac{Ht}{\hbar\omega}}, a_{\vec{k}}^+(t) = e^{-\frac{Ht}{\hbar\omega}} A_{\vec{k}}^+(0) e^{-\frac{Ht}{\hbar\omega}})$$

Hamiltonijan eksitonskog sistema, u Heisenbergovoj slici, je jednak:

$$H(t) = e^{-\frac{Ht}{\hbar\omega}} H e^{-\frac{Ht}{\hbar\omega}} = H_0 + \hbar^{-1} \sum_{\vec{q}} -\Omega(\vec{q}) a_{\vec{q}}^+(t) a_{\vec{q}}^-(t) \quad (\text{III.3.10})$$

Potražimo prvo Greenovu funkciju G_1 stacionarnih parnih korelacija.

$$\begin{aligned} i \frac{d}{dt} G_1(\vec{k}, t) &= i \delta(t) \left\langle \left[a_{-\vec{k}}(0) a_{\vec{k}}^-(0), a_{\vec{k}}^+(0) a_{-\vec{k}}^+(0) \right] \right\rangle + \\ &+ \hbar^{-1} \langle\langle \left[a_{-\vec{k}}(t) a_{\vec{k}}^-(t), H \right] | a_{\vec{k}}^+(0) a_{-\vec{k}}^+(0) \rangle\rangle \end{aligned} \quad (\text{III.3.11})$$

$$\left\langle \left[a_{-\vec{k}}(0) a_{\vec{k}}^-(0), a_{\vec{k}}^+(0) a_{-\vec{k}}^+(0) \right] \right\rangle = (1 + \delta_{\vec{k}, 0})(1 + 2 \langle a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}}^- \rangle)$$

$$\langle a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}}^- \rangle = \langle A_{\vec{k}}^+ A_{\vec{k}}^- \rangle = (e^{-\frac{\hbar\Omega(\vec{k})}{\theta}} - 1)^{-1}$$

$$K_1 = (1 + \delta_{\vec{k}, 0})(1 + 2 \frac{1}{e^{-\frac{\hbar\Omega(\vec{k})}{\theta}} - 1}) = (1 + \delta_{\vec{k}, 0}) \operatorname{cth} \frac{\hbar\Omega}{2\theta}$$

Poslije Fourierovih transformacija

$$G_1(\vec{k}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega G_1(\vec{k}, \omega) e^{-i\omega t}, \quad \delta(t) = -\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t}$$

dobije se

$$G_1(\vec{k}, \omega) = \frac{i K_1}{2\pi} \frac{1}{\omega - 2\Omega} \quad (\text{III.3.12})$$

Greenove funkcije, koje imaju korelatore jednake nuli, i same su jednake nuli (računaju se sa dijagonalnim hamiltonijanom). To znači da je Greenova funkcija $F(\vec{k}, t)$, koja odgovara stacionarnim fluktuacijama gustine, jednaka nuli. Prema tome, u eksitonskom sistemu nema stacionarnih fluktuacija gustine.

Potržimo sada Greenovu funkciju nestacionarnih parnih korelacija.

$$i \frac{d}{dt} \bar{\Gamma}_1(\vec{k}, t) = i \delta(t) \left\langle [b_{-\vec{k}}(0)b_{\vec{k}}(0), b_{\vec{k}}^+(0)b_{-\vec{k}}^+(0)] \right\rangle + \\ + h^{-1} \ll \left[b_{-\vec{k}}(t)b_{\vec{k}}(t), H \right] | b_{\vec{k}}^+(0)b_{-\vec{k}}^+(0) \gg$$

$$i \frac{d}{dt} \bar{\Gamma}_1(\vec{k}, t) = i \delta(t) - \frac{\Omega_z}{2} K_1 + -\frac{\Omega}{2} (-\frac{\Omega_z}{2} + 1)^2 e^{-2i\Omega t} G_1(\vec{k}, t) \\ - -\frac{\Omega}{2} (-\frac{\Omega_z}{2} - 1)^2 e^{2i\Omega t} G_2(\vec{k}, t)$$

$$G_2(\vec{k}, t) = \ll a_{\vec{k}}^+(t)a_{-\vec{k}}^+(t) | a_{-\vec{k}}(0)a_{\vec{k}}(0) \gg, \quad (\text{III.3.13})$$

$$\bar{\Gamma}_1(\vec{k}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \bar{\Gamma}_1(\vec{k}, \omega) e^{-i\omega t}, \quad e^{-2i\Omega t} = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega f_{-}(\vec{k}, \omega) e^{-i\omega t} \\ f_{-}(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{it(\omega - 2\Omega)} = \delta(\omega - 2\Omega) \\ f_{+}(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{it(\omega + 2\Omega)} = \delta(\omega + 2\Omega) \\ G_2(\vec{k}, \omega) = -G(\vec{k}, \omega)$$

Konačan rezultat za Greenovu funkciju $\bar{\Gamma}_1$ je :

$$\bar{\Gamma}_1(\vec{k}, \omega) = \frac{i K_1}{2\pi} \left\{ \frac{\Omega_z}{2\Omega} \frac{1}{\omega} + \frac{(\Omega_z + \Omega)^2}{8\Omega^2} \frac{1}{\omega - 4\Omega} - \frac{(\Omega_z - \Omega)^2}{8\Omega^2} \frac{1}{\omega + 4\Omega} \right\}, \quad (\text{III.3.14})$$

a za funkciju $\bar{\phi}(\vec{k}, \omega)$:

$$\bar{\phi}(\vec{k}, \omega) = \frac{i K_1}{2\pi} \frac{\Omega_z}{8\Omega^2} \left(\frac{1}{\omega - 4\Omega} - \frac{1}{\omega + 4\Omega} \right). \quad (\text{III.3.15})$$

Iz analize dobijenih Greenovih funkcija se vidi da nestacionarne parne korelacije daju pol sa dvostrukom energijom. Prva posljedica nestacionarnosti je dvostruka vrijednost energije elementarnih eksitacija, u procesu parnih korelacija. Drugi zaključak je da se u eksitonskom sistemu pojavljuju nestacionarne fluktuacije gustine, praćene izmjenom eksitacija energije $4 \hbar\Omega$, dok se stacionarne flu-

ktuacije gustine ne pojavljuju.

Nestacionarne korelacione funkcije

U cilju da se podrobnije analiziraju procesi parnih korelacija i fluktuacija gustine, analiziraćemo korelacione funkcije koje odgovaraju ovim procesima.

Greenova funkcija nestacionarnih parnih korelacija se može napisati u sljedećem obliku :

$$g(\vec{k}, \omega) = \frac{i}{2\pi} \left\{ \frac{A_1}{\omega} + \frac{A_2}{\omega - \omega_0} + \frac{A_3}{\omega + \omega_0} \right\}, \quad \frac{\partial A_s}{\partial \omega} = 0, \quad s = 1, 2, 3. \quad (\text{III.3.16})$$

U ovoj situaciji, kada postoji pol $\omega = 0$, korelaciona funkcija se ne može odrediti standardnim načinom, tj., primjenom Dirakove relacije

$$\frac{1}{x \pm i\delta} = P \frac{1}{x} \mp i\pi \delta(x).$$

Standardni postupak se bazirao na primjeni relacije koja povezuje retardiranu Greenovu funkciju $G(\omega)$ i njenu spektralnu intenzivnost $J(\omega)$:

$$G(\omega) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{e^{i\omega' \omega}}{\omega' - \omega} J(\omega'), \quad \beta = \hbar^{-1}\theta, \quad \text{Im } \omega > 0. \quad (\text{III.3.17})$$

Teorema Bogoliubova-Parasiuka dokazuje da je retardirana Greenova funkcija analitična u gornjoj polovini kompleksne ω' ravni. Može se pokazati da vrijedi (/33/ strana 226) :

$$(e^{\beta\omega} - 1) J(\omega) = G(\omega + i\delta) - G(\omega - i\delta) \quad (\text{III.3.18})$$

Ako je Greenova funkcija sastavljena od operatora \hat{A} i \hat{B}

$$G(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle\langle \hat{A}(t) | \hat{B}(t) \rangle\rangle e^{i\omega t}, \quad (\text{III.3.19})$$

odgovarajuća korelaciona funkcija je jednaka :

$$\begin{aligned} \langle\langle \hat{B}(0) \hat{A}(t) \rangle\rangle &= C(t) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega J(\omega) e^{-i\omega t} = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{G(\omega + i\delta)}{e^{\beta\omega} - 1} - \frac{G(\omega - i\delta)}{e^{-\beta\omega} - 1} e^{-i\omega t} d\omega \end{aligned} \quad (\text{III.3.20})$$

Za Greenovu funkciju

$$G(\omega) = \frac{i}{2\pi} \frac{K}{\omega - \omega_0}, \quad \omega \geq 0, \quad \frac{\partial K}{\partial \omega} = 0,$$

vrijedi

$$G(\omega + i\delta) - G(\omega - i\delta) = \frac{i}{2\pi} \frac{K}{\omega - \omega_0} [-2i\pi\delta(\omega - \omega_0)] = K\delta(\omega - \omega_0)$$

$$J(\omega) = \frac{K\delta(\omega - \omega_0)}{e^{\beta\omega} - 1}. \quad (\text{III.3.21})$$

Na osnovu ovih relacija, korelaciona funkcija je jednaka :

$$C(t) = \frac{K e^{-i\omega_0 t}}{e^{\beta\omega_0} - 1}. \quad (\text{III.3.22})$$

Primjenjena procedura ne vrijedi u slučaju da Greenova funkcija ima pol $\omega = 0$, tj., ako je ona jednaka

$$G(\omega) = \frac{i}{2\pi} \frac{K}{\omega}. \quad (\text{III.3.23})$$

Tada je spektralna intenzivnost

$$J(\omega) = K \frac{\delta(\omega)}{e^{\beta\omega} - 1},$$

i za korelacionu funkciju se dobije beskonačna vrijednost.

Opisaćemo opštiji metod, razvijen od strane B.S.Tošića /55/, pomoću koga se može naći spektralna intenzivnost korelacione funkcije. Kontura integriranja se deformira duž realne ose u (III.3.17) tako da se zatvori u donjoj poluravni ω' i prolazi kroz ω u gornju polovicu. Tačka $\omega = 0$ je izvan konture. Tada je

$$G(\omega) = \frac{1}{2\pi i} \oint_L d\omega' \frac{e^{\beta\omega'}}{\omega - \omega'} J(\omega'), \quad (\text{III.3.24})$$

gdje je L opisana kontura. Poincaré-Bertrandova formula pokazuje da je kvadrat singularnog integrala

$$\frac{1}{2\pi} \oint_L \frac{d\omega'}{\omega - \omega'}$$

jedinični operator. Primjenom tog operatora, sa lijeve strane, na (III.3.24) dobije se

$$\frac{1}{2\pi i} \oint_L d\omega' \frac{G(\omega')}{\omega' - \omega} = \frac{1}{4} (e^{\beta\omega} - 1) J(\omega) \quad .(III.3.25)$$

U slučaju da Greenova funkcija ima oblik

$$G(\omega) = \frac{i}{2\pi} \frac{K}{\omega - \omega_0},$$

na osnovu opšte teorije integrala Cauchy tipa, dobije se za spektralnu intenzivnost sljedeći izraz:

$$J(\omega) = - \frac{i K}{\pi} \frac{1}{(e^{\beta\omega} - 1)(\omega - \omega_0)},$$

a za korelacionu funkciju:

$$C(t) = - \frac{i K}{\pi} \oint_L d\omega \frac{e^{-i\omega t}}{(e^{\beta\omega} - 1)(\omega - \omega_0)} = \quad .(III.3.26)$$

$$= - \frac{i K}{\pi} i \tilde{\pi} \text{Res}_{\omega=\omega_0} \frac{e^{-i\omega t}}{(e^{\beta\omega} - 1)(\omega - \omega_0)} = K e^{-i\omega t} (e^{\beta\omega} - 1)$$

Na taj način se vidi da ovakav metod vodi na isti rezultat kao i standardni postupak.

Ako je Greenova funkcija oblika $G(\omega) = \frac{i}{2\pi} \frac{K}{\omega}$, kontura se zatvara kao i prije u donjoj poluravni, a u gornjoj prolazi kroz tačku ω . Sada se $\omega = 0$ nalazi u konturi:

$$J(\omega) = - \frac{i K}{\pi} \frac{1}{(e^{\beta\omega} - 1)\omega},$$

$$C(t) = - \frac{i K}{\pi} i \tilde{\pi} \text{Res}_{\omega=0} \frac{e^{-i\omega t}}{(e^{\beta\omega} - 1)\omega} = K \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{d}{dt} \left(\omega \frac{e^{-i\omega t}}{e^{\beta\omega} - 1} \right)$$

$$C(t) = - K \left(\frac{1}{2} + i \frac{t}{\beta} \right) \quad . \quad (III.3.27)$$

Postupak se može primjeniti i u slučaju da Greenova funkcija ima pol n-tog reda za $\omega = 0$:

$$G(\omega) = - \frac{i K}{2\pi} \frac{1}{\omega^n}$$

$$C(t) = -\frac{iK}{\mathcal{R}} i \Im \text{Res} \frac{e^{-i\omega t}}{(e^{\beta\omega} - 1)\omega^n} = \\ = \frac{K}{n!} \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{d^n}{d\omega^n} \left(-\frac{\omega e^{-i\omega t}}{e^{\beta\omega} - 1} \right) . \quad (\text{III.3.28})$$

Metod vrijedi i za polove n-tog reda $\omega = \omega_0$. U tom slučaju kontura sadrži tačku ω_0 , a ne obuhvata $\omega = 0$.

Na osnovu (III.3.28) se za korelacionu funkciju dobije :

$$C_G(\vec{k}, t) = -A_1 \left(\frac{1}{2} + \frac{it\theta}{\hbar} \right) + \frac{A_2 e^{-i\omega_0 t}}{e^{-\frac{i\omega_0}{\theta}} - 1} + \frac{A_3 e^{-i\omega_0 t}}{e^{-\frac{i\omega_0}{\theta}} - 1} . \quad (\text{III.3.29})$$

$$C_{\vec{r}_z}(\vec{k}, t) = \langle b_{\vec{k}}^+(0) b_{-\vec{k}}^+(0) b_{-\vec{k}}(t) b_{\vec{k}}(t) \rangle = \text{Re } C_{\vec{r}_z} + i \text{Im } C_{\vec{r}_z} \quad (\text{III.3.30})$$

$$\text{Re } C_{\vec{r}_z} = -\frac{K_1}{4} (1 + \cos 4\Omega t - \frac{\Omega_z^2 + \Omega^2}{2\Omega\Omega_z} \cos 4\Omega t \operatorname{cth} \frac{2\hbar\Omega}{\theta}) = \Phi'(\Omega_z) \quad (\text{III.3.31})$$

$$\text{Im } C_{\vec{r}_z} = -\frac{K_4}{4} \left(-\frac{2t\theta}{\hbar} - \frac{\Omega_z^2 + \Omega^2}{2\Omega\Omega_z} \sin 4\Omega t + \sin 4\Omega t \operatorname{cth} \frac{2\hbar\Omega}{\theta} \right) = \Phi''(\Omega_z)$$

Kao što je poznato, imaginarni dio korelacione funkcije karakteriše disipativnu sposobnost sredine. Iz formule za $\text{Im } C_{\vec{r}_z}$ vidi se da, u slučaju nestacionarnih parnih korelacija, disipativna sposobnost sredine raste linearno proporcionalno vremenu, što je takođe interesantna osobina nestacionarnih procesa u odnosu na stacionarne. Kod stacionarnih procesa imaginarni dio korelacione funkcije je periodična funkcija vremena, pa je i disperzija, u srednjem, konstantna.

Dobijeni rezultat o disipativnosti sistema, koja poslije dužih vremenskih intervala postaje dominantan efekat, svakako da ima značaj sa biološkog aspekta, jer kao što je poznato (Prigožin, Nikolis) biosistemi su karakterisani visokom disipativnošću. Eksitonska disipativnost, do koje smo došli, samo potvrđuje činjenicu da bio-objekti imaju izvanrednu sposobnost za apsorbovanje svjetlosti.

Za korelacionu funkciju, koja odgovara Greenovoj funkciji \vec{r}_z , dobije se:

$$C_{\vec{r}_z}(\vec{k}, t) = \langle b_{-\vec{k}}(0) b_{\vec{k}}^+(0) b_{\vec{k}}^+(t) b_{-\vec{k}}^-(t) \rangle = -\Phi'(-\Omega_z) - i\Phi''(-\Omega_z), \quad (\text{III.3.32})$$

a za stacionarnu korelacionu funkciju:

$$C_{G_1}(\vec{k}, t) = \langle a_{\vec{k}}^+(0) a_{-\vec{k}}^+(0) a_{-\vec{k}}(t) a_{\vec{k}}(t) \rangle = \operatorname{Re} C_{G_1} + i \operatorname{Im} C_{G_1}$$

$$\operatorname{Re} C_{G_1} = \frac{K_1 \cos 2\Omega t}{e^{-\frac{\hbar\Omega}{\theta}} - 1} = \varphi'(\Omega)$$

(III.3.33)

$$\operatorname{Im} C_{G_1} = - \frac{K_1 \sin 2\Omega t}{e^{-\frac{\hbar\Omega}{\theta}} - 1} = \varphi''(\Omega)$$

Avansovana stacionarna korelaciona funkcija je jednaka :

$$C_{G_2}(\vec{k}, t) = \langle a_{-\vec{k}}(0) a_{\vec{k}}(0) a_{\vec{k}}^+(t) a_{-\vec{k}}^+(t) \rangle = -\varphi'(-\Omega) + i \varphi''(-\Omega)$$

(III.3.34)

Za eksitone je $\Omega_x \gg \Omega_y$ tj., $\Omega_x \approx \Omega$, $\hbar\Omega \gg \theta$, tako da je

$$\operatorname{cth} \frac{\hbar\Omega}{\theta} \approx 1,$$

$$K_1 \approx 1 + \delta_{o\vec{k}}$$

Sa ovim aproksimacijama, i za $t \rightarrow 0$, je :

$$\gamma = \langle b_{\vec{k}}^+(0) b_{-\vec{k}}^+(0) b_{-\vec{k}}(0) b_{\vec{k}}(0) \rangle \approx -\frac{1 + \delta_{o\vec{k}}}{4} \approx$$

$$\approx -\langle b_{-\vec{k}}(0) b_{\vec{k}}(0) b_{\vec{k}}^+(0) b_{-\vec{k}}^+(0) \rangle \equiv -\tilde{\gamma}. \quad (\text{III.3.35})$$

Srednje vrijednosti, koje odgovaraju funkciji G , su :

$$\langle a_{\vec{k}}^+(0) a_{-\vec{k}}^+(0) a_{-\vec{k}}(0) a_{\vec{k}}(0) \rangle \approx K_1 e^{-\frac{2\hbar\Omega}{\theta}}$$

$$\langle a_{-\vec{k}}(0) a_{\vec{k}}(0) a_{\vec{k}}^+(0) a_{-\vec{k}}^+(0) \rangle \approx K_1. \quad (\text{III.3.36})$$

$\tilde{\gamma}$ je mnogo veće od odgovarajuće stacionarne vrijednosti, dok su stacionarne i nestacionarne avansovane korelacije istog reda veličine za $t = 0$.

Srednja vrijednost $\langle b_{\vec{k}}^+(0) b_{-\vec{k}}^+(0) b_{\vec{k}}(0) b_{-\vec{k}}(0) \rangle$ je jednaka

$\lim_{t \rightarrow 0} \operatorname{Re} C_{G_2}(\vec{k}, t)$, i kao što se vidi, negativna je. S druge strane, realni dio korelacione funkcije, koja opisuje proces raspršenja, je proporcionalna izvodu presjeka raspršenja u odnosu na energiju. Slijedi da je negativan znak $\tilde{\gamma}$ posljedica smanjivanja presjeka raspršenja sa energijom.

Negativne vrijednosti korelacione funkcije, za $t = 0$, nisu neobične.

čne.U eksperimentu Brockhousa i Popesa,kod neutronskog raspršenja na tečnom olovu,nađena je negativna vrijednost korelacione funkcije za fluktuacije gustine kristala pri $t=0$.

Disipacija,opisana imaginarnim dijelom korelacionih funkcija,je takođe različita za stacionarne parne korelacije u odnosu na stacionarne.

U slučaju nestacionarnih parnih korelacija može se zaključiti da se disipacija povećava,dok je kod stacionarnih procesa periodična funkcija vremena.Ovo je već ranije prokomentarisano i može da posluži kao objašnjenje za visoku apsorpcionu moć,u odnosu na svjetlost,koju posjeduju biološki objekti,u prvom redu biljke.

Kao što je prije bilo pokazano,u eksitonskom sistemu postoje samo nestacionarne fluktuacije.Korelacione funkcije su u tom slučaju jednake :

$$C_{\phi}(\vec{k},t) = \langle b_{\vec{k}}^+(0)b_{\vec{k}}^-(0)b_{\vec{k}}^+(0)b_{\vec{k}}^-(0) \rangle = \operatorname{Re} C_{\phi} + i \operatorname{Im} C_{\phi}$$

$$\operatorname{Re} C_{\phi} = \frac{K_1 \Omega_y^2}{8 \Omega \Omega_z} \cos 4\Omega t \operatorname{cth} \frac{2\hbar\Omega}{\theta} \quad (\text{III.3.37})$$

$$\operatorname{Im} C_{\phi} = \frac{K_1 \Omega_y^2}{8 \Omega \Omega_z} \sin 4\Omega t$$

Uz već navedene aproksimacije,i za $t \rightarrow 0$, je :

$$\langle b_{\vec{k}}^+(0)b_{\vec{k}}^-(0)b_{\vec{k}}^+(0)b_{\vec{k}}^-(0) \rangle \approx \frac{1 + \delta_{\vec{o}\vec{k}}}{8} \left(\frac{Y}{\Delta} \right)^2 \quad (\text{III.3.38})$$

Dobijene srednje vrijednosti za nestacionarne fluktuacije gustine su za pet do šest puta manje od srednjih nestacionarnih parnih korelacija.Prema tome,nestacionarne parne korelacije su važniji efekat u eksitonskom sistemu.

Korisno je izračunati korelacione funkcije preko relacije

$$C(\vec{n},t) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} C_g(\vec{k},t) e^{i\vec{k}\vec{n}} \quad (\text{III.3.39})$$

gdje je N broj atoma u kristalu.Koriste se sljedeće aproksimacije:

$$\hbar\Omega \gg \theta ; \quad \operatorname{cth} \frac{\hbar\Omega}{\theta} \approx 1 \quad (\text{III.3.40})$$

$$\frac{\Omega_z^2 + \Omega_y^2}{2\hbar\Omega\Omega_z} \approx 1 + O(-\frac{Y^4}{\Delta^4}) ; \quad -\frac{\Omega_z}{\Omega} = 1 + -\frac{Y^2}{2\Delta} + O(-\frac{Y^4}{\Delta^4})$$

$$\cos 4t\Omega(k) \approx \cos 4\Omega_0 t, \sin 4t\Omega(t), \Omega_0 \approx \frac{h}{\Delta} \approx 5 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$$

$$c_{G_1}(\vec{n}, t) = -\frac{1}{4}(1 + i\frac{2t\theta}{h}) \left[\delta_{\vec{n}, \vec{0}} + \frac{1}{2\Delta^2} \sum_{\vec{m}} Y(\vec{m}-\vec{n})Y(\vec{m}) \right]$$

$$c_{G_2}(\vec{n}, t) = -\frac{1}{4} \left[1 + 2 \cos 4\Omega_0 t + 2i \left(\frac{t\theta}{h} + \sin 4\Omega_0 t \right) \right] \left[\delta_{\vec{n}, \vec{0}} + \frac{1}{2\Delta^2} \sum_{\vec{m}} Y(\vec{n}-\vec{m})Y(\vec{m}) \right] \quad (\text{III.3.41})$$

$$c_\phi(\vec{n}, t) = (\cos 4\Omega_0 t + i \sin 4\Omega_0 t) \frac{1}{8\Delta^2} \sum_{\vec{m}} Y(\vec{n}-\vec{m})Y(\vec{m})$$

Za stacionarni slučaj korelaceone funkcije, u konfiguracionom prostoru i sa istim aproksimacijama, su jednake :

$$c_{G_1}(\vec{n}, t) = e^{-2i\Omega_0 t} - \frac{2\Delta}{\theta} \delta_{\vec{n}, \vec{0}}$$

$$c_{G_2}(\vec{n}, t) = e^{2i\Omega_0 t} \delta_{\vec{n}, \vec{0}} \quad (\text{III.3.42})$$

Može se zaključiti da korelaceone funkcije, za parne korelacije (stacionarne i nestacionarne), imaju tendenciju lokalizacije na jednom čvorištu. S druge strane, fluktuacije gustine nemaju tu osobinu.

Takođe se može analizirati funkcija širenja, i izvršiti upoređivanje sa odgovarajućim analognim slučajem. Ako se uzme poprečni presjek raspršenja S u Gaussovom modelu, $S = e^{-\frac{\tilde{Y}^2}{2\sigma^2}}$, funkcija širenja se može odrediti prema relaciji :

$$G_g(t) = \frac{1}{2} \left| \sum_{\vec{n}} n^2 c_g(\vec{n}, t) \right| \quad (\text{III.3.43})$$

Premda (III.3.41) i (III.3.42) dobije se

$$G_g(t) = 3a^2 \frac{\tilde{Y}^2}{\Delta^2} \sqrt{1 + \frac{4\theta^2 t^2}{h^2}}$$

$$G_{G_2}(t) = 3a^2 \frac{\tilde{Y}^2}{\Delta^2} \sqrt{(1 + 2 \cos 4\Omega_0 t)^2 + 4 \left(\frac{\theta t}{h} + \sin 4\Omega_0 t \right)^2}$$

$$G_\phi(t) = 3a^2 \frac{\tilde{Y}^2}{\Delta^2}, \quad G_{G_1}(t) = G_{G_2}(t) = 0. \quad (\text{III.3.44})$$

Korišćena je aproksimacija najbližih susjeda, gdje je $a \sim 5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ konstanta rešetke, a \tilde{Y} matrični element dipol-dipol interakcije

između najbližih susjeda. Funkcije širenja G_1 i G_2 približno odgovaraju tzv. kristalnom modelu. Nestacionarne parne korelacijske imaju osobine analogne osobinama kod kristala u kome se dešavaju fluktuacije gustine uslijed bliskog sporog prolaska neutrona.

4. Entropija eksitonskog sistema

Hamiltonijan eksitonskog sistema, u harmonijskoj aproksimaciji, ima oblik :

$$H = \sum_{\vec{k}} X(\vec{k}) B^+(\vec{k}, t) B(\vec{k}, t) + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} Y(\vec{k}) [B(-\vec{k}, t) B(\vec{k}, t) + B^+(\vec{k}, t) B^+(-\vec{k}, t)] . \quad (\text{III.4.1})$$

Kada se zamijene izrazi za operatore $B^+(\vec{k}, t)B(\vec{k}, t)$, $B(-\vec{k}, t)B(\vec{k}, t)$ i $B^+(-\vec{k}, t)B^+(\vec{k}, t)$, preko operatora $B^+(\vec{k}, 0)B(\vec{k}, 0)$, $B^+(-\vec{k}, 0)B^+(\vec{k}, 0)$, $B(-\vec{k}, 0)B(\vec{k}, 0)$, dobije se stacionarni hamiltonijan

$$H = \sum_{\vec{k}} X(\vec{k}) B^+(\vec{k}, 0) B(\vec{k}, 0) + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} Y(\vec{k}) [B(-\vec{k}, 0) B(\vec{k}, 0) + B^+(-\vec{k}, 0) B^+(\vec{k}, 0)] . \quad (\text{III.4.2})$$

Ovaj hamiltonijan se može dijagonalizirati u-v transformacijom

$$H = \sum_{\vec{k}} \frac{E(\vec{k}) - X(\vec{k})}{2} + \sum_{\vec{k}} E(\vec{k}) b^+(\vec{k}, 0) b(\vec{k}, 0) . \quad (\text{III.4.3})$$

U daljem razmatranju će se koristiti hamiltonijan (III.4.2), ali će bazis svojstvenih funkcija biti odabran tako da hamiltonijan (III.4.2) ima iste kvantno-mehaničke srednje vrijednosti kao (III.4.3).

Svojstvene vrijednosti operatora $B^+(\vec{k}, 0)B(\vec{k}, 0)$ označićemo sa $n_{\vec{k}}$. Ako se za bazisne funkcije odabere skup

$$|\psi\rangle = |n_1 n_2 \dots n_{\vec{k}} \dots\rangle = |\{n_{\vec{k}}\}\{n_{-\vec{k}}\}\rangle , \quad (\text{III.4.4})$$

tada djelovanje (III.4.2) na $|\psi\rangle$ daje $\sum_{\vec{k}} X(\vec{k}) n_{\vec{k}} |\psi\rangle$.

Svojstvene vrijednosti su $\sum_{\vec{k}} X(\vec{k}) n_{\vec{k}}$. Zahtijeva se da srednje kvantno-mehaničke vrijednosti hamiltonijana

na budu $\sum E_{\vec{k}} n_{\vec{k}}$. Od seta $|\psi\rangle$ preći ćemo na novi set $|\chi\rangle$, definisan na sljedeći način :

$$|\chi\rangle = \alpha(\vec{k}) |\{n_{\vec{k}}\} \{n_{-\vec{k}}\}\rangle + \beta(\vec{k}) |\{n_{\vec{k}} - 1_{\vec{k}}\} \{n_{-\vec{k}} - 1_{-\vec{k}}\}\rangle + \\ + \gamma(\vec{k}) |\{n_{\vec{k}} + 1_{\vec{k}}\} \{n_{-\vec{k}} + 1_{-\vec{k}}\}\rangle. \quad (\text{III.4.5})$$

Realne i parne funkcije α , β i γ zadovoljavaju uslov

$$\alpha^2(\vec{k}) + \beta^2(\vec{k}) + \gamma^2(\vec{k}) = 1 \quad \text{i}$$

$$\{n_{\vec{k}}\} = (n_1, n_2, \dots, n_{\vec{k}}, \dots); \quad n_{\vec{k}} = n_{-\vec{k}}$$

Srednje vrijednosti hamiltonijana (III.4.2), na setu (III.4.5), su :

$$\langle \chi | H(\text{III.4.2}) | \chi \rangle = \sum_{\vec{k}} \left\{ X(\vec{k}) [\gamma^2(\vec{k}) - \beta^2(\vec{k})] + Y(\vec{k}) \alpha(\vec{k}) \gamma(\vec{k}) \right\} + \\ + \sum_{\vec{k}} \left\{ X(\vec{k}) + Y(\vec{k}) \alpha(\vec{k}) [\beta(\vec{k}) + \gamma(\vec{k})] \right\} n_{\vec{k}}. \quad (\text{III.4.6})$$

Za

$$\alpha(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ 1 + \sqrt{1 - 2 \left[\frac{E(\vec{k}) - X(\vec{k})}{Y(\vec{k})} \right]^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.4.7})$$

$$\beta(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ 1 - \sqrt{1 - 2 \left[\frac{E(\vec{k}) - X(\vec{k})}{Y(\vec{k})} \right]^2} \right\}^{\frac{1}{2}} = \gamma(\vec{k})$$

srednje vrijednosti $\langle \chi | H(\text{III.4.2}) | \chi \rangle$ postaju

$$\langle \chi | H(\text{III.4.2}) | \chi \rangle = \sum_{\vec{k}} \frac{E(\vec{k}) - X(\vec{k})}{2} + \sum_{\vec{k}} E(\vec{k}) n_{\vec{k}}$$

$$|\chi\rangle = \alpha(\vec{k}) |\{n_{\vec{k}}\} \{n_{-\vec{k}}\}\rangle + \beta(\vec{k}) (\{n_{\vec{k}} - 1_{\vec{k}}\} \{n_{-\vec{k}} - 1_{-\vec{k}}\}\rangle + \\ + |\{n_{\vec{k}} + 1_{\vec{k}}\} \{n_{-\vec{k}} + 1_{-\vec{k}}\}\rangle).$$

Srednje vrijednosti operatora $\hat{N}_{\vec{k}}(t)$, u ovoj bazi, su

$$\hat{N}_{\vec{k}} = \left\{ 1 + \frac{Y^2(\vec{k}) - X(\vec{k}) [X(\vec{k}) - E(\vec{k})]}{E(\vec{k})} [1 - \cos 2t \Omega(\vec{k})] \right\} n_{\vec{k}} + \\ + \frac{1}{2} f_{\vec{k}, t} =$$

$$= (1 + f_{\vec{k},t}) n_{\vec{k}} + \frac{1}{2} f_{\vec{k},t} \quad (\text{III.4.8})$$

$$f_{\vec{k},t} = \frac{Y^2(\vec{k}) - X(\vec{k}) [X(\vec{k}) - E(\vec{k})]}{E^2(\vec{k})} \left[1 - \cos 2t\Omega(\vec{k}) \right] \ll 1$$

U literaturi su podijeljena mišljenja o tome da li je hemijski potencijal kvazičestičnog sistema jednak nuli ili ne. Zbog toga se ne može koristiti formalizam kanonskog ili velikog kanonskog ansambla, već se mora ići na prebrojavanje stanja koja odgovaraju datom makro-stanju.

Ako dio faznog prostora sadrži $g_{\vec{k}}$ elementarnih faznih ćelija i $\mathcal{N}_{\vec{k}}(t)$ bozona, onda je statistička vjerovatnoća (broj mikro stanja koja odgovaraju datom makro stanju) data sa :

$$\begin{aligned} P(t) &= \frac{(g_{\vec{k}}-1+\mathcal{N}_{\vec{k}}(t))!}{(g_{\vec{k}}-1)! \mathcal{N}_{\vec{k}}(t)!} \approx \frac{(g_{\vec{k}}+\mathcal{N}_{\vec{k}}(t))!}{g_{\vec{k}}! \mathcal{N}_{\vec{k}}!} \approx \\ &\approx \frac{(g_{\vec{k}}+\mathcal{N}_{\vec{k}}(t))^{g_{\vec{k}}+\mathcal{N}_{\vec{k}}(t)}}{g_{\vec{k}} \mathcal{N}_{\vec{k}}^{\mathcal{N}_{\vec{k}}(t)}} \quad (\text{III.4.9}) \end{aligned}$$

Pošto se radi o vjerovatnoćama nezavisnih događaja može se uvesti pojam statističke vjerovatnoće na jednu elementarnu faznu ćeliju

$$\tilde{\mathcal{P}}_{\vec{k}}(t) = P(t)^{-\frac{1}{g_{\vec{k}}}}$$

$$P(t) = \tilde{\mathcal{P}}_{\vec{k}}(t) \tilde{\mathcal{P}}_{\vec{k}}(t) \dots \tilde{\mathcal{P}}_{\vec{k}}(t) \quad (\text{III.4.10})$$

$g_{\vec{k}}$ - puta

Entropija sistema se definiše kao logaritam proizvoda $\tilde{\mathcal{P}}_{\vec{k}}(t)$ po svim vrijednostima valnog vektora \vec{k} .

$$\tilde{S}(t) = \ln \prod_{\vec{k}} \tilde{\mathcal{P}}_{\vec{k}}(t) = \sum_{\vec{k}} g_{\vec{k}}^{-1} \left\{ g_{\vec{k}} + \mathcal{N}_{\vec{k}}(t) \right\} \ln(g_{\vec{k}} + \mathcal{N}_{\vec{k}}(t)) - g_{\vec{k}} \ln g_{\vec{k}} - \mathcal{N}_{\vec{k}}(t) \ln \mathcal{N}_{\vec{k}}(t) \quad (\text{III.4.11})$$

Vjerovatnoća da se čestica nađe u stanju sa zadanim impulsom \vec{k} , je

$$\tilde{w}_{\vec{k}}(t) = \frac{\mathcal{N}_{\vec{k}}(t)}{g_{\vec{k}}} \quad .$$

Ako se u \tilde{S} izvrši ova zamjena, dobije se :

$$\tilde{S}(t) = \sum_{\vec{k}} \left\{ (1 + \tilde{W}_{\vec{k}}(t)) \ln(1 + \tilde{W}_{\vec{k}}(t)) - \tilde{W}_{\vec{k}}(t) \ln \tilde{W}_{\vec{k}}(t) \right\} . \quad (\text{III.4.12})$$

Kvantno-mehaničke srednje vrijednosti hamiltonijana sistema su:

$$H = H_0 + \sum_{\vec{k}} E(\vec{k}) \mathcal{N}_{\vec{k}}(0) ,$$

a unutrašnja energija sistema :

$$\tilde{U} = H_0 + \sum_{\vec{k}} E_{\vec{k}} \tilde{W}_{\vec{k}}(0) . \quad (\text{III.4.13})$$

Znak \sim označava vjerovatnoće, i ostale veličine, u bilo kom stanju, a ne u stanju najverovatnije raspodjele. Najvjerovatnija raspodjela se dobije kada se izjednači sa nulom varijacija veličine

$$\lambda = \tilde{S}(t) - \beta \tilde{U} . \quad (\text{III.4.14})$$

Varijacija se može vršiti po vjerovatnoćama $\tilde{W}_{\vec{k}}(t)$, ili po $\tilde{W}_{\vec{k}}(0)$. Veza između ovih vjerovatnoća se nalazi iz relacije

$$\mathcal{N}_{\vec{k}}(t) = (1 + f_{\vec{k},t}) \mathcal{N}_{\vec{k}}(0) + \frac{1}{2} f_{\vec{k},t} .$$

Poslije dijeljenja sa $g_{\vec{k}}$ dobija se :

$$\tilde{W}_{\vec{k}}(0) = \frac{\tilde{W}_{\vec{k}}(t)}{1 + f_{\vec{k},t}} - \frac{1}{2} \frac{f_{\vec{k},t}}{g_{\vec{k}}(1 + f_{\vec{k},t})} . \quad (\text{III.4.15})$$

$$\begin{aligned} \lambda(t) &= \sum_{\vec{k}} \left\{ (1 + \tilde{W}_{\vec{k}}(t)) \ln (1 + \tilde{W}_{\vec{k}}(t)) - \tilde{W}_{\vec{k}}(t) \ln \tilde{W}_{\vec{k}}(t) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{\beta}{1 + f_{\vec{k},t}} \tilde{W}_{\vec{k}}(t) - \beta H_0 - \frac{\beta E_{\vec{k}} f_{\vec{k},t}}{2 g_{\vec{k}} (1 + f_{\vec{k},t})} \right\} \end{aligned}$$

$$\delta \lambda(t) = \sum_{\vec{k}} \left\{ \ln \frac{1 + \tilde{W}_{\vec{k}}(t)}{\tilde{W}_{\vec{k}}(t)} - \beta \frac{E_{\vec{k}}}{1 + f_{\vec{k},t}} \right\} \delta \tilde{W}_{\vec{k}}(t)$$

Ako se izjednači izraz u velikoj zagradi sa nulom, dobije se vjerovatnoća koja definiše najvjerovatniju raspodjelu.

$$\tilde{W}_{\vec{k}}(t) = \left(e^{\frac{\beta E_{\vec{k}}}{1 + f_{\vec{k},t}}} - 1 \right)^{-1} \quad (\text{III.4.16})$$

$$W_{\vec{k}}(0) = \frac{1}{1 + f_{\vec{k},t}} (e^{\frac{\beta E_{\vec{k}}}{1+f_{\vec{k},t}}} - 1)^{-1} - \frac{0,5 f_{\vec{k},t}}{g_{\vec{k}}(1 + f_{\vec{k},t})} .$$

Entropija najvjerojatnije raspodjele je jednaka :

$$S(t) = \sum_{\vec{k}} \left\{ \frac{\beta E_{\vec{k}}}{1 + f_{\vec{k},t}} (e^{-\frac{\beta E_{\vec{k}}}{1+f_{\vec{k},t}}} - 1)^{-1} - \ln(1 - e^{-\frac{\beta E_{\vec{k}}}{1+f_{\vec{k},t}}}) \right\} \quad (\text{III.4.17})$$

Unutrašnja energija sistema je određena relacijom :

$$U(t) = \sum_{\vec{k}} \left[\frac{E_{\vec{k}} - X_{\vec{k}}}{2} - \frac{1}{2} \frac{E_{\vec{k}} f_{\vec{k},t}}{g_{\vec{k}}(1+f_{\vec{k},t})} \right] + \sum_{\vec{k}} \frac{E_{\vec{k}}}{1+f_{\vec{k},t}} (e^{-\frac{\beta E_{\vec{k}}}{1+f_{\vec{k},t}}} - 1)^{-1} \quad (\text{III.4.18})$$

Pošto je $f_{\vec{k},t} \ll 1$, može se izvršiti razvoj $\frac{1}{1+f_{\vec{k},t}} \approx 1 - f_{\vec{k},t}$. U ovoj aproksimaciji može se pisati :

$$S(t) \approx \sum_{\vec{k}} g_{\vec{k}} \left\{ \frac{E_{\vec{k}} - \mu(\vec{k},t)}{\theta} (e^{-\frac{E_{\vec{k}} - \mu(\vec{k},t)}{\theta}} - 1)^{-1} - \ln(1 - e^{-\frac{E_{\vec{k}} - \mu(\vec{k},t)}{\theta}}) \right\} \quad (\text{III.4.19})$$

$$\begin{aligned} \mu(\vec{k},t) &= E(\vec{k}) f_{\vec{k},t} = -\frac{Y^2(\vec{k}) - X(\vec{k}) [X(\vec{k}) - E(\vec{k})]}{E(\vec{k})} [1 - \cos 2\Omega t] \ll E_{\vec{k}} \\ U(t) &= -\frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} \left\{ E_{\vec{k}} - X_{\vec{k}} - \frac{\mu_{\vec{k}}(t)}{g_{\vec{k}}} \right\} + \sum_{\vec{k}} (E_{\vec{k}} - \mu_{\vec{k}}(t)) (e^{-\frac{E_{\vec{k}} - \mu_{\vec{k}}(t)}{\theta}} - 1)^{-1} \end{aligned} \quad (\text{III.4.20})$$

Efekat nekonzervacije kvazičestica vodi ka vremenski ovisnoj entropiji, koja je kvaziperiodična funkcija vremena.

Isti rezultati se mogu dobiti za kanonski ansambl, koji ima hamiltonijan

$$H_{eq} = H_0 + \sum_{\vec{k}} E(\vec{k}) B^+(\vec{k},0) B(\vec{k},0) .$$

Statistički operator ovog ansambla se definira kao :

$$\rho = e^{\theta^*(F-H_{eq})} , \quad (\text{III.4.21})$$

tako da je njegova statistička suma (trag je uzet preko stanja $|\{\tilde{N}(\vec{k},0)\}\rangle$) :

$$Q(t) = \text{Sp} (e^{-\theta^* H_{eq}}) = e^{-\frac{U_0}{\theta}} \prod_{\vec{k}} \left[1 - e^{-\frac{E_{\vec{k}} - \mu_{\vec{k}}(t)}{\theta}} \right]^{-1} ,$$

i slobodna energija

$$F(t) = -\theta \ln Q(t) = U_0 + \theta \sum_k \ln \left[1 - e^{-\frac{E_k - \mu_k(t)}{\theta}} \right]^{-1} \quad (\text{III.4.22})$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial \theta}, \quad U = F - \theta S = \langle H_{eq} \rangle.$$

Uvedeni ekvivalentni kanonski ansambl se može koristiti umjesto mikrokanonskog ansambla, koji je do sada analiziran.

Ekvivalentni kanonski ansambl ima, u nekim elementima, sličnosti sa velikim kanonskim ansamblom sa energijom $E(\vec{k}, t)$ i "hemijskim potencijalom" $\mu(\vec{k}, t)$. Veličina $\mu(\vec{k}, t)$ stoji na mjestu gdje se pojavljuje konstantni hemijski potencijal za veliki kanonski ansambl.

Izračunavanje entropije za strukture raznih dimenzionalnosti

Prilikom izračunavanja entropije koriste se neke aproksimacije, koje su opravdane ako se radi o eksitonskom sistemu. Prije svega, Boze raspodjela se zamjenjuje Boltzmanovom.

$$E(\vec{k}) \sim \Delta \sim 5 \text{ eV} \sim 40.000 k_B$$

Za sve realne temperature $\theta \in (0 k_B - 1000 k_B)$ je

$$e^{-\frac{E-\mu}{\theta}} \sim e^{-\frac{\Delta}{\theta}} \gg 1 \quad (\text{III.4.23})$$

$$e^{-\frac{E(k) - \mu(\vec{k})}{\theta}} - 1 \approx e^{-\frac{E(k) - \mu(\vec{k})}{\theta}}; \ln \left[1 - e^{-\frac{E-\mu}{\theta}} \right] \approx -e^{-\frac{E-\mu}{\theta}}.$$

Tada izraz za entropiju (III.4.19) postaje :

$$S(t) \approx \sum_{\vec{k}} g_{\vec{k}} (1 + \theta^{-1} (E(\vec{k}) - \mu(\vec{k}, t))) e^{-\frac{E(\vec{k}) - \mu(\vec{k}, t)}{\theta}}. \quad (\text{III.4.24})$$

Za $t = 0$, $\mu(\vec{k}, t) = 0$, pa je :

$$S(0) = \sum_{\vec{k}} g_{\vec{k}} \left[\theta^{-1} E(\vec{k}) + 1 \right] e^{-\frac{E(\vec{k})}{\theta}}. \quad (\text{III.4.25})$$

Dalje se pretpostavlja da je $\frac{\mu(\vec{k}, t)}{\theta} \ll 1$. Na osnovu (III.4.19)

$$\mu(\vec{k}, t) \sim \frac{Y^2(\vec{k})}{\Delta},$$

i pošto je $Y(\vec{k}) \sim 10^{-2} \Delta$, slijedi da je $\mu(\vec{k}, t) \sim 10^{-4} \Delta \sim 1 k_B$.

Znači da je $1 k_B \ll \theta$, pa možemo, u intervalu

$$\theta \gg 1 k_B \sim (10 - 1000) k_B, \quad (\text{III.4.26})$$

uzeti

$$e^{-\frac{\mu(\vec{k}, t)}{\theta}} \approx 1 + \theta^{-1}(\vec{k}, t)$$

Koristeći ovu aproksimaciju možemo konačno pisati :

$$\begin{aligned} S(t) &= S(0) + \bar{s}(t) + O(-\frac{\mu^2}{\theta^2}) \\ S(0) &= \sum_{\vec{k}} g_{\vec{k}} \left[1 + \theta^{-1} E(\vec{k}) \right] e^{-\frac{E(\vec{k})}{\theta}} \\ \bar{s}(t) &= \theta^2 \sum_{\vec{k}} E(\vec{k}) \mu(\vec{k}, t) e^{-\frac{E(\vec{k})}{\theta}} g_{\vec{k}} \end{aligned} \quad (\text{III.4.27})$$

Energija $E(\vec{k})$ i hemijski potencijal $\mu(\vec{k}, t)$ uzimaju se u aproksimaciji najbližih susjeda, i malih valnih vektora. U kvadratnoj aproksimaciji je, za pozitivnu eksitonsku efektivnu masu ($Z_0 = |Z_0|$)

$$E(\vec{k}) = E_0 + Ma^2 k^2, \quad E_0 = \Delta - 2d|Z_0| - \frac{2dY^2}{\Delta}, \quad M = |Z_0| + \frac{2dY^2}{\Delta}$$

$$\Omega(k) = \Omega_0 + \Omega_a^2 k^2, \quad \Omega_0 = \hbar^{-1} E_0, \quad \Omega_a = \hbar^{-1} M, \quad E_0 \gg M, \quad M \sim 10^{-2} E_0$$

$$\begin{aligned} \mu(\vec{k}, t) &= \mu_0 - \gamma a^2 k^2 - (\mu_0 - \gamma a^2 k^2) \cos 2t \Omega(\vec{k}) \\ \mu_0 &= -\frac{2dY^2}{\Delta}, \quad \gamma = \frac{2dY^2}{\Delta} \end{aligned} \quad (\text{III.4.28})$$

$$E_0 \sim 5 \text{ eV}, \quad M \sim 10^{-2} E_0, \quad \mu_0 \sim 10^{-4} E_0, \quad \gamma \sim 10^{-4} E_0$$

Ovdje je a konstanta, d dimenzionalnost, a E_0 i Y_0 matrični elementi dipol-dipol interakcije za najbliže susjede u prostoj kubnoj rešetki.

U onim dijelovima izraza za entropiju, koji ne sadrže član proporcionalan $a^2 k^2$, treba uzeti

$$E_c(\vec{k}) = E(\vec{k}) - \frac{1}{12} |Z_0| \sum_i (a_i k_i)^4$$

Za razne strukture je :

$$\sum_{i=1}^3 (a_i k_i)^4 \Big|_{d=1} = a^4 k^4, \quad \sum_{i=1}^3 (a_i k_i)^4 \Big|_{d=2} = a^4 k^4 (\cos^2 \varphi + \sin^2 \varphi)$$

$$\sum_{i=1}^3 (a_i k_i)^4 = a^4 k^4 (\cos^4 \varphi \sin^4 \theta + \sin^4 \varphi \sin^4 \theta + \cos^4 \theta)$$

Izračunajmo prvo $S(0)$ za sve tri dimenzije, tj., ravnotežnu entropiju :

$$S_1(0) = \frac{N_1 a}{2 \sqrt{\pi}} \int_{-\frac{\theta}{a}}^{\frac{\theta}{a}} dk e^{-\frac{E_0 + Ma^2 k^2 - \frac{1}{12} Ma^4 k^4}{\theta}} \left[1 + \frac{E_0 + Ma^2 k^2}{\theta} \right]. \quad (\text{III.4.29})$$

Izračunavanje ovih integrala dano je u dodatku I.

$$S_1(0) = \frac{N_1}{2\sqrt{\pi}} e^{-\frac{E_0}{M\tau}} \left\{ \frac{E_0}{M} \tau^{-\frac{1}{2}} + \left(-\frac{1}{16} - \frac{E_0}{M} + \frac{3}{2} \right) \right\} + O(\tau^{\frac{5}{2}})$$

$$\tau = \frac{\theta}{M}, \quad N_1 \sim 10^8 \quad . \quad (\text{III.4.30})$$

Za dvije dimenzije

$$S_2(0) = \frac{N_2 a^2}{4 \sqrt{\pi}} e^{-\frac{E_0}{M\tau}} \left\{ -\frac{E_0}{M} + \frac{1}{3} \left(-\frac{E_0}{M} + 2 \right) \tau + \frac{1}{3} \tau^2 \right\}$$

i za tri

$$S_3(0) = \frac{N_3}{8 \sqrt{\pi}} e^{-\frac{E_0}{M\tau}} \left\{ -\frac{E_0}{M} \tau^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{2} \left(-\frac{3E_0}{8M} + 5 \right) \tau^{\frac{3}{2}} + \frac{3}{16} \tau^{\frac{5}{2}} + O(\tau^{\frac{7}{2}}) \right. , \quad N_3 \sim 10^{24} \quad . \quad (\text{III.4.31})$$

Ako se uvedu oznake $\frac{E_0}{M} = R \sim 10^2$, $N \sim 10^8$, onda se opšti izraz za entropiju (za sve tri dimenzije) može napisati u obliku :

$$S_d(0) = \left(-\frac{N}{2\sqrt{\pi}} \right)^d e^{-\frac{R}{\tau}} \left[R \tau^{-\frac{d}{2}-1} + \left(-\frac{d}{16} R + \frac{d}{2} + 1 \right) \tau^{-\frac{d}{2}} + \frac{d}{16} \tau^{\frac{d}{2}+1} \right] + O(\tau^{\frac{d}{2}+2}) \quad . \quad (\text{III.4.32})$$

Vremenski ovisan dio entropije je jednak :

$$s_d(t) = \frac{1}{2 \tilde{\tau}_d^2} \sum_k g_k(d) \left(1 - d^{-1} a^2 k^2 \right) \left[1 - \cos(2\Omega_0 t + 2\Omega_M t a^2 k^2) \right]$$

$$- \frac{E(k) + Ma^2 k^2 - Ma^4 k^4 \tilde{g}_d}{\theta} e^{-\frac{E(k) + Ma^2 k^2 - \frac{1}{12} Ma^4 k^4 \tilde{g}_d}{\theta}}, \quad \tilde{\tau}_d = \frac{\theta}{2dy} < \tau, \quad \tilde{\tau}_d \sim (2d)^{-1} \tau \quad . \quad (\text{III.4.33})$$

Dio $s_d(t)$ se može razdijeliti na dva dijela :

$$s_{od} = \frac{1}{2 \tilde{\tau}_d^2} \sum_k g_k(d) \left(1 - d^{-1} a^2 k^2 \right) e^{-\frac{E(0) + Ma^2 k^2 - \frac{1}{12} Ma^4 k^4 \tilde{g}_d}{\theta}} \quad . \quad (\text{III.4.34})$$

$$F_d(t) = -\frac{1}{2} \tilde{\zeta}_d^2 \sum_k g_k(d) (1 - d^{-1} a_k^2) \cos(2\Omega_o t + 2\Omega_M t a_k^2) - \frac{E(0)}{\theta} + \frac{Ma_k^2}{\theta} - \frac{1}{12} Ma_k^4 \tilde{g}_d \quad (\text{III.4.35})$$

$$s_d(t) = s_{od} + F_d(t)$$

Sa već navedenim aproksimacijama može se pisati :

$$s_{od} = -\frac{1}{2} \tilde{\zeta}_d^2 e^{-\frac{E_0}{\theta}} \left\{ \sum_k g_k(d) \left(1 + \frac{1}{12} - \frac{Ma_k^4}{\theta} \tilde{g}_d \right) e^{-\frac{Ma_k^2}{\theta} t} - \sum_k g_k(d) d^{-1} a_k^2 e^{-\frac{Ma_k^2}{\theta} t} \right\} \quad (\text{III.4.36})$$

$$s_d(t) = -\frac{1}{2} \tilde{\zeta}_d^2 e^{-\frac{E_0}{\theta}} \left\{ \sum_k g_k(d) \left(1 + \frac{1}{12} - \frac{Ma_k^4}{\theta} \tilde{g}_d \right) \cos(2\Omega_o t + 2\Omega_M t a_k^2) e^{-\frac{Ma_k^2}{\theta} t} - \sum_k g_k(d) d^{-1} a_k^2 \cos(2\Omega_o t + 2\Omega_M t a_k^2) e^{-\frac{Ma_k^2}{\theta} t} \right\} \quad (\text{III.4.37})$$

$$s_{od} = -\frac{1}{2} \tilde{\zeta}_d^2 e^{-\frac{R}{\tau}} \left(\frac{-N}{2\sqrt{\pi}} \right)^d (\tau^{\frac{d}{2}} + \frac{d-8}{16} \tau^{\frac{d+1}{2}}) + O(\tau^{\frac{d+2}{2}}) \quad (\text{III.4.37})$$

$$F_d(t) = -\frac{1}{2} \tilde{\zeta}_d^2 e^{-\frac{R}{\tau}} \left(\frac{-N}{2\sqrt{\pi}} \right)^d \left\{ \tau^{\frac{d}{2}} \frac{\cos(2\Omega_o t + \frac{d}{2} \arctg 2\Omega_M \tau t)}{(1 + 4\Omega_M^2 \tau^2 t^2)^{\frac{d}{2}}} - \tau^{\frac{d+1}{2}} \left[\frac{1}{2} \frac{\cos(2\Omega_o t + (\frac{d}{2} + 1) \arctg 2\Omega_M \tau t)}{(1 + 4\Omega_M^2 \tau^2 t^2)^{\frac{d+1}{2}}} - \frac{d}{16} \frac{\cos(2\Omega_o t + (\frac{d}{2} + 2) \arctg 2\Omega_M \tau t)}{(1 + 4\Omega_M^2 \tau^2 t^2)^{\frac{d+1}{2}}} \right] \right\} + O(\tau^{\frac{d+1}{2}}) \quad (\text{III.4.38})$$

$$s_d(t) = \left(-\frac{N}{2\sqrt{\pi}} \right)^d -\frac{1}{2} \tilde{\zeta}_d^2 e^{-\frac{R}{\tau}} \left\{ \tau^{\frac{d}{2}} \left[1 - \frac{\cos(2\Omega_o t + \frac{d}{2} \arctg 2\Omega_M \tau t)}{(1 + 4\Omega_M^2 \tau^2 t^2)^{\frac{d}{2}}} \right]^{\frac{d}{4}} - \tau^{\frac{d+1}{2}} \left[\frac{1}{2} \left(1 - \frac{\cos(2\Omega_o t + (\frac{d}{2} + 1) \arctg 2\Omega_M \tau t)}{(1 + 4\Omega_M^2 \tau^2 t^2)^{\frac{d+1}{2}}} \right)^{\frac{d}{2}} \right] \right\}$$

$$-\frac{d}{16} \left(1 - \frac{\cos(2\omega_0 t + (\frac{d}{2} + 2)\arctg 2\omega_0 \tau t)}{(1 + 4\omega_0^2 \tau^2 t^2) \frac{1}{2}(\frac{d}{2} + 2)} \right) \} + O(\tau^{\frac{d}{2}+2}) \quad (\text{III.4.39})$$

Entropija sistema, za date uslove, je periodična funkcija vremena sa faktorom prigušenja, koji ovisi o dimenzionalnosti. Za t ukupna entropija teži ka svojoj asymptotskoj vrijednosti, koja je nešto veća od standardne entropije, tako da ukupan efekat nekonverzacije vodi ka povećanju entropije. Usljed prisustva faktora $e^{-R\theta} = e^{-E\theta}$, entropija sistema je vrlo mala veličina.

Kod feroelektričnih eksitacija, kao i kod dipolnih magnona, ona je znatno veća. Moglo bi se zaključiti da bi sistemi dipolnih magnona i feroelektričnih eksitacija bili efikasniji kao izvori i prijemnici informacija. Međutim, to ne znači da treba zanemariti ulogu eksitona zato što je kvalitet informacija važniji od njihovog kvantiteta u procesu samoorganizacije.

Ako se pretpostavi da je entropija ukupnog sistema, čestice plus kvazičestice, konstantna u vremenu, onda porast kvazičestične entropije odgovara smanjenju čestične entropije, što znači da je sistem čestica primio informacioni impuls.

Konačni efekat povećanja kvazičestične entropije, za $t \rightarrow \infty$, odgovara smanjenju čestične entropije za isti iznos, odnosno povećanje informacije u sistemu čestica.

Zaključujući analize, koje su izvršene u ovom paragrafu, možemo konstatovati da eksitoni, a takođe i feroelektrična pobuđenja, imaju svoje mjesto i ulogu u biološkim procesima. Kao što smo vidjeli, sa stanovišta statistike, oba tipa eksitacija mogu da napajaju čestični sistem periodičnom informacijom. Ovo ujedno služi kao jedna od potvrda ideja Szent Gyorgy-ja, koji je uvijek isticao značaj eksitona kako u nastanku žive materije, tako i u njenom razvoju. Za razvoj biomaterije značajniji su efekti nepovratne apsorpcije i visoke disipacije, koji su u ovoj glavi takođe konstatovani.

Što se tiče problema nastanka života, prema našim analizama, osnovna uloga eksitona sastoji se u tome što sredinu, u kojoj su nastali, snabdijevaju periodičnim informacionim impulsima i time pomažu nastanak samoorganizacije u ovoj sredini.

Što se tiče feroelektričnih eksitacija (njihovu ulogu u biosistemima su isticali Crick i Watson), rezultati koji su ovdje dobijeni pokazuju da i one pretstavljaju izvor koji predaje informaciju materijalnim sredinama u kojim su nastale. Rezultati takođe

pokazuju da feroelektrične eksitacije pretstavljaju jači izvor informacija nego eksitonii, i to zato što su njihove energije manje od eksitonskih.

Ovo ne mora da bude presudno, jer kao što se zna, za nastanak auto-katalize bitniji je kvalitet informacija nego njena količina (Volkenstein /18/). Značajnija je, po našem mišljenju, činjenica da proteini i aminokiseline, koji pretstavljaju osnovne supstance u kojima dolazi do samoorganizacije, sadrže u sebi OHO i NHN bondove u kojima, kao što je poznato, nastaju pobuđenja feroelektričnog tipa. S obzirom na ovo, a takođe i na činjenicu da feroelektrična pobuđenja mogu da se izazovu topotnim kvantima, može se izvući zaključak da su feroelektrična pobuđenja uvijek prisutna u smjesi proteina i aminokiseline i da zbog toga pretstavljaju stalni izvor informacija. Što se tiče eksitona, njihova uloga može da bude samo kratko-trajna, jer kao što je poznato, oni luminescencijom gube iz sredine, i to za interval vremena od oko 10^{-8} s.

5. Neodržanje polaritona i zahvat energije

Kao što je već napomenuto, polariton su stvarniji model optičkih pobuđenja, tako da je interesantno promotriti problem zahvata energije preko ovakvih eksitacija. To se može postići na laženjem vremenske zavisnosti ukupnog broja polaritona. Eksitonski i fotonski operatori se mogu u-v transformacijom izraziti preko polaritonskih operatora :

$$\begin{aligned} B(\vec{k}, t) &= \sum_{\beta=1}^2 \left[u_{\beta}^{\epsilon}(\vec{k}) \xi_{\beta}(\vec{k}, 0) e^{-i\Omega_{\beta}(\vec{k})t} + v_{\beta}^{\epsilon*}(-\vec{k}) \xi_{\beta}^{+}(-\vec{k}, 0) e^{i\Omega_{\beta}(\vec{k})t} \right] \\ a(\vec{k}, t) &= \sum_{\beta=1}^2 \left[u_{\beta}^f(\vec{k}) \xi_{\beta}(\vec{k}, 0) e^{-i\Omega_{\beta}(\vec{k})t} + v_{\beta}^{f*}(-\vec{k}) \xi_{\beta}^{+}(-\vec{k}, 0) e^{i\Omega_{\beta}(\vec{k})t} \right] \end{aligned} \quad (\text{III.5.1})$$

Ovdje indeks ϵ označava eksitonski doprinos, a f fotonski.

Obratna transformacija je :

$$\xi_{\beta}(\vec{k}, 0) = u_{\beta}^{\epsilon*}(\vec{k}) B(\vec{k}, 0) - v_{\beta}^{\epsilon}(-\vec{k}) B^{+}(-\vec{k}, 0) + u_{\beta}^{f*}(\vec{k}) a(\vec{k}, 0) - v_{\beta}^f(-\vec{k}) a^{+}(-\vec{k}, 0) \quad (\text{III.5.2})$$

Na taj način se brojevi eksitona, odnosno fotona mogu izraziti preko operatora u trenutku $t=0$. Konačan izraz je dosta glomazan, pa će se navesti samo članovi koji nas interesuju. To su nehomogeni članovi, odnosno članovi bez operatora :

$$\begin{aligned} [B^{+}(\vec{k}, t)B(\vec{k}, t)]_{nh} &= \sum_{\beta\beta'} \left[v_{\beta}^{\epsilon}(-\vec{k}) v_{\beta'}^{\epsilon*}(-\vec{k}) \delta_{\beta\beta'} e^{-i\Omega_{\beta}(\vec{k})t} + i\Omega_{\beta}(\vec{k})t + \right. \\ &+ (u_{\beta}^{\epsilon*}(\vec{k})u_{\beta'}^{\epsilon}(\vec{k}) + v_{\beta}^{\epsilon}(\vec{k})v_{\beta'}^{\epsilon*}(\vec{k})) (v_{\beta'}^{\epsilon*}(-\vec{k})v_{\beta'}^{\epsilon}(-\vec{k}) + v_{\beta'}^{f*}(-\vec{k})v_{\beta'}^f(-\vec{k})). \\ &\cdot e^{i\Omega_{\beta}(\vec{k})t-i\Omega_{\beta'}(\vec{k})t} - v_{\beta}^{\epsilon}(-\vec{k})u_{\beta'}^{\epsilon}(\vec{k})u_{\beta'}^{\epsilon*}(-\vec{k})v_{\beta'}^{\epsilon}(-\vec{k}) e^{-i\Omega_{\beta}(\vec{k})t-i\Omega_{\beta'}(\vec{k})t} - \\ &- v_{\beta}^{\epsilon}(-\vec{k})u_{\beta'}^{\epsilon}(\vec{k})u_{\beta'}^{f*}(\vec{k})v_{\beta'}^f(-\vec{k}) e^{-i\Omega_{\beta}(\vec{k})t-i\Omega_{\beta'}(\vec{k})t} - \\ &- u_{\beta}^{\epsilon*}(\vec{k})v_{\beta'}^{\epsilon*}(-\vec{k})v_{\beta'}^{\epsilon*}(-\vec{k})u_{\beta'}^{\epsilon}(-\vec{k}) e^{i\Omega_{\beta}(\vec{k})t+i\Omega_{\beta'}(\vec{k})t} - u_{\beta}^{\epsilon*}(\vec{k})v_{\beta'}^{\epsilon*}(-\vec{k}) \\ &\left. v_{\beta'}^{f*}(-\vec{k})u_{\beta'}^f(\vec{k}) e^{i\Omega_{\beta}(\vec{k})t+i\Omega_{\beta'}(\vec{k})t} \right] \quad (\text{III.5.3}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [a^{+}(\vec{k}, t)a(\vec{k}, t)]_{nh} &= \sum_{\beta\beta'} \left[v_{\beta}^f(\vec{k})v_{\beta'}^{f*}(\vec{k}) e^{-i\Omega_{\beta}(\vec{k})t+i\Omega_{\beta'}(\vec{k})t} \delta_{\beta\beta'} + \right. \\ &+ (v_{\beta}^{\epsilon*}(-\vec{k})v_{\beta'}^{\epsilon}(-\vec{k}) + v_{\beta}^{f*}(-\vec{k})v_{\beta'}^{f*}(-\vec{k})) (u_{\beta'}^{f*}(\vec{k})u_{\beta'}^f(\vec{k}) + v_{\beta'}^f(\vec{k})v_{\beta'}^{f*}(\vec{k})). \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & e^{-i\omega_p(\vec{k})t + i\eta_p(\vec{k})t} - (u_p^{\epsilon*}(-\vec{k})v_p^{\epsilon}(-\vec{k}) + u_p^{f*}(-\vec{k})v_p^{f*}(-\vec{k})) \\
 & \cdot v_p^f(-\vec{k})u_p^f(\vec{k}) e^{-i\omega_f(\vec{k})t - i\eta_f(\vec{k})t} - u_p^{f*}(\vec{k})v_p^{f*}(-\vec{k}) (v_p^{\epsilon}(\vec{k})u_p^{\epsilon}(\vec{k}) + \\
 & + v_p^{f*}(\vec{k})u_p^f(\vec{k})) e^{i\eta_f(\vec{k})t + i\eta_p(\vec{k})t}] .
 \end{aligned}$$

Funkcije u i v , za koje ćemo pretpostaviti da su realne i parne, mogu se odrediti iz sistema jednačina ($E^f(\vec{k})$ - fotonska energija, $E^\epsilon(\vec{k})$ - eksitonska energija, $\xi_p(\vec{k})$ - polaritonska energija) :

$$\begin{aligned}
 & [E^\epsilon(\vec{k}) - \xi_p(\vec{k})] u_p^\epsilon(\vec{k}) + |T| [u_p^f(\vec{k}) + v_p^f(\vec{k})] = 0 \quad (\text{III.5.4}) \\
 & [E^\epsilon(\vec{k}) + \xi_p(\vec{k})] v_p^\epsilon(\vec{k}) - |T| [u_p^f(\vec{k}) + v_p^f(-\vec{k})] = 0 \\
 & [E^f(\vec{k}) - \xi_p(\vec{k})] u_p^f(\vec{k}) - |T| [u_p^\epsilon(\vec{k}) - v_p^\epsilon(-\vec{k})] + \frac{\hbar\omega_o^2}{2kc} [u_p^f(\vec{k}) + v_p^f(-\vec{k})] = 0 \\
 & [E^f(\vec{k}) + \xi_p(\vec{k})] v_p^f(\vec{k}) - |T| [u_p^\epsilon(\vec{k}) - v_p^\epsilon(-\vec{k})] + \frac{\hbar\omega_o^2}{2kc} [u_p^f(\vec{k}) + v_p^f(-\vec{k})] = 0 \\
 & [u_p^\epsilon(\vec{k})]^2 - [v_p^\epsilon(\vec{k})]^2 + [u_p^f(\vec{k})]^2 - [v_p^f(\vec{k})]^2 = 1
 \end{aligned}$$

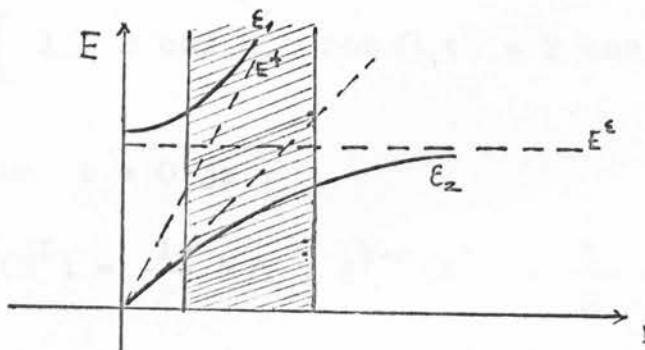
Rješenje ovog sistema je sljedeće :

$$\begin{aligned}
 v_p^{\epsilon \rightarrow}(\vec{k}) &= \frac{\xi_p(\vec{k}) - E^\epsilon(\vec{k})}{\xi_p(\vec{k}) + E^\epsilon(\vec{k})} u_p^{\epsilon \rightarrow}(k), \quad \mathcal{F} = -\frac{\hbar\omega_o^2}{2kc} \\
 v_p^{f \rightarrow}(\vec{k}) &= \frac{(\xi_p^2(\vec{k}) - E^{\epsilon^2}(\vec{k}))(E^f(\vec{k}) - \xi_p(\vec{k}) + \mathcal{F}) - 2|T|^2 E^\epsilon}{|T|(E^f(\vec{k}) - \xi_p(\vec{k}) + 2\mathcal{F})(\xi_p(\vec{k}) + E^\epsilon(\vec{k}))} u_p^{\epsilon \rightarrow}(\vec{k}) \quad (\text{III.5.5}) \\
 u_p^{f \rightarrow}(\vec{k}) &= \frac{2|T|^2 E^\epsilon(\vec{k})(E^f(\vec{k}) - \xi_p(\vec{k}) + 2\mathcal{F}) + \mathcal{F}(\xi_p^2(\vec{k}) - E^{\epsilon^2}(\vec{k})) \cdot (E^f(\vec{k}) - \xi_p(\vec{k}) + \mathcal{F}) - 2|T|^2 E^\epsilon(\vec{k})\mathcal{F}}{|T|(E^f(\vec{k}) - \xi_p(\vec{k}) + \mathcal{F})(\xi_p(\vec{k}) + E^\epsilon(\vec{k}))(E^f(\vec{k}) - \xi_p(\vec{k}) + 2\mathcal{F})} u_p^{\epsilon \rightarrow}(\vec{k}) \\
 & \quad - \frac{2|T|^2 E^\epsilon(\vec{k})\mathcal{F}}{|T|(E^f(\vec{k}) - \xi_p(\vec{k}) + \mathcal{F})(\xi_p(\vec{k}) + E^\epsilon(\vec{k}))(E^f(\vec{k}) - \xi_p(\vec{k}) + 2\mathcal{F})} u_p^{\epsilon \rightarrow}(\vec{k})
 \end{aligned}$$

U daljem razmatranju će se koristiti sljedeće aproksimacije za

oblast rezonancije :

$$E \approx E^f \approx \Delta, \quad \varepsilon_1 = \Delta + |T|, \quad \varepsilon_2 = \Delta - |T|, \quad |T| \ll \Delta, |T| \ll \mathcal{F}$$



(III.5.6)

$$\text{Tada je, } u_f^f \approx u_f^\epsilon \approx 1, \quad f=1,2, \quad \text{i} \quad v_1^\epsilon(\vec{k}) = \frac{|T|}{2\Delta}, \quad v_2^\epsilon = -\frac{|T|}{2\Delta},$$

$$v_1^f(\vec{k}) = \frac{1}{2}, \quad v_2^f(\vec{k}) = -\frac{1}{2}.$$

Na osnovu ovih aproksimacija, za eksitonsku i fotonsku apsorpciju energije se dobiju sljedeći izrazi :

$$A(E^\epsilon) = N\Delta \left\{ -\frac{\frac{|T|^2}{\Delta^2}}{\Delta^2} \left[1 - \cos 2\Omega_1 t - \cos 2\Omega_2 t - \frac{1}{2} \cos(\Omega_1 - \Omega_2)t + \right. \right. \\ \left. \left. + 2 \cos(\Omega_1 + \Omega_2)t - \frac{T}{2\Delta} \left[\cos 2\Omega_1 t + \cos 2\Omega_2 t - 2 \cos(\Omega_1 + \Omega_2)t \right] \right] \right\}$$

(III.5.7)

$$A(E^f) = N\Delta \left\{ 1 - \frac{1}{2} \left[\cos \Omega_1 t + \cos \Omega_2 t - 2 \cos(\Omega_1 + \Omega_2)t + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{\frac{|T|^2}{\Delta^2}}{\Delta^2} \left[1 - \cos 2\Omega_1 t - \cos 2\Omega_2 t - \cos(\Omega_1 - \Omega_2)t + 2 \cos(\Omega_1 + \Omega_2)t \right] \right] \right\}$$

Ako se uzme da je

$$\Omega_1 = \Omega_\Delta + \Omega_\tau, \quad \Omega_2 = \Omega_\Delta - \Omega_\tau, \quad \Omega_\Delta = \frac{\Delta}{\hbar}, \quad \Omega_\tau = \frac{|T|}{\hbar}, \quad \Omega_\Delta \gg \Omega_\tau,$$

za apsorbovane energije se dobije :

$$A(E^\epsilon) = N\Delta \left\{ -\frac{\frac{|T|^2}{\Delta^2}}{\Delta^2} \left[1 - 2 \cos 2\Omega_\Delta t \cos 2\Omega_\tau t - \frac{1}{2} \cos 2\Omega_\tau t + \right. \right. \\ \left. \left. + 2 \cos 2\Omega_\Delta t \right] - \frac{|T|}{\Delta} \left[\cos 2\Omega_\Delta t \cos 2\Omega_\tau t - \cos 2\Omega_\Delta t \right] \right\}.$$

(III.5.8)

$$A(E^f) = N\Delta \left\{ 1 - \frac{1}{2} \left[2\cos\Omega_\Delta t \cos\Omega_\tau t - \cos 2\Omega_\Delta t \right] + \right. \\ \left. + \frac{T^2}{2\Delta^2} \left[1 - 2\cos\Omega_\Delta t \cos\Omega_\tau t + 2\cos\Omega_\Delta t - \cos 2\Omega_\tau t \right] \right\} .$$

U trenutku $t = 0$ je :

$$A^{t=0}(E^f) = \frac{1}{2} N\Delta, A^{t=0}(E^\epsilon) = \frac{1}{2} \frac{|T|^2}{\Delta^2} N\Delta, \quad (\text{III.5.9})$$

odnosno ukupna apsorpcija je jednaka

$$A^{t=0} = \left[\frac{1}{2} N + \frac{1}{2} \frac{|T|^2}{\Delta^2} N \right] \Delta. \quad (\text{III.5.10})$$

Kao što se vidi iz dobijenih rezultata, polaritonski mehanizam dovodi do pojačane apsorpcije u odnosu na čisto eksitonski mehanizam (vidi drugi paragraf ove glave).

U trenutku $t = 0$, više od polovine atoma rešetke nepovratno je apsorbovalo svjetlostnu energiju (u slučaju eksitona svjetlosnu energiju apsorbuje samo svaki desethiljaditi atom). Takođe se vidi da se dominantno apsorbuju transverzalni vakuumski fotoni, dok je procenat apsorbovanih eksitona približno isti kao i u slučaju kada nema retardovane interakcije. Iz izloženih analiza vidi se da dominantni mehanizam neodržanja fotona potiče od kvadrata vektor-potencijala (prisustvo plazmonske frekvencije). Da bi se postigla stabilnost sistema potrebno je, kao što se vidi, da polovina atoma apsorbuje po jedan foton. Treba ipak naglasiti da energiju, po svoj prilici, ne apsorbuje svaki drugi atom sistema, nego mnogo manji broj atoma, jer su izrazi za apsorbowane energije dobijeni u aproksimaciji koja važi za relativno uzan domen vrijednosti talasnog vektora. Iskorišćene aproksimacije su dobre u domenu koji predstavlja stoti dio ukupne širine Brillouinove zone, pa bi dobijene rezultate (III.5.7) trebalo korigovati tako što bi se oni množili obrezujućim faktorom reda veličine 10^{-2} .

Zaključujući ovaj paragraf možemo konstatovati da prelaz na realističniju, polaritonsku sliku, ukazuje na to da je efekat nepovratne apsorpcije svjetlosne energije daleko izraženiji nego kada se koristi idealizovana eksitonska šema.

IV BIOLOŠKI ASPEKTI EKSITONSKIH PROCESA

1. Eksitonsko modeliranje autokatalize

U fenomenološkim i polufenomenološkim teorijama Prigožina, Ajgena i Glensdorfa se postulira da je periodična (ili kvaziperiodična) promjena entropije sa vremenom osnova za razvoj autokatalize i za samoorganizaciju u sistemu biološki potrebnih materija. Prigožin je razvio fenomenološku teoriju otvorenih termodinamičkih sistema i pokazao da, pri izvjesnim uslovima, entropija sistema može biti periodična funkcija vremena, što sa svoje strane uzrokuje pojavu samoorganizacije.

Prema idejama B.S. Tošića, trebalo je naći neki mikroteorijski mehanizam koji uslovljava vremenski periodičnu promjenu entropije, kako bi ove fenomenološke teorije imale svoju mikroteorijsku osnovu. Hemijske reakcije su karakterisane sa neodržanjem početnog broja čestica u smjesi, jer se pri procesima mogu stvarati nove supstance. Hemijske reakcije su uslovljene nekom aktivacionom energijom, koja se treba predati molekulama da bi one reagovale. Sa druge strane, neki sistemi, kao što su eksiton, dipolni magnoni, itd., imaju analogne osobine. Oni ne održavaju broj kvazičestica i potrebna je neka energija da se čestice pojave.

Pojavila se ideja da bi fenomen neodržanja čestica (kvazičestica) trebao da igra neku ulogu u kondicioniranju sistema za autokatalizu.

Vidjeli smo da se entropija eksitonskog sistema upravo ovako ponaša. Periodična promjena entropije je dobijena kao rezultat neodržanja kvazičestica u sistemu. Na osnovu ovog može se formulirati opšti hamiltonijan, koji vodi na periodičnu promjenu entropije u vremenu. Navedeni hamiltonijan može da posluži kao model za definisanje odgovarajućeg hamiltonijana čestičnog sistema.

Prema idejama Szent Gyorgyi-a, eksitonski procesi su jedan od osnovnih mehanizama u razvoju žive materije. Kod eksitona, a i kod nekih drugih sistema, broj kvazičestica se ne održava i jedna od uloga ovakvih sistema u bioprocесима bi mogla da bude da služe kao izvori i prijemnici oscilatorne entropije.

Ovdje će se razmatrati promjene entropije u vremenu, sa ciljem da

se rezultati uporede sa osnovama teorije autokatalitičkih reakcija. U ovim teorijama (Prigožin, Ajgen, Glensdorf) bitnu ulogu ima produkcija entropije G' , koja se može napisati u obliku

$$G' = \sum_i p_i j_i , \quad (\text{IV.1.1})$$

gdje su p_i generalisane sile, a j_i generalisane brzine. Veličina G' je uvek pozitivna, ili veća od nule blizu ravnoteže. U ravnotežnom stanju je $G' = 0$.

Rješenja jednačina za generalisane brzine j_i su eksponencijalne funkcije tipa e^{-at} ($a > 0$), što slijedi iz Onzagerovih relacija uzajamnosti. Ova činjenica, tj., da za brzine ne postoje ni periodična rješenja ni rješenja tipa e^{at} , ukazuje na to da odabiranje i evolucija ne mogu da se dešavaju u ravnotežnim sistemima ili sistemima blizu ravnoteže. Ukoliko se desi da promjene brzina j_i i odgovarajuće promjene sila p_i imaju suprotne znake, onda nastupaju nestacionarnosti, koje su sa svoje strane neophodan uslov za selektivan rast i evoluciju.

Ove osnove termodinamičke teorije evolucije i autokatalize razmatraće se na primjeru entropije, koja dolazi uslijed unutrašnjih nestacionarnosti. U cilju da se uspostavi veza između ovih fenomenoloških teorija i rezultata koji su do sada dobijeni, ispitaće se generalisane sile koje djeluju u posmatranom sistemu kvazičestica. U ovom slučaju, kada vanjska djelovanja nisu uključena, generalisana sila je ustvari pritisak u sistemu (kada se uspostavi kvazistatično stanje). Ispitaće se takođe i odgovarajući fluks entropije. Za analizu generalisanih sila p_i i brzina j_i koriste se formule za ekvivalentni veliki kanonski ansambl:

$$\begin{aligned} \phi(t) &= H_0 + \theta \sum_{\vec{k}} \ln \left[1 - e^{\frac{\mu(\vec{k}, t) - E(\vec{k})}{\theta}} \right] = \\ &= \sum_{\vec{k}} \left\{ \frac{E(\vec{k}) - X(\vec{k})}{2} + \theta \ln \left[1 - e^{\frac{\mu(\vec{k}, t) - E(\vec{k})}{\theta}} \right] \right\} \\ S(t) &= - \frac{\partial \phi(t)}{\partial t} = \sum_{\vec{k}} \left\{ \frac{E(\vec{k}) - \mu(\vec{k}, t)}{\theta} \left[e^{\frac{E(\vec{k}) - \mu(\vec{k}, t)}{\theta}} - 1 \right]^{-1} - \right. \\ &\quad \left. - \ln \left[1 - e^{\frac{\mu(\vec{k}, t) - E(\vec{k})}{\theta}} \right] \right\} \quad (\text{IV.1.2}) \end{aligned}$$

$$\mu(\vec{k}, t) = -\frac{Y^2(\vec{k}) - X(\vec{k}) [X(\vec{k}) - E(\vec{k})]}{E(\vec{k})} \left[1 - \cos 2\Omega(\vec{k})t \right]$$

$$P(t) = -\frac{\partial \Phi(t)}{\partial V} = \sum_{\vec{k}} p(\vec{k}) , \quad \Omega(\vec{k}) = \hbar^{-1} E(\vec{k}) .$$

Do eksplisitnih izraza za $p(\vec{k})$ može se doći diferenciranjem $\Phi(t)$ po zapremini. Izvod hemijskog potencijala po zapremini jednak je nuli, jer su to nezavisne varijable velikog ansambla $\{\theta, \mu, V\}$.

$$P(t) = -\frac{\partial \Phi(t)}{\partial V} = -\sum_{\vec{k}} \left\{ \frac{1}{2} \left[\frac{\partial E(\vec{k})}{\partial V} - \frac{\partial X(\vec{k})}{\partial V} \right] + \theta \frac{\partial \frac{E(\vec{k})}{\mu(\vec{k}, t) - E(\vec{k})}}{\partial V} e^{\frac{\mu(\vec{k}, t) - E(\vec{k})}{\theta}} \right\} . \quad (\text{IV.1.3})$$

Ako uzmemo $X(\vec{k}) \approx E(\vec{k})$:

$$P(t) = -\sum_{\vec{k}} \frac{\partial E(\vec{k})}{\partial V} \left[e^{\frac{E(\vec{k}) - \mu(\vec{k}, t)}{\theta}} - 1 \right]^{-1} , \quad (\text{IV.1.4})$$

dok je parcijalni pritisak

$$p(\vec{k}) = -\frac{\partial E(\vec{k})}{\partial V} \left[e^{\frac{E(\vec{k}) - \mu(\vec{k}, t)}{\theta}} - 1 \right]^{-1} \quad (\text{IV.1.5})$$

Veličinu $\frac{\partial E(\vec{k})}{\partial V}$ možemo naći na osnovu formule

$$\frac{\partial H(p, q)}{\partial V} = \frac{1}{3V} \lim_{\lambda \rightarrow 1} \left[\frac{\partial}{\partial \lambda} H(-\frac{p}{\lambda}, q\lambda) \right] . \quad (\text{IV.1.6})$$

Za zapreminu možemo pisati $V = (Na)^d$, pa je :

$$\frac{\partial E_d(\vec{k})}{\partial V_d} = \frac{\partial E(\vec{k})}{\partial V} = \frac{1}{d(Na)^d} \lim_{\lambda \rightarrow 1} \left[\frac{\partial}{\partial \lambda} E(-\frac{p}{\lambda}) \right] . \quad (\text{IV.1.7})$$

U kvadratnoj aproksimaciji je :

$$E(\vec{k}) = E_0 + Ma^2 k^2, \text{ ili } E(p) = E_0 + -\frac{Ma^2}{h^2} p^2$$

$$E(-\frac{p}{\lambda}) = E_0 + -\frac{Ma^2}{h^2} \frac{p^2}{\lambda^2}$$

$$\frac{\partial E(-\frac{p}{\lambda})}{\partial \lambda} = -\frac{2}{\lambda^3} - \frac{Ma^2}{h^2} p^2 = -\frac{2}{\lambda^3} Ma^2 k^2$$

$$\frac{\partial E(k)}{\partial V} = \frac{\partial E_d(k)}{\partial V_d} = -\frac{2}{(Na)d_d} Ma^2 k^2 = S_d(k)$$

Konačan izraz za generalisane sile glasi :

$$p_d(\vec{k}) = \frac{2Ma^2 k^2}{(Na)d_d} \left[e^{-\frac{E(\vec{k}) - \mu(\vec{k}, t)}{\theta}} - 1 \right]^{-1} \quad (\text{IV.1.8})$$

Potražimo sada izvod entropije po vremenu :

$$\begin{aligned} S_d(t) &= \frac{\partial S_d(t)}{\partial t} = \sum_k \left\{ -\frac{1}{\theta} \frac{\partial \mu(\vec{k}, t)}{\partial t} \left[e^{-\frac{E(\vec{k}) - \mu(\vec{k}, t)}{\theta}} - 1 \right]^{-1} + \right. \\ &+ \left. -\frac{E(\vec{k}) - \mu(\vec{k}, t)}{\theta} \left[e^{-\frac{E(\vec{k}) - \mu(\vec{k}, t)}{\theta}} - 1 \right]^{-2} \cdot e^{-\frac{E(\vec{k}) - \mu(\vec{k}, t)}{\theta}} \frac{1}{\theta} \frac{\partial \mu(\vec{k}, t)}{\partial t} \right\} = \\ &= \sum_k \frac{1}{e^{\frac{\mu(\vec{k}, t) - E(\vec{k})}{\theta}}} \left[e^{-\frac{E(\vec{k}) - \mu(\vec{k}, t)}{\theta}} - 1 \right]^2 \frac{\partial \mu(\vec{k}, t)}{\partial t} \quad (\text{IV.1.9}) \end{aligned}$$

Pošto je

$$\left[e^{-\frac{E(\vec{k}) - \mu(\vec{k}, t)}{\theta}} - 1 \right]^{-1} = -p_d(\vec{k}) \left[-\frac{E(\vec{k})}{V} \right]^{-1},$$

može se pisati

$$\frac{\partial S_d(t)}{\partial t} = G_d(t) = \sum_{\vec{k}} P_d(\vec{k}) j_d(\vec{k}, t)$$

$$j_d(\vec{k}, t) = -\frac{1}{\theta^2} \frac{E(\vec{k}) - \mu(\vec{k}, t)}{1 - e^{-\frac{\mu(\vec{k}, t) - E(\vec{k})}{\theta}}} \left[\frac{E(\vec{k})}{V} \right]^{-1} \frac{\partial \mu(\vec{k}, t)}{\partial t} \quad (\text{IV.1.10})$$

$$\frac{\partial \mu(\vec{k}, t)}{\partial t} = 2 \Omega(\vec{k}) \frac{Y^2(\vec{k}) - X(\vec{k}) [X(\vec{k}) - E(\vec{k})]}{\hbar \Omega(\vec{k})} \sin 2 \Omega(\vec{k}) t$$

$$P_d(\vec{k}) = \frac{2 M_a^2 k^2}{(N_a)^d} \left[e^{-\frac{E(\vec{k}) - \mu(\vec{k}, t)}{\theta}} - 1 \right]^{-1} \geq 0, \quad \frac{\partial P_d(\vec{k})}{\partial t} = 0$$

$$j_d(\vec{k}, t) = \frac{(N_a)^d d}{\hbar \theta^2 M_a^2 k^2} \frac{[E(\vec{k}) - \mu(\vec{k}, t)]}{1 - e^{-\frac{\mu(\vec{k}, t) - E(\vec{k})}{\theta}}} \frac{Y^2(\vec{k}) - X(\vec{k}) [X(\vec{k}) - E(\vec{k})]}{\mu(\vec{k}, t) - E(\vec{k})} \sin 2t \Omega(\vec{k})$$

Faktor ispred $\sin 2t \Omega(\vec{k})$ je uvijek pozitivan, tako da znak $j_d(\vec{k}, t)$ zavisi od znaka oscilirajuće funkcije $\sin 2 \Omega(\vec{k}) t$. Generalisane sile i generalisane brzine su suprotno usmjerene u intervalima gdje funkcija $\sin 2t \Omega(\vec{k})$ ima negativan znak, tj.,

$$t \in \left[\left(n - \frac{1}{2} \right) \frac{\pi}{\Omega(\vec{k})}, n \frac{\pi}{\Omega(\vec{k})} \right] \quad n=1, 2, 3, \dots$$

Kao što se vidi, u eksitonskim sistemima je, u izvjesnim vremenskim intervalima, ispunjen kriterij za nastanak samoorganizacije.

Ovdje se ne može govoriti o selektivnom razvoju u biološkom smislu, ali treba imati u vidu mogućnost formiranja eksitonskih kaplji i većih kvazičestičnih konglomerata, kao fizičkih analoga biološkog rasta.

Na osnovu ovog se, za sisteme sposobne za samoorganizovanje, može formulirati eksitonski model samoorganizacije :

- 1) Postoji smjesa supstanci, koje su numerisane sa ξ , $\xi \in \{1, 2, \dots w\}$
Broju molekula svake od supstanci $\nu(\xi, t)$ korespondira se broj eksitona sa talasnim vektorom \vec{k} , tj., broj :

$$\mathcal{N}(\vec{k}, t) = \langle \chi | B^+(\vec{k}, t) B(\vec{k}, t) | \chi \rangle = [1 + f(\vec{k}, t)] n(\vec{k}, 0)$$

korespondira se broju

$$\nu(\xi, t) = [1 + \varphi(\xi, t)] \nu(\xi, 0) .$$

- 2) Eksitonskom hamiltonijanu

$$H = \sum_{\vec{k}} \left\{ X(\vec{k}) B^+(\vec{k}, 0) B(\vec{k}, 0) + \frac{1}{2} Y(\vec{k}) [B^+(-\vec{k}, 0) B^+(\vec{k}, 0) + B(-\vec{k}, 0) B(\vec{k}, 0)] \right\}$$

korespondira se hamiltonijan

$$h = \sum_{\xi=1}^w \left\{ x(\xi) b^+(\xi, 0) b(\xi, 0) + \frac{1}{2} y(\xi) [b(-\xi, 0) b(\xi, 0) + b^+(-\xi, 0) b^+(\xi, 0)] \right\}$$

3) Setu funkcija

$$|\chi\rangle = \alpha(k) |n(\vec{k}, 0)\rangle \{n(-\vec{k}, 0)\} + \beta(k) |n(\vec{k}, 0) - 1(\vec{k}, 0)\rangle \{n(-\vec{k}, 0) - 1(-\vec{k}, 0)\} + \gamma(k) |n(\vec{k}, 0) + 1(\vec{k}, 0)\rangle \{n(-\vec{k}, 0) + 1(-\vec{k}, 0)\}$$

korespondira se set

$$|\psi\rangle = \alpha(\xi) |\nu(\xi, 0)\rangle \{\nu(-\xi, 0)\} + \beta(\xi) |\nu(\xi, 0) - 1(\xi, 0)\rangle \{\nu(-\xi, 0) - 1(-\xi, 0)\} + \gamma(\xi) |\nu(\xi, 0) + 1(\xi, 0)\rangle \{\nu(-\xi, 0) + 1(\xi, 0)\}$$

$$\nu(-\xi, 0) = \nu(\xi, 0), \quad \alpha^2(\xi) = -\frac{1}{2} \left\{ 1 + \sqrt{1 - 2 \left[\frac{\varepsilon(\xi) - x(\xi)}{y(\xi)} \right]^2} \right\}$$

$$\beta^2(\xi) = -\frac{1}{4} \left\{ 1 - \sqrt{1 - 2 \left[\frac{\varepsilon(\xi) - x(\xi)}{y(\xi)} \right]^2} \right\}$$

$$\varepsilon(\xi) = \sqrt{x^2(\xi) - y^2(\xi)}, \quad \omega(\xi) = \hbar^{-1} \varepsilon(\xi)$$

Generalisane sile i brzine smjese supstanci date su sa :

$$\tilde{\pi}(\xi) = -\frac{\partial \varepsilon(\xi)}{\partial V} \left[e^{-\frac{\varepsilon(\xi) - m(\xi, t)}{\theta}} - 1 \right]^{-1}$$

$$\frac{\partial \varepsilon(\xi)}{\partial V} = -\frac{1}{3V} \lim_{\lambda \rightarrow 1} \frac{\partial \varepsilon(\frac{\xi}{\lambda})}{\partial \lambda}$$

$$i(\xi, t) = -\frac{1}{\theta^2} \frac{y^2(\xi) - x(\xi)[x(\xi) - \varepsilon(\xi)]}{\varepsilon(\xi)} \left[1 - \cos 2\omega(\xi)t \right].$$

5) Entropija i termodinamički potencijal :

$$F(t) = \sum_{\xi=1}^w \left\{ \frac{\varepsilon(\xi) - x(\xi)}{2} + \theta \ln \left[1 - e^{-\frac{m(\xi, t) - \varepsilon(\xi)}{\theta}} \right] \right\}$$

$$S(t) = \sum_{\xi=1}^w \left\{ \frac{\varepsilon(\xi) - x(\xi)}{\theta} \left[e^{-\frac{\varepsilon(\xi) - m(\xi, t)}{\theta}} - 1 \right]^{-1} \right\}$$

$$- \ln \left[1 - e^{-\frac{m(\xi, t) - \xi(\xi)}{\theta}} \right]$$

6) Veličine $x(\xi)$ i $y(\xi)$ se određuju iz eksperimenata.

U svemu ostalom koristi se izložena teorija.

Promjena totalne entropije u vremenu

Izračunaćemo funkciju $G_d(t)$ za cijelo sistem. Pošto je

$$G_d = \frac{\partial S_d(t)}{\partial t} = \frac{\partial F_d(t)}{\partial t},$$

ostaje da se izvod funkcije $F_d(t)$, po vremenu, integrira po svim valnim vektorima.

$$\begin{aligned} F_d(t) &= -\frac{e^{-\frac{E_o}{\theta}}}{2 \tilde{\tau}_d^2} \left\{ \sum_k g_k(d) \left(1 + \frac{1}{12} - \frac{M}{\theta} a^4 k^4 \tilde{g}_d \right) \cos(2\Omega_o t + \right. \\ &\quad \left. + 2\Omega_M a^2 k^2 t) e^{-\frac{Ma^2 k^2}{\theta}} - \sum_k g_k(d) d^{-1} a^2 k^2 \cos(2\Omega_o t + 2\Omega_M a^2 k^2 t) e^{-\frac{Ma^2 k^2}{\theta}} \right\} \end{aligned} \quad (\text{IV.1.11})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_d(t)}{\partial t} = G_d(t) &= -\frac{e^{-\frac{E_o}{\theta}}}{\tilde{\tau}_d^2} \Omega_o \left\{ \sum_k g_k(d) \left(1 + \frac{1}{12} - \frac{M}{\theta} a^4 k^4 \tilde{g}_d \right) \left(\right. \right. \\ &\quad \left. \left. \left(1 + \frac{\Omega_M}{\Omega_o} a^2 k^2 \right) \sin(2\Omega_o t + 2\Omega_M a^2 k^2 t) e^{-\frac{Ma^2 k^2}{\theta}} - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \sum_k g_k(d) d^{-1} a^2 k^2 \left(1 - \frac{\Omega_M}{\Omega_o} a^2 k^2 \right) \sin(2\Omega_o t + 2\Omega_M a^2 k^2 t) e^{-\frac{Ma^2 k^2}{\theta}} \right) \right\} \end{aligned} \quad (\text{IV.1.12})$$

U skladu sa ranijim aproksimacijama zanemaruje se proizvod

$$\frac{1}{12} - \frac{M}{\theta} a^4 k^4 \tilde{g}_d - \frac{\Omega_M}{\Omega_o} a^2 k^2 t.$$

$$\begin{aligned} G_d(t) &= \frac{\Omega_o e^{-\frac{E_o}{\theta}}}{\tilde{\tau}_d^2} \left\{ \sum_k g_k(d) \left(1 + \frac{\Omega_M}{\Omega_o} a^2 k^2 + \frac{1}{12} - \frac{1}{\tilde{\tau}_d^2} a^4 k^4 \tilde{g}_d \right) \cdot \right. \\ &\quad \cdot \sin(2\Omega_o t + 2\Omega_M a^2 k^2 t) e^{-\frac{a^2 k^2}{\tilde{\tau}_d^2}} - \sum_k g_k(d) d^{-1} a^2 k^2 \left(1 - \frac{\Omega_M}{\Omega_o} a^2 k^2 \right) \cdot \\ &\quad \cdot \sin(2\Omega_o t + 2\Omega_M a^2 k^2 t) e^{-\frac{a^2 k^2}{\tilde{\tau}_d^2}} \left. \right\}. \end{aligned} \quad (\text{IV.1.13})$$

U dodatku II je izračunata veličina $G_d(t)$ za sve tri dimenzije, kao i opšti oblik :

$$\begin{aligned}
 G_d(t) = & \frac{\Omega_0 e^{-\frac{R}{\tau_d}}}{\tilde{\tau}_d^{\frac{d}{2}}} \left(\frac{N}{2\sqrt{\pi}} \right)^d \left\{ \tau^{\frac{d}{2}} \frac{\sin(2\Omega_0 t + \frac{d}{2} \arctg 2\Omega_0 \tau t)}{(1+4\Omega_0^2 \tau^2 t^2)^{\frac{d}{2}}} + \right. \\
 & + \frac{d}{16} \tau^{\frac{d}{2}+1} \frac{\sin[2\Omega_0 t + (\frac{d}{2}+2)\arctg 2\Omega_0 \tau t]}{(1+4\Omega_0^2 \tau^2 t^2)^{\frac{1}{2}} (\frac{d}{2}+2)} - \frac{1}{2} (1-d \frac{\Omega_0}{\tilde{\tau}_d}) \cdot \\
 & \left. \tau^{\frac{d}{2}+1} \frac{\sin[2\Omega_0 t + (\frac{d}{2}+1)\arctg 2\Omega_0 \tau t]}{(1+4\Omega_0^2 \tau^2 t^2)^{\frac{1}{2}} (\frac{d}{2}+1)} \right\} + O(\tau^{\frac{d}{2}+2}) . \quad (\text{IV.1.14})
 \end{aligned}$$

Kao što se vidi, totalna funkcija promjene entropije u vremenu predstavlja funkciju vremena, koja se prigušuje sa porastom t . Pri $t \rightarrow \infty$ $G_d(t) \rightarrow 0$.

2. Eksitonski mikroteorijski model za nelinearnu termodinamiku Prigožina

Model smjese neinteragujućih gasova

U prethodnom razmatranju je bilo pokazano da kvazičestični podsistem, nastao u čestičnoj smjesi, može da preda informaciju ovoj smjesi tako da poveća svoju entropiju.

Sada će se analizirati entropija smjese čestica u kojoj se dešavaju hemijske reakcije. Usljed ovih reakcija broj čestica pojedinih komponenti se ne održava, tako da se susrećemo sa istim efektima kao i u slučaju kvazičestičnog sistema.

Može se konstruisati modelni hamiltonijan smjese na bazi eksitonskog hamiltonijana, koji odgovara multinivoskoj šemi.

$$H_{\text{exc}} = \sum_{\mu\mu'k} \left\{ X_{\mu\mu'}(\vec{k}) B^+(\vec{k}) B(\vec{k}) + \frac{1}{2} Y_{\mu\mu'}(\vec{k}) [B(-\vec{k}) B_{\mu'}(\vec{k}) + B_{\mu'}^+(\vec{k}) B^+(-\vec{k})] \right\}, \quad \mu\mu' \in \{1, 2, \dots, m\} \quad (\text{IV.2.1})$$

Operator $B_{\mu}^+(\vec{k})$ kreira jedan eksiton tipa μ sa valnim vektorom k .

$$X_{\mu\mu'}(\vec{k}) = \Delta_{\mu\mu'} Z_{\mu\mu'}(\vec{k})$$

Matrični elementi $Z_{\mu\mu'}(\vec{k})$ i $Y_{\mu\mu'}(\vec{k})$ su istog reda veličine. Ovakav hamiltonijan se koristi da se konstruiše modelni hamiltonijan smjese biološki potrebnih materija, ali sa sljedećim modifikacijama i pojednostavljenjima:

1) Boze operatori $B_{\mu}^+(\vec{k})$ i $B_{\mu}(\vec{k})$ zamjenjuju se Boze operatorima $B_{\xi}^+(\vec{k})$ i $B_{\xi}(\vec{k})$, koji stvaraju i uništavaju molekule, gdje ξ označava tip supstance. Treba istaći da se ovi operatori mogu tretirati kao Boze operatori samo u prvoj aproksimaciji.

2) Interakcija između molekula raznih supstanci se zanemaruje:

$$X_{\mu\mu'} = Y_{\mu\mu'} = 0 \text{ za } \mu \neq \mu' \\ X_{\mu\mu} \rightarrow x_{\xi}(\vec{k}), \quad Y_{\mu\mu}(\vec{k}) \rightarrow y_{\xi}(\vec{k})$$

Na taj način se za modelni hamiltonijan dobije :

$$H_c = \sum_{\xi k} \left\{ x_{\xi}(\vec{k}) B_{\xi}^+(\vec{k}) B_{\xi}(\vec{k}) + \frac{1}{2} y_{\xi}(\vec{k}) [B_{\xi}(-\vec{k}) B_{\xi}(\vec{k}) + B_{\xi}^+(-\vec{k}) B_{\xi}^+(\vec{k})] \right\}, \quad (\text{IV.2.2})$$

gdje $\xi \in A, B, C, \dots$, označava sve komponente smjese.

3) Generalisana sila komponente je data sa :

$$P_{\xi}(t) = \sum_k p_{\xi}(\vec{k}, t), \quad p_{\xi}(\vec{k}, t) = - \frac{\epsilon_{\xi}(\vec{k}, t)}{4\theta \sin^2 \frac{\epsilon_{\xi}(\vec{k}, t)}{2\theta}} \frac{\partial \epsilon_{\xi}(\vec{k}, t)}{\partial V_{\xi}},$$

dok je generalisani fluks entropije, komponente, jednak :

$$J_{\xi}(t) = \sum_k j_{\xi}(\vec{k}, t), \quad j_{\xi}(\vec{k}, t) = \frac{1}{\theta} \frac{\partial \epsilon_{\xi}(\vec{k}, t)}{\partial T}, \quad (\text{IV.2.3})$$

Promjena entropije u vremenu za smjesu je :

$$\frac{\partial S}{\partial t} = G(t) = \sum_{\xi} P_{\xi}(t) J_{\xi}(t), \quad \epsilon_{\xi}(\vec{k}, t) = \frac{E_{\xi}(\vec{k}, t)}{1 + f_{\xi}(\vec{k}, t)} \quad (\text{IV.2.4})$$

Na sobnim temperaturama $\theta \sim 300 \text{ K}$, $\theta \gg \epsilon_{\xi}(\vec{k}, t)$. Ovo je kriterij za odabiranje reda veličina funkcija $x_{\xi}(\vec{k})$ i $y_{\xi}(\vec{k})$. Za funkcije $x_{\xi}(\vec{k})$ se pretpostavlja da su sume kinetičkih energija molekula $\frac{\hbar^2 k^2}{2M_{\xi}}$ (M_{ξ} - molekularna masa supstance ξ) i aktivanih energija A_{ξ} .

$$x_{\xi}(\vec{k}) = A_{\xi} + \frac{\hbar^2 k^2}{2M_{\xi}} \quad (\text{IV.2.5})$$

$$A_{\vec{\xi}} \gg \frac{\hbar^2 k^2}{2M} , \quad A_{\vec{\xi}} \ll 300 k_B , \quad A_{\vec{\xi}} \sim 30 k_B .$$

Za funkcije $y_{\vec{\xi}}(\vec{k})$ se uzima da su proporcionalne kinetičkoj energiji

$$y_{\vec{\xi}}(\vec{k}) = G_{\vec{\xi}}(A_{\vec{\xi}}) \frac{\hbar^2 k^2}{2M_{\vec{\xi}}} , \quad G_{\vec{\xi}} \sim 1 . \quad (\text{IV.2.6})$$

Ako je masa molekula komponente ξ , M_{ξ} , reda veličine 10^{-22} g, i maksimalna vrijednost valnog vektora $k \sim 10^8 \text{ cm}^{-1}$, onda je kinetička energija ovakvih molekula

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2M_{\vec{\xi}}} \sim \frac{10^{-54} \cdot 10^{16}}{10^{-22}} \sim 10^{-16} \text{ erg} \sim 1 k_B .$$

Prema tome, ove energije zadovoljavaju navedeni kriterij.

Za $\theta \gg \epsilon_{\vec{\xi}}(\vec{k}, t)$, formule (IV.2.3) prelaze u sljedeće izraze :

$$P_{\vec{\xi}}(t) = -\theta \sum_{\vec{k}} \frac{1}{\epsilon_{\vec{\xi}}(\vec{k}, t)} \frac{\partial \epsilon_{\vec{\xi}}(\vec{k}, t)}{\partial V_{\vec{\xi}}} , \quad J_{\vec{\xi}}(t) = \theta \sum_{\vec{k}} \frac{\frac{\partial \epsilon_{\vec{\xi}}(\vec{k}, t)}{\partial t}}{\frac{\partial \epsilon_{\vec{\xi}}(\vec{k}, t)}{\partial V}} . \quad (\text{IV.2.7})$$

Za ovakav izbor funkcija $x_{\vec{\xi}}(\vec{k})$ i $y_{\vec{\xi}}(\vec{k})$, može se pisati :

$$E_{\vec{\xi}}(\vec{k}) = \sqrt{\left(A_{\vec{\xi}} + \frac{\hbar^2 k^2}{2M_{\vec{\xi}}}\right)^2 - \left(\frac{G_{\vec{\xi}} \hbar^2 k^2}{2M_{\vec{\xi}}}\right)^2} \approx A_{\vec{\xi}} + \frac{\hbar^2 k^2}{2M_{\vec{\xi}}} - \frac{1}{2A_{\vec{\xi}}} \left(\frac{G_{\vec{\xi}} \hbar^2 k^2}{2M_{\vec{\xi}}}\right)^2 , \quad \epsilon_{\vec{\xi}}(\vec{k}, t) \approx E_{\vec{\xi}}(\vec{k}) - E_{\vec{\xi}}(\vec{k}) f_{\vec{\xi}}(\vec{k}, t) \quad (\text{IV.2.8})$$

$$f_{\vec{\xi}}(\vec{k}, t) \approx -\frac{1}{2A_{\vec{\xi}}^2} \left(\frac{G_{\vec{\xi}} \hbar^2 k^2}{2M_{\vec{\xi}}}\right)^2 \left[1 - \cos \frac{2}{\hbar} \left(A_{\vec{\xi}} + \frac{\hbar^2 k^2}{2M_{\vec{\xi}}}\right) t\right] \\ \left[1 + f_{\vec{\xi}}(\vec{k}, t)\right]^{-1} \approx 1 - f_{\vec{\xi}}(\vec{k}, t) , \quad \epsilon_{\vec{\xi}}(\vec{k}, t) = A_{\vec{\xi}} + \frac{\hbar^2 k^2}{2M_{\vec{\xi}}} - \frac{1}{A_{\vec{\xi}}} \left(\frac{G_{\vec{\xi}} \hbar^2 k^2}{2M_{\vec{\xi}}}\right)^2 + \frac{1}{2A_{\vec{\xi}}} \left(\frac{G_{\vec{\xi}} \hbar^2 k^2}{2M_{\vec{\xi}}}\right)^2 \cos \frac{2}{\hbar} \left(A_{\vec{\xi}} + \frac{\hbar^2 k^2}{2M_{\vec{\xi}}}\right) t$$

Pošto je formiran izraz za $\epsilon_{\vec{\xi}}(\vec{k}, t)$ možemo naći izvode po vremenu i zapremini :

$$\frac{\partial \epsilon_{\vec{\xi}}(\vec{k}, t)}{\partial t} = -\frac{1}{\hbar} \left(\frac{G_{\vec{\xi}} \hbar^2 k^2}{2M_{\vec{\xi}}}\right)^2 \left(1 + \frac{1}{A_{\vec{\xi}}} \frac{\hbar^2 k^2}{2M_{\vec{\xi}}}\right) \sin \frac{2}{\hbar} \left(A_{\vec{\xi}} + \frac{\hbar^2 k^2}{2M_{\vec{\xi}}}\right) t$$

$$\frac{\partial \epsilon_x}{V_x} = \frac{1}{\partial V_x} \lim_{\lambda \rightarrow 1} \frac{\partial}{\partial \lambda} \epsilon_\lambda \left(-\frac{k}{\lambda}, t \right) \quad (\text{IV.2.9})$$

$$\epsilon_\lambda \left(-\frac{k}{\lambda}, t \right) = A_\lambda + \frac{1}{\lambda^2} \frac{\hbar^2 k^2}{2 M_\lambda} - \frac{1}{\lambda^4} \frac{1}{A_\lambda} \left(\frac{G_\lambda \hbar^2 k^2}{2 M_\lambda} \right)^2 + \frac{1}{\lambda^4} \left(\frac{G_\lambda \hbar^2 k^2}{2 M_\lambda} \right)^2 \cos \frac{2}{\hbar} \left(A_\lambda + \frac{1}{\lambda^2} \frac{\hbar^2 k^2}{2 M_\lambda} \right) t$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \epsilon_\lambda \left(-\frac{k}{\lambda}, t \right)}{\partial \lambda} &= -\frac{2}{\lambda^3} \frac{\hbar^2 k^2}{2 M_\lambda} + \frac{4}{\lambda^5} \frac{1}{A_\lambda} \left(\frac{G_\lambda \hbar^2 k^2}{2 M_\lambda} \right)^2 - \\ &- \frac{4}{\lambda^5} \left(\frac{G_\lambda \hbar^2 k^2}{2 M_\lambda} \right)^2 \cos \frac{2}{\hbar} \left(A_\lambda + \frac{1}{\lambda^2} \frac{\hbar^2 k^2}{2 M_\lambda} \right) t - \\ &- \frac{2}{\lambda^7} \left(\frac{G_\lambda \hbar^2 k^2}{2 M_\lambda} \right) t \frac{\hbar^2 k^2}{h A_\lambda} \sin \frac{2}{\hbar} \left(A_\lambda + \frac{1}{\lambda^2} \frac{\hbar^2 k^2}{2 M_\lambda} \right) t \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \epsilon_\lambda(k, t)}{\partial V_x} &= -\frac{2}{3 V_x} \frac{\hbar^2 k^2}{2 M_\lambda} - \frac{2}{A_\lambda} \left(\frac{G_\lambda \hbar^2 k^2}{2 M_\lambda} \right)^2 + \frac{1}{A_\lambda} \left(\frac{G_\lambda \hbar^2 k^2}{2 M_\lambda} \right)^2 \cos \frac{2}{\hbar} \left(A_\lambda + \frac{\hbar^2 k^2}{2 M_\lambda} \right) t - \\ &- \frac{t}{\hbar} \frac{G_\lambda^2}{A_\lambda} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2 M_\lambda} \right)^3 \sin \frac{2}{\hbar} \left(A_\lambda + \frac{\hbar^2 k^2}{2 M_\lambda} \right) t \end{aligned}$$

(IV.2.10)

Analizom izraza (IV.2.10) može se odrediti karakteristično vrijeme, u odnosu na koje mogu rezultirati različiti granični slučajevi :

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2 k^2}{2 M_\lambda} &\sim 10^{-16} \text{erg}, \quad \frac{1}{A_\lambda} \left(\frac{G_\lambda \hbar^2 k^2}{2 M_\lambda} \right)^2 \sim 10^{-17} \text{erg} \\ \frac{t G_\lambda^2}{A_\lambda \hbar} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2 M_\lambda} \right)^2 &\sim (t \cdot 10^{-6}) \text{ erg} \end{aligned} \quad (\text{IV.2.11})$$

Vidi se da pri $t = 10^{-10} \text{s}$, član $\frac{\partial \epsilon_\lambda(k)}{\partial V_x}$, ima isti red veličine kao i ostali članovi u izrazu $\frac{\partial \epsilon_\lambda}{\partial t}$. S druge strane, period oscilovanje je :

$$t_{\text{osc}} = \frac{\mathcal{T} \hbar}{A_\lambda} \sim \frac{\mathcal{T} \cdot 10^{-27}}{3 \cdot 10^{-15}} \sim 10^{-12} \text{s.} \quad (\text{IV.2.12})$$

Kao karakteristično vrijeme, za analizu različitih slučajeva, se može uzeti

$$T_{\xi} \approx 10 \frac{\hbar}{A_{\xi}} = 100 t_{0\xi} \sim 10^{-10} \text{ s}$$

Pri $t \gg T_{\xi} \sim 10^{-10} \text{ s}$, može se približno pisati :

$$\left(\frac{2 M_{\xi}}{G_{\xi} h^2 k^2} \right)^2 \frac{\partial \epsilon_{\xi}(\vec{k}, t)}{\partial V_{\xi}} = \frac{2 \hbar}{3 V_{\xi} t} \sin \frac{2}{\hbar} \left(A_{\xi} + \frac{\hbar^2 k^2}{2 M_{\xi}} \right) t,$$

(IV.2.13)

a pri $t \ll T_{\xi} \sim 10^{-11} \text{ s}$:

$$\frac{\partial \epsilon_{\xi}(\vec{k}, t)}{\partial V_{\xi}} = - \frac{2}{3 V_{\xi}} \frac{\hbar^2 k^2}{2 M_{\xi}}$$

Izračunavanje entropije ($\theta \gg \epsilon_{\xi}$)

Na visokim temperaturama važi $\frac{\epsilon_{\xi}(\vec{k}, t)}{\theta} \ll 1$, pa se može pisati :

$$e^{\frac{\epsilon_{\xi}(\vec{k}, t)}{\theta}} \approx 1 \pm \frac{\epsilon_{\xi}(\vec{k}, t)}{\theta}.$$

Tada je entropija :

$$S_{\xi}(t) = \sum_{\vec{k}} \left\{ \frac{\epsilon_{\xi}(\vec{k}, t)}{\theta} \left[e^{\frac{\epsilon_{\xi}(\vec{k}, t)}{\theta}} - 1 \right]^{-1} - \ln \left[1 - e^{-\frac{\epsilon_{\xi}(\vec{k}, t)}{\theta}} \right] \right\}$$

jednaka :

$$S_{\xi}(t) = \sum_{\vec{k}} \left[1 - \ln \frac{\epsilon_{\xi}(\vec{k}, t)}{\theta} \right] \quad (IV.2.14)$$

$$\epsilon(\vec{k}, t) = A_{\xi} + \frac{\hbar^2 k^2}{2 M_{\xi}} - \frac{G^2}{A_{\xi}} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2 M_{\xi}} \right)^2 \left[1 - \frac{1}{2} \cos \frac{2t}{\hbar} \left(A_{\xi} + \frac{\hbar^2 k^2}{2 M_{\xi}} \right) \right].$$

$$\begin{aligned} S_{\xi}(t) &= \sum_{\vec{k}} \left[1 - \ln \frac{\epsilon_{\xi}(\vec{k}, t)}{\theta} \right] = N_{\xi} - \sum_{\vec{k}} \ln \frac{\epsilon_{\xi}(\vec{k}, t)}{\theta} = \\ &= N_{\xi} - \frac{V_{\xi}}{2 \pi^2} \int_0^{k_M} dk k^2 \ln \frac{\epsilon_{\xi}(\vec{k}, t)}{\theta} = N_{\xi} - \frac{V_{\xi}}{2 \pi^2} \frac{1}{3} k_M^3 \ln \frac{\epsilon_{\xi}(k_M, t)}{\theta} + \\ &\quad + \frac{V_{\xi}}{6 \pi^2} \int_0^{k_M} dk k^3 \frac{1}{\epsilon(k, t)} \frac{d\epsilon(\vec{k}, t)}{dk}. \end{aligned} \quad (IV.2.15)$$

Izračunavanje entropije za dva slučaja, $t \gg T_f$ i $t \ll T_f$, je dato u dodatku III, a konačni rezultati su :

$$S_{\xi}(t) = S_{0\xi}(t) + S_{1\xi}(t), \quad t \ll T_f$$

$$S_{0\xi}(t) = N - N \left\{ \ln \frac{A_{\xi}}{\theta} + \frac{\hbar^2}{2MAv_{0\xi}^{\frac{2}{3}}} - \frac{\hbar^4}{8A_{\xi}^2 M_{\xi}^2 v_{0\xi}^{\frac{2}{3}}} \left[1 + 2G_{\xi}^2 - G_{\xi}^2 \cos \frac{2t}{\hbar} \left(A_{\xi} + \frac{\hbar^2 v_{0\xi}^{-\frac{2}{3}}}{2M_{\xi}} \right) \right] \right.$$

$$\left. S_{1\xi}(t) = N - \frac{\hbar^2 v_{0\xi}^{-\frac{2}{3}}}{5AM_{\xi}} \left[1 - \frac{5\hbar^2 v_{0\xi}^{-\frac{2}{3}}}{14A_{\xi}M_{\xi}} (1 + 2G_{\xi}^2 - G_{\xi}^2 \cos \frac{2A_{\xi}t}{\hbar}) - \frac{5h^3 G_{\xi}^2 t v_{0\xi}^{-\frac{2}{3}}}{12A_{\xi}M_{\xi}^2} \sin \frac{2A_{\xi}t}{\hbar} - \frac{5h^4 G_{\xi}^2 t^2 v_{0\xi}^{-2}}{48A_{\xi}M_{\xi}^3} \cos \frac{2A_{\xi}t}{\hbar} \right] \right. \quad (IV.2.16)$$

Za $t \gg T_f$:

$$S_{\xi}(t) = S_{0\xi}(t) + S_{2\xi}(t)$$

$$S_{2\xi}(t) = N - \frac{\hbar^2 v_{0\xi}^{-\frac{2}{3}}}{5AM_{\xi}} \left[1 - \frac{5h^2 (1+2G_{\xi}^2) v_{0\xi}^{-\frac{2}{3}}}{14A_{\xi}M_{\xi}} - \frac{225h^2 G_{\xi}^2 v_{0\xi}^{\frac{5}{3}}}{128A_{\xi}M_{\xi}} \right. \\ \left. + \sqrt{\frac{\pi}{2}} \left(\frac{M_{\xi}}{ht} \right)^{\frac{7}{2}} \left(\cos \frac{2A_{\xi}t}{\hbar} + \sin \frac{2A_{\xi}t}{\hbar} \right) \right], \quad v_{0\xi} = \frac{V_{\xi}}{6\pi^2 N_{\xi}} \quad (IV.2.17)$$

U oblasti $t \ll T_f$, entropija je kombinacija periodičnih funkcija, dok se za $t \gg T_f$ pojavljuje prigušujući faktor $t^{-\frac{2}{3}}$.

Takođe se primjećuje da za $A_{\xi} = 0$, periodički karakter entropije se praktično gubi (faktor $\frac{t^2 v_{0\xi}^{-\frac{2}{3}}}{2M_{\xi}}$ je mali tako da se može uzeti

$$\cos \frac{\hbar v_{0\xi}^{-\frac{2}{3}} t}{M_{\xi}} \approx 1 \text{ i } \sin \frac{\hbar v_{0\xi}^{-\frac{2}{3}} t}{M_{\xi}} \approx \frac{\hbar v_{0\xi}^{-\frac{2}{3}} t}{M_{\xi}}).$$

To znači da u smjesi molekula, koje nisu aktivirane, entropija nije periodična.

Ako se odredi standardna entropija (dodatak IV), tj., entropija koja ne uključuje varijacije sa vremenom (dobijena sa $\xi(k,0)$ umjesto

$\epsilon_{\vec{k}}(\vec{k}, t)$), tada se može zaključiti da je

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \left[S_{\text{stand.}} - \overline{(S_{0\vec{k}}(t) + S_{2\vec{k}}(t))} \right] = 0 . \quad (\text{IV.2.18})$$

Periodične funkcije su ovdje zamijenjene srednjim vrijednostima za period $T_{\vec{k}}$.

To znači da poslije beskonačno dugog vremena, entropija smjese doстиже početnu vrijednost i da nema povećanja informacija u smjesi. Na osnovu svega što je do sada rečeno, može se zaključiti da do porasta informacija u smjesi može da dođe samo kada je formiran kvazičestični podsistem, koji služi kao izvor i prijemnik informacija.

Analizirajmo sada generalisane sile i generalisane flukse u smjesi.

$$P_{\vec{k}}(t) = \theta \frac{\partial S_{\vec{k}}(t)}{\partial V_{\vec{k}}} , \quad J_{\vec{k}}(t) = \frac{G_{\vec{k}}(t)}{P_{\vec{k}}(t)} , \quad G_{\vec{k}}(t) = k_B \frac{\partial S_{\vec{k}}(t)}{\partial t} \quad (\text{IV.2.19})$$

$P_{\vec{k}}$, $J_{\vec{k}}$ i $G_{\vec{k}}$ su pritisak, generalisani fluks entropije i pro-dukacija entropije respektivno.

Producija entropije, na visokim temperaturama, je jednaka :

$$G_{\vec{k}}(t) = \frac{\partial S_{\vec{k}}(t)}{\partial t} = - \sum_{\vec{k}} \frac{1}{\epsilon_{\vec{k}}(\vec{k}, t)} \frac{\partial \epsilon_{\vec{k}}(\vec{k}, t)}{\partial t} . \quad (\text{IV.2.20})$$

Dalji postupak kod izračunavanja G' je prikazan u dodatku V. Konačni rezultati su sljedeći :

$$G_{\vec{k}}(t) = \frac{3G_{\vec{k}}^2 h^3 N_{\vec{k}}}{28 A_{\vec{k}} M_{\vec{k}}^2 V_{\vec{k}}^3} \left\{ \sin 2 \frac{A_{\vec{k}}}{h} t + \frac{7}{9} \frac{ht}{M_{\vec{k}} V_{\vec{k}}} \cos 2 \frac{A_{\vec{k}}}{h} t \right\} \quad (\text{IV.2.21})$$

$$G_{\vec{k}}(t) = \frac{15G_{\vec{k}}^2 V_{\vec{k}} \frac{h}{27h}}{64 A_{\vec{k}}^2} t^{-\frac{7}{2}} \left(\sin 2 \frac{A_{\vec{k}}}{h} t - \cos 2 \frac{A_{\vec{k}}}{h} t \right)$$

Pritisak \vec{k} -te komponente je određen relacijama (dodatak VI) :

$$P_{\vec{k}}(t \ll T_{\vec{k}}) = \frac{h^2 \theta_{\vec{k}} V_{\vec{k}}^{\frac{5}{3}}}{30 \tilde{\chi}_{\vec{k}}^2 A_{\vec{k}} M_{\vec{k}}} \left[1 - \frac{5h^2 V_{\vec{k}}^{\frac{2}{3}}}{14 A_{\vec{k}} M_{\vec{k}}} (1 + 2G_{\vec{k}}^2 - G_{\vec{k}}^2 \cos \frac{2A_{\vec{k}}}{h} t) \right]$$

$$\begin{aligned}
 & - \frac{5\hbar^3 G_{\xi}^2 t v_{\text{ox}}^{-\frac{4}{3}}}{12 A_{\xi} M_{\xi}^2} \sin \frac{2A_{\xi} t}{\hbar} - \frac{5\hbar^4 G_{\xi}^2 t^2 v_{\text{ox}}^{-2}}{44 A_{\xi} M_{\xi}^3} \cos \frac{2A_{\xi} t}{\hbar}] \\
 P_{\xi}(t \gg T_{\xi}) &= \frac{\hbar^2 \theta v_{\text{ox}}^{-\frac{5}{3}}}{30 \pi^2 A_{\xi} M_{\xi}} \left\{ 1 - \frac{5\hbar^2 (1+2G_{\xi}^2) v_{\text{ox}}^{-\frac{2}{3}}}{14 A_{\xi} M_{\xi}} \left[1 - \frac{7}{3} \frac{G_{\xi}^2}{1+2G_{\xi}^2} \right. \right. \\
 & \cdot \cos \frac{2t}{\hbar} \left(A_{\xi} + \frac{\hbar^2 v_{\text{ox}}^{-\frac{2}{3}}}{2M_{\xi}} \right) - \frac{5\hbar^3 G_{\xi}^2 t v_{\text{ox}}^{-\frac{4}{3}}}{12 A_{\xi} M_{\xi}^2} \sin \frac{2t}{\hbar} \left(A_{\xi} + \frac{\hbar^2 v_{\text{ox}}^{-\frac{2}{3}}}{2M_{\xi}} \right) - \\
 & \left. \left. - \frac{225 \hbar^2 G_{\xi}^2 v_{\text{ox}}^{\frac{5}{3}}}{128 A_{\xi} M_{\xi}} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \left(\frac{M_{\xi}}{\hbar t} \right)^{\frac{7}{2}} \left(\cos \frac{2A_{\xi} t}{\hbar} + \sin \frac{2A_{\xi} t}{\hbar} \right) \right] \right\}. \quad (\text{IV.2.22})
 \end{aligned}$$

Može se vidjeti da je $P_{\xi}(t \gg T_{\xi})$ nula za neke vrijednosti t . To znači da vremenski ovisna entropija može imati ekstremne vrijednosti, zavisno od volumena. Ovo vodi na singularnosti generalisanog fluksa entropije, što je ujedno novi zaključak u odnosu na moguće posljedice nekonzervacije. Nulte vrijednosti pritiska i odgovarajuće singularnosti generalisanog fluksa entropije su vjerovatno posljedica harmonijske aproksimacije, a takođe i zanemarivanja međumolekularne interakcije. Ako bi se uključila interakcija, do bili se neke minimalne vrijednosti za pritiske, a fluks bi imao oštре pikove. Ovakav zaključak se može opravdati poređenjem sa analognim slučajem. Kod idealnog gasa pritisak može biti nula, dok kod Van der Waalsovog gasa može imati neku minimalnu vrijednost, u zavisnosti od interakcije.

Bez obzira na ove argumente, smatramo da ove specifične vrijednosti entropije, pritiska i generalisanog fluksa, treba da se analiziraju, kao i da se sagledaju moguće biofizikalne posljedice ovakvih specifičnih vrijednosti. Pritisak opada na nulu zbog trećeg člana u izrazu za $P_{\xi}(t \gg T_{\xi})$, a on je posljedica disipacije energije u sistemu. Imaginarni dio korelace funkcije, u sistemima koji ne održavaju broj kvazičestica, je proporcionalan izrazu $t \sin \omega t$, tako da navedeni zaključci, o značenju činjenice da pritisak opada na nulu, mogu da posluže kao moguće objašnjenje uloge disipativnih procesa u samoorganizaciji materije.

Za generalisane flukseve entropije se dobije (dodatak VII) :

$$J_{\xi}(t) = N_{\xi} \frac{45 \pi^2 G_{\xi}^2 \hbar v_{\text{ox}}^{\frac{3}{2}}}{14 M_{\xi} \theta} k_B \left(\sin \frac{2A_{\xi} t}{\hbar} + \frac{7ht v_{\text{ox}}^{-\frac{2}{3}}}{9 M_{\xi}} \cos \frac{2A_{\xi} t}{\hbar} \right) \quad (\text{IV.2.23})$$

$$J_{\xi}(t) = N_{\xi} \frac{405 \Im^2 A_{\xi} M_{\xi} v_{\text{or}}^4}{8 \pi^2 \theta t} k_B \sqrt{\frac{\pi}{2}} \left(\frac{M_{\xi}}{\hbar t} \right)^2 \cdot \frac{\cos \frac{2A_{\xi}t}{\hbar} - \sin \frac{2A_{\xi}t}{\hbar}}{\sin \frac{2t}{\hbar} \left(A_{\xi} + \frac{\hbar^2 v_{\text{or}}^2}{2 M_{\xi}} \right)} . \quad (\text{IV.2.24})$$

Analiza izraza (IV.2.22), (IV.2.23) i (IV.2.24) pokazuje da generalisani fluksevi i generalisane sile, u smjesi supstanci, mogu imati suprotne znake za neke intervale vremena, što znači da su u smjesi postignuti uslovi za nastanak autokatalize i samoorganizacije.

3. Mogućnosti generalizacije izloženih ideja

U prethodnom paragrafu ove glave ispitano je termodinamičko ponašanje smjese supstanci, pri čemu je prilikom izbora modelnog hamiltonijana smjese korišćen eksitonski hamiltonijan za multinivosku šemu, iz koga su izvlačeni članovi koji karakterišu interakciju različitih tipova eksitona. Ovaj uprošćeni model, koji se može nazvati modelom smjese neinteragujućih gasova, dao je niz kvatitativnih rezultata koji ukazuju na to da u procesima neodržanja čestica treba tražiti preduslove za nastanak samoorganizacije. Očigledno je da se model smjese neinteragujućih gasova može zamijeniti realističnjim modelom, koji bi u sebi sadržao i interakcije čestica različite vrste. Ovdje će, samo šematski, biti izložen način kako se model može uopštiti u ukazanom smislu. Ovo će biti demonstrirano na primjeru multinivoskog sistema eksitona, u čijem će hamiltonijanu biti zadрžani i članovi koji karakterišu interakciju različitih tipova eksitona.

Šema, koja će dalje biti izložena, može se direktno primjeniti na smjesu čestica i time uopštiti razmatranja koja su izvršena u drugom paragrafu ove glave.

Hamiltonijan multinivoske eksitonske šeme ima oblik :

$$H = \sum_{\mathbf{k}; s, s' = 1}^W \left\{ [X_{ss'}(\vec{k}) B_s^+(\vec{k}) B_{s'}(-\vec{k}) + \frac{1}{2} Y_{ss'}(\vec{k}) [B_{s'}(-\vec{k}) B_s(\vec{k}) + B_s^+(\vec{k}) B_{s'}^+(-\vec{k})]] \right\} \quad (\text{IV.3.1})$$

$$X_{ss'}(\vec{k}) = \Delta_s \delta_{s,s'} + Z_{ss'}(\vec{k}), \quad Y_{ss'}(\vec{k}) = Y_{ss'}(\vec{k})$$

$$Z_{ss'}^*(-\vec{k}) = Z_{ss'}(\vec{k})$$

Pretpostavimo da su Y i Z realne i simetrične veličine :

$$Z_{ss'}^*(\vec{k}) = Z_{ss'}(\vec{k}) , \quad Z_{ss'}(\vec{k}) = Z_{s's}(\vec{k})$$

$$Y_{ss'}^*(\vec{k}) = Y_{ss'}(\vec{k}) , \quad Y_{ss'}(\vec{k}) = Y_{s's}(\vec{k})$$

Osnovna veličina, koja će nas u daljem interesovati, je operator broja eksitona $B_s^+(\vec{k}, t)B_s(\vec{k}, t)$ kao funkcija vremena.

Vremenska zavisnost ovog operatora mogla bi se naći rješavanjem sistema diferencijalnih jednačina, kao što je to učinjeno u drugom paragrafu treće glave. Pošto u ovom slučaju imamo w tipova eksitona, sistem jednačina bi bio veoma složen, pa ćemo zato za nalaženje vremenske zavisnosti operatora $B_s^+(\vec{k}, t)B_s(\vec{k}, t)$ iskoristiti ideje koje su korišćene u petom paragrafu treće glave.

Od operatora B preći ćemo na nove operatore A putem transformacije

$$B_s(\vec{k}, t) = \sum_{\mu=1}^w [u_{s\mu}(\vec{k}) A_\mu(\vec{k}, t) + v_{s\mu}(\vec{k}) A_\mu^*(-\vec{k}, t)] \quad (\text{IV.3.2})$$

Uslovi kanoničnosti ove transformacije su

$$\begin{aligned} \sum_{\mu=1}^w [u_{s\mu}(\vec{k}) u_{s'\mu}(\vec{k}) - v_{s\mu}(\vec{k}) v_{s'\mu}(\vec{k})] &= \delta_{ss'} \\ \sum_{\mu=1}^w [u_{s\mu}(\vec{k}) v_{s'\mu}(\vec{k}) - u_{s'\mu}(\vec{k}) v_{s\mu}(\vec{k})] &= 0 \end{aligned} \quad (\text{IV.3.3})$$

Inverzna transformacija ima oblik :

$$A_\mu(\vec{k}, t) = \sum_{s=1}^w [u_{s\mu}(\vec{k}) B_s(\vec{k}, t) - v_{s\mu}(\vec{k}) B_s^*(-\vec{k}, t)] , \quad (\text{IV.3.4})$$

i ona je moguća ako su ispunjeni sljedeći uslovi :

$$\begin{aligned} \sum_{s=1}^w [u_{s\mu}(\vec{k}) u_{s'\mu}(\vec{k}) - v_{s\mu}(\vec{k}) v_{s'\mu}(\vec{k})] &= \delta_{\mu\mu'} \\ \sum_{s=1}^w [u_{s\mu}(\vec{k}) v_{s'\mu}(\vec{k}) - u_{s'\mu}(\vec{k}) v_{s\mu}(\vec{k})] &= 0 \end{aligned} \quad (\text{IV.3.5})$$

Transformacija (IV.3.2) svodi hamiltonijan (IV.3.1) na dijagonalnu formu :

$$H = - \sum_{\vec{k}\mu s} \hbar \Omega_\mu(\vec{k}) v_{s\mu}^2(\vec{k}) + \hbar \sum_{\vec{k}\mu} \Omega_\mu(\vec{k}) A_\mu^*(\vec{k}) A_\mu(\vec{k}) \quad (\text{IV.3.6})$$

Pošto je hamiltonijan (IV.3.6) dijagonalan, vremenska zavisnost operatora A je očigledno :

$$A_{\mu}(\vec{k}, t) = A_{\mu}(\vec{k}, 0) e^{-i \Omega_{\mu}(\vec{k}) t}, \quad A_{\mu}^+(\vec{k}, t) = A_{\mu}^+(\vec{k}, 0) e^{i \Omega_{\mu}(\vec{k}) t}. \quad (\text{IV.3.7})$$

Na osnovu (IV.3.7) i (IV.3.2) možemo pisati

$$\begin{aligned} B_s^+(\vec{k}, t) &= \sum_{\mu=1}^W \left[u_{s\mu}(\vec{k}) A_{\mu}^+(\vec{k}, 0) e^{i \Omega_{\mu}(\vec{k}) t} + v_{s\mu}(\vec{k}) A_{\mu}^+(-\vec{k}, 0) e^{-i \Omega_{\mu}(\vec{k}) t} \right] \\ B_{s'}^-(\vec{k}, t) &= \sum_{\mu=1}^W \left[u_{s'\mu}(\vec{k}) A_{\mu}^+(\vec{k}, 0) e^{-i \Omega_{\mu}(\vec{k}) t} + v_{s'\mu}(\vec{k}) A_{\mu}^+(-\vec{k}, 0) e^{i \Omega_{\mu}(\vec{k}) t} \right] \end{aligned} \quad (\text{IV.3.8})$$

Ako u formuli (IV.3.8) operatore A , koji djeluju u trenutku $t=0$, izrazimo preko operatora B , koji djeluju u istom trenutku vremena, tj.,

$$\begin{aligned} A_{\mu}^+(\vec{k}, 0) &= \sum_s \left[u_{s\mu}(\vec{k}, 0) B_s^+(\vec{k}, 0) - v_{s\mu}(\vec{k}) B_s(-\vec{k}, 0) \right] \\ A_{\mu}^-(\vec{k}, 0) &= \sum_s \left[u_{s\mu}(\vec{k}) B_{s'}^-(\vec{k}, 0) - v_{s\mu}(\vec{k}) B_{s'}^+(\vec{k}, 0) \right], \end{aligned} \quad (\text{IV.3.9})$$

onda kao konačni rezultat dobijamo operatorne $B_s^+(\vec{k}, t)$ i $B_s(\vec{k}, t)$ u funkciji operatora $B_s^+(\vec{k}, 0)$ i $B_s(\vec{k}, 0)$. Množenjem operatora $B_s^+(\vec{k}, t)$ i $B_s(\vec{k}, t)$ možemo dobiti vremensku zavisnost različitih proizvoda ovih operatora. Formule su veoma glomazne, pa ih nećemo sve navoditi. Eksplicitno ćemo navesti onu koja je najvažnija za termodinamička razmatranja, a to je formula za vremensku ovisnost operatora $B_s^+(\vec{k}, t) B_s(\vec{k}, t)$. Ova formula glasi :

$$\begin{aligned} \left[B_s^+(\vec{k}) B_s(\vec{k}) \right]_t &= F(s, \vec{k}, t) + \sum_{s', s''=1}^W \phi_{ss''}(s, \vec{k}, t) B_s^+(\vec{k}, 0) B_{s''}^-(\vec{k}, 0) + \\ &+ \sum_{s', s''=1}^W \left[\psi_{ss'}(s, \vec{k}, t) B_{s'}^-(\vec{k}, 0) B_s(\vec{k}, 0) + \psi_{ss''}^*(s, \vec{k}, t) B_s^+(\vec{k}, 0) B_{s''}^-(\vec{k}, 0) \right], \end{aligned} \quad (\text{IV.3.10})$$

gdje su koeficijenti dati sa

$$\begin{aligned} F(s, \vec{k}, t) &= \sum_{\mu=1}^W v_{s\mu}^2(\vec{k}) + \sum_{s', \mu, \mu'=1}^W \left\{ \left[u_{s\mu}(\vec{k}) u_{s\mu'}(\vec{k}) + v_{s\mu}(\vec{k}) v_{s\mu'}(\vec{k}) \right] \cdot \right. \\ &\cdot v_{s\mu}(\vec{k}) v_{s\mu'}(\vec{k}) \cdot \cos \left[\Omega_{\mu}(\vec{k}) - \Omega_{\mu'}(\vec{k}) \right] t - 2 u_{s\mu}(\vec{k}) u_{s\mu'}(\vec{k}) \cdot \\ &\cdot v_{s\mu}(\vec{k}) v_{s\mu'}(\vec{k}) \cdot \cos \left[\Omega_{\mu}(\vec{k}) + \Omega_{\mu'}(\vec{k}) \right] t \end{aligned} \quad (\text{IV.3.11})$$

$$\begin{aligned} \phi_{s's''}(s, \vec{k}, t) = & \sum_{\mu, \mu'=1}^w \left\{ [u_{s\mu}(\vec{k}) u_{s'\mu'}(\vec{k}) + v_{s\mu}(\vec{k}) v_{s'\mu'}(\vec{k})] [u_{s\mu}(\vec{k}) u_{s''\mu'}(\vec{k}) + \right. \\ & \left. + v_{s\mu}(\vec{k}) v_{s''\mu'}(\vec{k})] \cos [\Omega_\mu(\vec{k}) - \Omega_{\mu'}(\vec{k})] t - 2 u_{s\mu}(\vec{k}) v_{s'\mu'}(\vec{k}) \cdot \right. \\ & \left. [u_{s\mu'}(\vec{k}) v_{s''\mu'}(\vec{k}) + u_{s''\mu'}(\vec{k}) v_{s\mu'}(\vec{k})] \cos [\Omega_\mu(\vec{k}) + \Omega_{\mu'}(\vec{k})] t \right\} \\ & \quad (IV.3.12) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \psi_{s's''}(s, \vec{k}, t) = & - \sum_{\mu, \mu'=1}^w [u_{s\mu}(\vec{k}) u_{s'\mu'}(\vec{k}) + v_{s\mu}(\vec{k}) v_{s'\mu'}(\vec{k})] - \\ & - u_{s\mu}(\vec{k}) v_{s''\mu'}(\vec{k}) \cos [\Omega_\mu(\vec{k}) - \Omega_{\mu'}(\vec{k})] t + \sum_{\mu, \mu'=1}^w u_{s\mu}(\vec{k}) v_{s'\mu'}(\vec{k}) \cdot \left\{ \right. \\ & \left. \{ u_{s\mu}(\vec{k}) u_{s''\mu'}(\vec{k}) e^{-it[\Omega_\mu(\vec{k}) + \Omega_{\mu'}(\vec{k})]} + v_{s\mu}(\vec{k}) v_{s''\mu'}(\vec{k}) \cdot \right. \\ & \left. \cdot e^{it[\Omega_\mu(\vec{k}) + \Omega_{\mu'}(\vec{k})]} \right\}. \quad (IV.3.13) \end{aligned}$$

Relacija (IV.3.10) pruža mogućnost da se ispita termodinamičke karakteristike sistema. Kao i u četvrtom paragrafu treće glave, postavlja se pitanje izbora bazisa za hamiltonijan (IV.3.1), u kome će on imati iste svojstvene vrijednosti kao i hamiltonijan (IV.3.6) u bazisu koji čine funkcije $|N\rangle$, gdje su N svojstvene vrijednosti operatora $A_\mu^+ A_\mu$.

Ako tražene bazisne funkcije označimo sa $|N\rangle$, onda naprijed pomenući zahtjev možemo formulirati na sljedeći način :

$$\langle N | \hat{H} | N \rangle = A + \langle n | (B^+)_R \hat{E}(B)_C | n \rangle \quad (IV.3.14)$$

$$\hat{E} = (E_i \delta_{ij}), \quad (\alpha)_R = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_w), \quad (\alpha)_C = \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \vdots \\ \alpha_w \end{pmatrix}$$

gdje je \hat{H} dato formulom (IV.3.1).

Bazisne funkcije $|N\rangle$, s obzirom na uslov (IV.3.14), dobijaju se tako što na vektore

$$(B)_C |n\rangle = \begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \\ \vdots \\ B_w \end{pmatrix} |n_1 n_2 \dots n_w\rangle = \begin{pmatrix} n_1^{\frac{1}{2}} |n_1 - 1\rangle \\ n_2^{\frac{1}{2}} |n_2 - 1\rangle \\ \vdots \\ n_w^{\frac{1}{2}} |n_w - 1\rangle \end{pmatrix}$$

$$|n_s - 1\rangle = |n_1 n_2 \dots n_s - 1 \dots n_w\rangle \quad (IV.3.15)$$

gdje su n svojstvene vrijednosti operatora $B_s^+(\vec{k}, 0)B_s(\vec{k}, 0)$, djeluju kombinacije matrica koje dijagonaliziraju hamiltonijan H . Hamiltonijan (IV.3.1) dijagonalizuje se transformacijom

$$(B)_C = \hat{U}(A)_C + \hat{V}(A^+)_C, \quad (\text{IV.3.16})$$

gdje matrični elementi matrica U i V zadovoljavaju uslove (IV.3.3) i (IV.3.5). S obzirom na (IV.3.15), očigledno je da su bazisni vektori $|N\rangle$ dati sa

$$\begin{aligned} |N\rangle &= \hat{U}(B)_C |n\rangle + \hat{V}(B^+)_C |n\rangle \\ \langle N| &= \langle n| (B^+)_R \tilde{U} + \langle n| (B)_R \tilde{V}. \end{aligned} \quad (\text{IV.3.17})$$

ili eksplicitno

$$\begin{aligned} |N\rangle &= \left(\sum_{s=1}^{\omega} [u_{ss}, n_s^{\frac{1}{2}}, |n_s - l_s\rangle + v_{ss}, (n_s + l_s)^{\frac{1}{2}} |n_s + l_s\rangle]_C \right. \\ \langle N| &= \left. \left(\sum_{s=1}^{\omega} [u_{ss}, n_s^{\frac{1}{2}}, |n_s - l_s\rangle + v_{ss}, (n_s + l_s)^{\frac{1}{2}} \langle n_s + l_s|]_R \right) \right. . \end{aligned} \quad (\text{IV.3.18})$$

Veličina

$$\langle N | (B_s^+(\vec{k}, t)B_s(\vec{k}, t)) | N \rangle = N(\vec{k}, t), \quad (\text{IV.3.19})$$

gdje je $(B_s^+(\vec{k}, t)B_s(\vec{k}, t))$ matrica formirana od elemenata, koji su dati formulom (IV.3.10), može da posluži za iznalaženje entropije razmatranog sistema, i to procedurom sličnoj onoj koja je izložena u četvrtom paragrafu treće glave.

Dalji račun nećemo izvoditi jer je za opšti slučaj, koji je ovdje izložen, veoma komplikovana. Mnogo je praktičnije ograničiti se na neke konkretne slučajeve sa dvije ili tri vrste eksitona u sistemu, ili što je isto, za dvo ili tro-komponentnu smjesu supstanci.

Ono što je iz dobijenih opštih izraza očigledno i bez detaljnih računa je činjenica da se između vremenski zavisnih i vremenski nezavisnih brojeva eksitona, dobija složena nelinearna veza, tako da ovakav pristup može lakše da se uskladi sa nelinearnom termo-dinamikom Prigožina.

ZAKLJUČAK

Osnovni zaključak ove disertacije mogao bi se formuli-sati na sljedeći način: fenomen neodržanja (bilo čestica ili kvazi-čestica) sadrži u sebi čitav niz specifičnosti, koje su u prvom redu značajne sa aspekta biofizike. Ovakav zaključak je sam po sebi razumljiv, jer je očigledno da se i u fazi nastanka života i u fazi življjenja, vrše transformacije u kojima se jedni tipovi čestica gube a druge nastaju. Trebalo je samo izvršiti teorijsku analizu procesa neodržanja i izvršiti selekciju ovih posljedica neodržanja, koje bi bile od značaja za nastanak i razvoj biomaterije.

Kao model za teorijsku analizu navedenog tipa poslužili su Frenkelovi eksitonii. Tipične posljedice neodržanja eksitona su visoka disipativnost svjetlosne energije, nepovratna apsorpcija ove energije i oscilatorna entropija. Pojava nepovratne apsorpcije svjetlosti vjerovatno ima značaj za objašnjenje procesa fotosinteze i hlorofilne asimilacije kod biljaka. Disipativnost je jedna od bitnih karakteristika bioorganizama, pa se disipativnošću eksitonskog sistema vjerovatno može objasniti, ili direktno ili kao modelom, čitav niz pojava u živoj materiji. Oscilatorna entropija sa prigušenjem, koju posjeduje eksitonski sistem, pretstavlja, prema opšte priznatim kriterijima, preduslov za nastanak samoorganizacije i, u krajnjoj konsekvenци, preduslov za nastanak života.

Nema sumnje da dobijeni rezultati, u vezi sa eksitonima, mogu naći primjenu i u čisto fizikalnim istraživanjima, ali to nije bio primarni cilj ove disertacije.

Eksitonii su takođe iskorišćeni kao model za formulisanje teorije mikroprocesa u smjesi hemijskih supstanci. Rezultati, koji su dobiveni u okviru prilično grubog modela smjese neinteragujućih gasova, nedvosmisleno ukazuju na to da objašnjenje nastanka autokatalize najvjerojatnije treba tražiti u neodržanju početne srazmjere supstanci u hemijskoj smjesi.

Ovaj zaključak, kao i izložena prosta teorija, pretstavljaju osnovu za povezivanje mikroteorije sa već razvijenim polufenomenološkim prilazima Prigožina i Ajgena.

Pored navedenih osnovnih rezultata istraživanja dobiveni su i izvjesni sporedni (ne po značaju već u odnosu na opšti trend)

rezultati od kojih je svakako najznačajniji onaj koji ukazuje na činjenicu da bi feroelektrična pobuđenja mogla da predstavljaju konstantan izvor informacija za smjesu proteina i aminokiselina. Takođe je od značaja i zaključak da plazmene oscilacije bitno pojačavaju proces nepovratne apsorpcije svjetlosne energije od strane kondenzovane sredine.

Rezultati do kojih se došlo mogli bi, po našem mišljenju, da posluže kao pouzdana osnova za razvijanje mikroteorije prebiološke faze. Treba ipak naglasiti da od ovih rezultata pa do formulisanja pomenute mikroteorije treba izvršiti čitav niz dopunskih istraživanja, koja bi obuhvatala korelacije spoljnih uticaja sa fenomenima neodržanja, zatim kinetiku hemijskih procesa sa vremenski zavisnim hemijskim potencijalom i konačno, kriterijume o tome koji tipovi samoorganizacije dovode do prelaska nežive materije u živu.

DODATAK I

Izračunavanje entropije za strukture raznih dimenzionalnosti

$$S_1(0) = \frac{N_1}{2\pi} a \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} dk e^{-\frac{E_0 + Ma^2 k^2 - \frac{1}{12} Ma^4 k^4}{\theta}} \left[1 + \frac{E_0 + Ma^2 k^2}{\theta} \right] =$$

$$= \frac{N_1}{2\pi} e^{-\frac{E_0}{\theta}} \left\{ \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} dx e^{-\frac{M}{\theta}x^2 + \frac{M}{12\theta}x^4} + E \theta^{-1} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} dx e^{-\frac{M}{\theta}x^2 + \frac{M}{12\theta}x^4} + M \theta^{-1} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} dx x^2 e^{-\frac{M}{\theta}x^2} \right\}, \quad M \approx [Z_0], \quad x = ka$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2} = \sqrt{\pi}, \quad \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-(x\sqrt{\alpha})^2} = \alpha^{-\frac{1}{2}} \sqrt{\pi}, \quad \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 e^{-(x\sqrt{\alpha})^2} = \frac{1}{2} \alpha^{-\frac{3}{2}} \sqrt{\pi}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx x^4 e^{-(x\sqrt{\alpha})^2} = \frac{3}{4} \alpha^{-\frac{5}{2}} \sqrt{\pi}, \quad \int_{-\infty}^{\infty} dx x^6 e^{-(x\sqrt{\alpha})^2} = \frac{15}{8} \alpha^{-\frac{7}{2}} \sqrt{\pi}$$

$$S_1(0) = \frac{N_1}{2\sqrt{\pi}} e^{-\frac{E_0}{M\tau}} \left\{ -\frac{E_0}{M} \tau^{\frac{1}{2}} + \left(-\frac{1}{16} \frac{E_0}{M} + \frac{3}{2} \right) \tau^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{16} \tau^{\frac{3}{2}} O(\tau^{\frac{5}{2}}) \right\}$$

Za dvije dimenzijske : $\int_{-\infty}^{\infty} dk e^{-\frac{E_0 + Ma^2 k^2 - \frac{1}{12} \frac{M}{\theta} g_2(\varphi) a^4 k^4}{\theta}}$

$$S_2(0) = \frac{N_2 a^2}{4\pi^2} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{K_n} dk k e^{-\frac{E_0 + Ma^2 k^2 - \frac{1}{12} \frac{M}{\theta} g_2(\varphi) a^4 k^4}{\theta}}$$

$$\cdot (1 + \frac{E_0}{\theta} + \frac{M}{\theta} a^2 k^2) = \frac{N_2}{4\pi^2} e^{-\frac{E_0}{\theta}} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{K_n} dk k e^{-\frac{M}{\theta} x^2} \cdot ($$

$$(1 + \frac{1}{12} \frac{M}{\theta} g_2(\varphi) x^4) (1 + \frac{E_0}{\theta} + \frac{M}{\theta} x^2) = \frac{N_2}{4\pi^2} e^{-\frac{E_0}{M\tau}} \left\{ \frac{E_0}{M} + (-\frac{1}{8} \frac{E_0}{M} + 2) \tau + \frac{1}{8} \tau^2 \right\}$$

Za tri dimenzijske :

$$S_3(0) = \frac{N_3 a^3}{8\pi^3} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} dv \sin v \int_0^{K_n} dk k^2 e^{-\frac{E_0 + Ma^2 k^2 - \frac{1}{12} \frac{M}{\theta} g_3(\varphi, v) a^4 k^4}{\theta}}$$

$$\cdot \left[1 + \theta^{-1} E_0 + \frac{M}{\theta} a^2 k^2 \right] = \frac{N_3}{8\pi^3} e^{-\frac{E_0}{\theta}} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} dv \sin v \int_0^{K_n} dk k^2 e^{-\frac{M}{\theta} x^2} e^{-\frac{E_0}{\theta}} e^{-\frac{M}{\theta} x^2} \left[$$

$$\left[(1 + \frac{-E_0}{\theta} \omega) (1 + \frac{1}{12} - \frac{M}{\theta} g_3(\varphi, \psi) x^4) + \frac{M}{\theta} x^2 \right] = \\ = \frac{N_3}{8} \frac{e^{-\frac{E_0}{\theta} \tau}}{\pi^{\frac{3}{2}}} \left\{ -\frac{E_0}{M} \tau^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{2} \left(-\frac{3}{8} - \frac{E_0}{M} + 5 \right) \tau^{\frac{3}{2}} + \frac{3}{16} \tau^{\frac{5}{2}} + O(\tau^{\frac{7}{2}}) \right.$$

Na analogan način se računaju vremenski ovisni i vremenski neovisni dio entropije za ove tri strukture.

Pravila za izračunavanje funkcija : $x = 2 \operatorname{arctg} \tau t$

$$c_{\frac{\lambda}{2}} = \cos\left(\frac{\lambda}{2} \operatorname{arctg} x\right) = \left[1 + \operatorname{tg}^2\left(\frac{\lambda}{2} \operatorname{arctg} x\right) \right]^{-\frac{1}{2}}$$

$$s_{\frac{\lambda}{2}} = \sin\left(\frac{\lambda}{2} \operatorname{arctg} x\right) = \operatorname{tg}\left(\frac{\lambda}{2} \operatorname{arctg} x\right) \left[1 + \operatorname{tg}^2\left(\frac{\lambda}{2} \operatorname{arctg} x\right) \right]^{-\frac{1}{2}}$$

$$t_{\frac{\lambda}{2}} = \operatorname{tg}\left(\frac{\lambda}{2} \operatorname{arctg} x\right), \quad \lambda = 2, \quad T_1 = \operatorname{tg}(\operatorname{arctg} x) = x$$

$$\lambda = 4, \quad T_4 = \operatorname{tg}(2 \operatorname{arctg} x) = \frac{2 \operatorname{tg}(\operatorname{arctg} x)}{1 - \operatorname{tg}^2(\operatorname{arctg} x)} = \frac{2x}{1-x^2}$$

$$\lambda = 6, \quad T_3 = \operatorname{tg}(3 \operatorname{arctg} x) = \frac{\operatorname{tg}(2 \operatorname{arctg} x) + \operatorname{tg}(\operatorname{arctg} x)}{1 - \operatorname{tg}(2 \operatorname{arctg} x) \operatorname{tg}(\operatorname{arctg} x)} = \frac{T_2 + x}{1 - x T_2}$$

Za neparne λ je :

$$\lambda = 1, \quad \operatorname{tg}(\operatorname{arctg} x) = \frac{2 \operatorname{tg}\left(\frac{1}{2} \operatorname{arctg} x\right)}{1 - \operatorname{tg}^2\left(\frac{1}{2} \operatorname{arctg} x\right)}$$

$$T_{\frac{1}{2}} = \operatorname{tg}\left(-\frac{1}{2} \operatorname{arctg} x\right) = \sqrt{1 - \operatorname{tg}^{-2}(\operatorname{arctg} x)} = \operatorname{tg}^{-1}(\operatorname{arctg} x) = \\ = \sqrt{1 + x^{-2}} - x, \quad \lambda = 3, \quad \operatorname{tg}\left(-\frac{3}{2} \operatorname{arctg} x\right) = \frac{x + T_{\frac{1}{2}}}{1 - x T_{\frac{1}{2}}}$$

$$c_{\frac{\lambda}{2}} = \left[1 + T_{\frac{\lambda}{2}}^2 \right]^{-\frac{1}{2}}, \quad s_{\frac{\lambda}{2}} = T_{\frac{\lambda}{2}} \left[1 + T_{\frac{\lambda}{2}}^2 \right]^{-\frac{1}{2}}$$

$$T_2 = \frac{2T}{1-T^2}, \quad T_{\frac{3}{2}} = \frac{T_1 + T_{\frac{1}{2}}}{1 - T_1 T_{\frac{1}{2}}}, \quad T_3 = \frac{T_2 + T_1}{1 - T_2 T_1}, \quad T_{\frac{7}{2}} = \frac{T_3 + T_{\frac{1}{2}}}{1 - T_3 T_{\frac{1}{2}}}$$

DODATAK II

$$\zeta_d = \frac{\partial s}{\partial t} = \frac{\partial F_d(t)}{\partial t}$$

$$\zeta_d(t) = \frac{\Omega_0 e^{-\frac{R}{2}}}{\tilde{\tau}_d^2} \left\{ \sum_k g_k(d) \left(1 + \frac{\Omega_M}{\Omega_0} a_k^2 k^2 + \frac{1}{12} - \frac{1}{2} a_k^4 k^4 g_d \right) \cdot \sin(2\Omega_0 t + 2\Omega_M a_k^2 k^2 t) e^{-\frac{a_k^2 k^2}{\tilde{\tau}}} - \sum_k g_k(d) d^{-1} a_k^2 k^2 \left(1 - \frac{\Omega_M}{\Omega_0} a_k^2 k^2 \right) \sin(2\Omega_0 t + 2\Omega_M a_k^2 k^2 t) e^{-\frac{a_k^2 k^2}{\tilde{\tau}}} \right\}$$

Za slučaj jedne dimenzije :

$$\begin{aligned} \zeta_1(t) &= \frac{\Omega_0 e^{-\frac{R}{2}}}{\tilde{\tau}_1^2} \frac{N}{2\pi} \left\{ \int_{-\frac{\pi}{\tilde{\tau}}}^{\frac{\pi}{\tilde{\tau}}} dk \left(1 + \frac{\Omega_M}{\Omega_0} a_k^2 k^2 + \frac{1}{12} - \frac{1}{2} a_k^4 k^4 \right) \sin(2\Omega_0 t + 2\Omega_M a_k^2 k^2 t) e^{-\frac{a_k^2 k^2}{\tilde{\tau}}} - \int_{-\frac{\pi}{\tilde{\tau}}}^{\frac{\pi}{\tilde{\tau}}} dk \left(a_k^2 k^2 - \frac{\Omega_M}{\Omega_0} a_k^4 k^4 \right) \sin(2\Omega_0 t + 2\Omega_M a_k^2 k^2 t) e^{-\frac{a_k^2 k^2}{\tilde{\tau}}} \right\} = \frac{\Omega_0 e^{-\frac{R}{2}}}{\tilde{\tau}_1^2} \frac{N}{2\sqrt{\pi}} \left\{ \tilde{\tau}^{\frac{1}{2}} - \frac{\sin(2\Omega_0 t + \frac{1}{2} \arctg 2\Omega_M \tilde{\tau} t)}{\sqrt{1 + (2\Omega_M \tilde{\tau} t)^2}} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{16} \tilde{\tau}^{\frac{3}{2}} - \frac{\sin(2\Omega_0 t + \frac{5}{2} \arctg 2\Omega_M \tilde{\tau} t)}{\sqrt[4]{1 + (2\Omega_M \tilde{\tau} t)^2}} - \frac{1}{2} \tilde{\tau}^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{\Omega_M}{\Omega_0} \right) \right. \\ &\quad \left. \frac{\sin(2\Omega_0 t + \frac{3}{2} \arctg 2\Omega_M \tilde{\tau} t)}{\sqrt[4]{1 + (2\Omega_M \tilde{\tau} t)^2}} \right\} + O(\tilde{\tau}^{\frac{5}{2}}). \end{aligned}$$

Navešćemo još samo slučaj kada imamo tri dimenzije :

$$\begin{aligned} \zeta_3(t) &= \frac{\Omega_0 e^{-\frac{R}{2}}}{\tilde{\tau}_3^2} \frac{N^3}{8\pi^3} \left\{ \tilde{\tau}^{\frac{3}{2}} \frac{4\pi}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 \left(1 + \frac{\Omega_M}{\Omega_0} \tilde{\tau} x^2 + \frac{1}{12} - \frac{3}{5} \tilde{\tau} x^4 \right) \right. \\ &\quad \left. - x^2 \sin(2\Omega_0 t + 2\Omega_M \tilde{\tau} x^2) - \frac{\tilde{\tau}^{\frac{5}{2}}}{3} - \frac{4\pi}{2} \int_0^{\infty} dx x^4 e^{-\frac{x^2}{\tilde{\tau}^2}} \sin(2\Omega_0 t + 2\Omega_M \tilde{\tau} x^2) \right\} = \frac{\Omega_0 e^{-\frac{R}{2}}}{\tilde{\tau}_3^2} \frac{N^3}{8\pi^2 \sqrt{\pi}} \frac{\tilde{\tau}^{\frac{3}{2}} \sin(2\Omega_0 t + \frac{3}{2} \arctg 2\Omega_M \tilde{\tau} t)}{\sqrt[4]{(1 + 4\Omega_M^2 \tilde{\tau}^2 t^2)^3}} + \\ &\quad \tilde{\tau}^{\frac{5}{2}} \frac{\sin(2\Omega_0 t + \frac{7}{2} \arctg 2\Omega_M \tilde{\tau} t)}{\sqrt[4]{27}} - \frac{1}{2} \tilde{\tau}^{\frac{5}{2}} \left(1 - 3 \frac{\Omega_M}{\Omega_0} \right)^{\frac{5}{2}}. \end{aligned}$$

$$\frac{\sin(2\omega_0 t + \frac{5}{2} \arctg 2\omega_0 \tau t)}{\sqrt[4]{(1 + 4\omega_0^2 \tau^2 t^2)^5}} \quad \left. \right\} + O(\tau^{\frac{5}{2}})$$

DODATAK III

Izračunavanje entropije ($\theta \gg \varepsilon_{\xi}(k,t)$)

$$S_{\xi}(t) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} dv \sin v \int_0^{K_h} dk k^2 \left[1 - \ln \frac{\varepsilon_{\xi}(k,t)}{\theta} \right] =$$

$$= N - N \underbrace{\ln \frac{\varepsilon_{\xi}(k,t)}{\theta}}_{S_{0\xi}(t)} + N v_o \underbrace{\int_0^{K_h} dk k^3 \frac{1}{\varepsilon_{\xi}(k,t)} \frac{d \varepsilon_{\xi}(k,t)}{dk}}_{S_{12\xi}(t)}, \quad v_o = \frac{V}{6\pi^2 N}$$

$$\ln \frac{\varepsilon_{\xi}(k,t)}{\theta} = \ln \frac{A_{\xi}}{\theta} + \ln(1 + \delta),$$

$$\delta = \frac{1}{A_{\xi}} \cdot \frac{\hbar^2 k^2}{2M_{\xi}} - \frac{G_{\xi}^2}{A_{\xi}^2} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2M} \right) \left[1 - \frac{1}{2} \cos \frac{2t}{h} (A_{\xi} + \frac{\hbar^2 k^2}{2M}) \right]$$

$$\ln(1 + \delta) \approx \delta - \frac{1}{2} \delta^2$$

$$\ln \frac{\varepsilon_{\xi}(k,t)}{\theta} = \ln \frac{A_{\xi}}{\theta} + \frac{1}{A_{\xi}} \cdot \frac{\hbar^2 k^2}{2M_{\xi}} - \frac{1}{2A_{\xi}^2} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2M_{\xi}} \right) \left[1 + 2G_{\xi}^2 - G_{\xi}^2 \cos \frac{2t}{h} (A_{\xi} + \frac{\hbar^2 k^2}{2M_{\xi}}) \right] + O(\frac{1}{A_{\xi}})$$

$$S_{0\xi}(t) = N - N \ln \frac{A_{\xi}}{\theta} - N \left\{ \frac{1}{A_{\xi}} \cdot \frac{\hbar^2}{2M_{\xi} v_{o\xi}^{\frac{3}{2}}} - \frac{\hbar^4}{8A_{\xi}^2 2M_{\xi}^2 v_{o\xi}^{\frac{5}{2}}} \left[1 + 2G_{\xi}^2 - G_{\xi}^2 \cos \frac{2t}{h} (A_{\xi} + \frac{\hbar^2 k^2}{2M_{\xi} v_{o\xi}^{\frac{3}{2}}}) \right] \right\}$$

$$\frac{1}{\varepsilon_{\xi}(k,t)} \approx \frac{1}{A_{\xi}} - \frac{\hbar^2 k^2}{2M_{\xi} A_{\xi}^2}$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dk} \xi(k, t) &= \frac{\hbar^2 k^4}{M_3} - \frac{G_3^2 h^4}{A_3 M_3^2} k^3 \left[1 - \frac{1}{2} \cos \frac{2t}{h} (A_3 + \frac{\hbar^2 k^2}{2M_3}) \right] - \\ &- \frac{G_3^2 h^5 k^5 t}{4A_3 M_3^3} \sin \frac{2t}{h} (A_3 + \frac{\hbar^2 k^2}{2M_3}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\xi(k, t)} \frac{d\xi(k, t)}{dk} &= \left\{ 1 - \frac{\hbar^2 k^2}{2M_3 A_3} \left(\frac{\hbar^2 k}{M_3 A_3} - \frac{G_3^2 h^4 k^3}{M^2 A^2} \right) + \right. \\ &+ \left. \frac{G_3^2 h^4 k^3}{2 M^2 A^2} \cos \frac{2t}{h} (A_3 + \frac{\hbar^2 k^2}{2M_3}) - \frac{G_3^2 h^5 t k^5}{4A_3^2 M_3^3} \sin \frac{2t}{h} (A_3 + \frac{\hbar^2 k^2}{2M_3}) \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S_{123}(t) &= N v_0 \left\{ \frac{\hbar^2}{A_3 M_3} \int_0^{k_M} dk k^4 - \frac{\hbar^4}{2A_3^2 M_3^2} \int_0^{k_M} dk k^6 \left[1 + 2G_3^2 \right. \right. - \\ &- \left. \left. G_3^2 \cos \frac{2t}{h} (A_3 + \frac{\hbar^2 k^2}{2M_3}) - \frac{G_3^2 h^5 t}{4 A_3^2 M_3^3} \int_0^{k_M} dk k^8 \sin \frac{2t}{h} (A_3 + \frac{\hbar^2 k^2}{2M_3}) \right] \right\} \end{aligned}$$

$$\text{Za } t \ll T_3 \quad S_{123}(t) = S_{13}(t)$$

$$\cos \frac{2t}{h} (A_3 + \frac{\hbar^2 k^2}{2M_3}) \approx \cos \frac{2t A_3}{\hbar} - \frac{\hbar k^2 t}{M_3} \sin \frac{2t A_3}{h}$$

$$\sin \frac{2t}{h} (A_3 + \frac{\hbar^2 k^2}{2M_3}) = \sin \frac{2t A_3}{\hbar} + \hbar k^2 t$$

Nakon uvrštavanja ovih relacija dobije se kao rezultat relacija (IV.2.16).

$$\text{Za } t \gg T_3 \quad \text{je} \quad S_{123}(t) = S_{23}(t).$$

$$\begin{aligned} S_{23}(t) &= \frac{\hbar^2 N k_M^5 v_0}{5A_3 M_3} \left\{ 1 - \frac{5h^2(1+2G_3^2)}{14 A_3 M_3} k_M^2 + \frac{5h^2 G_3^2}{2 A_3 M_3} k_M^{-5} \left[\cos \frac{2At}{h} \right. \right. \\ &\cdot \left. \int_0^{k_M} dk k^6 \cos \frac{ht}{M} k^2 - \sin \frac{2At}{h} \int_0^{k_M} dk k^6 \sin \frac{ht}{M} k^2 \right] - \frac{5h^3 G_3^2 t}{4A_3 M_3^2} k_M^{-5} \cdot \left[\right. \\ &\cdot \left. \left[\sin \frac{2At}{h} \int_0^{\infty} dk k^8 \cos \frac{ht}{M} k^2 - \frac{5h^3 G_3^2 t}{4A_3 M_3^2} k_M^{-5} \int_0^{k_M} dk k^8 \sin \frac{ht}{M} k^2 \cos \frac{2At}{h} \right] \right] \right\} \end{aligned}$$

$$k \sqrt{\frac{ht}{M_3}} = x, \quad k \rightarrow k_M \quad x \rightarrow \infty (\text{t veliko})$$

$$S_{23}(t) = \frac{h^2 N v_o^{-\frac{2}{3}}}{5 A_3 M_3} \left\{ 1 - \frac{5h^2(1+2G_1^2)v_o^{-\frac{2}{3}}}{14 A_1 M_3} + \frac{v_o^{\frac{5}{3}}}{2} \left(\frac{M}{ht}\right)^{\frac{7}{2}} \cos \right. \\ \left. \frac{2At}{h} \left[\frac{5h^2 G_1^2}{2A_1 M_3} J_{C6} - \frac{5h^2 G_1^2}{4A_1 M_3} J_{S8} \right] - \frac{v_o^{\frac{5}{3}}}{2} \left(\frac{M}{ht}\right)^{\frac{7}{2}} \sin \frac{2At}{h} \left[\frac{5h^2 G_1^2}{2A_1 M_3} J_{S6} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{5h^2 G_1^2}{4A_1 M_3} J_{C8} \right] \right\}$$

$$J_{C6} = -\frac{15}{8} \sqrt{\frac{\pi}{2}}, \quad J_{S6} = -\frac{15}{8} \sqrt{\frac{\pi}{2}}, \quad J_{C8} = -\frac{105}{16} \sqrt{\frac{\pi}{2}}, \quad J_{S8} = J_{C8}$$

Konačan rezultat je relacija (IV.2.17).

DODATAK IV

Proračun standardne entropije

$$S_s = \sum_k \left[(1 + w_k^{-1}) \ln(1 + w_k^{-1}) - w_k^{-1} \ln w_k^{-1} \right] = \sum_k \left\{ \ln(1 + w_k^{-1}) + w_k^{-1} \ln(1 + w_k^{-1}) \right\}$$

$$w_k^{-1} = \frac{1}{e^{-\frac{E_k}{\theta}} - 1}, \quad w_k^{-1} = e^{-\frac{E_k}{\theta}} - 1$$

$$S_s = \sum_k \left\{ 1 - \ln \frac{E_k}{\theta} \right\} = \frac{V}{2\pi^2} \left\{ \int_0^{k_m} k^2 dk - \int_0^{k_m} k^2 dk \ln \frac{E_k}{\theta} \right\} =$$

$$= N \left\{ 1 - \ln \frac{E(k_m)}{\theta} + \frac{1}{k_m^3} \int_0^{k_m} dk \frac{1}{k^3} \frac{dE(k)}{E(k)} \right\}$$

$$E(k) = A_3 + \frac{h^2 k^2}{2M_3} - \frac{1}{2} \frac{G_1^2}{A_1} \left(\frac{h^2 k^2}{2M_3} \right)^2$$

$$\frac{1}{E(k)} \frac{dE(k)}{dk} = \frac{h^2 k}{A_3 M_3} - \frac{h^4 (1+G_1^2) k^3}{2A_3^2 M_3^2}$$

$$\frac{E(k)}{\theta} = \frac{A}{\theta} \cdot (1 + \underbrace{\frac{h^2 k^2}{2A_3 M_3} - \frac{G_1^2}{2A_3^2 M_3^2} \left(\frac{h^2 k^2}{2M_3} \right)^2}_{\delta}), \quad \ln(1+\delta) \approx \delta - \frac{1}{2} \delta^2$$

$$\ln \frac{A}{\theta} + \frac{h^2 k^2}{A M} - \frac{h^4 k^4 (1+G^2)}{8 A^2 M^2} = \ln \frac{E(k_n)}{\theta}$$

$$S_{\text{stand.}} = N \left\{ 1 - \ln \frac{A}{\theta} - \frac{3h^2 k^2}{10 A M} + \frac{3h^4 (1+G^2) k^4}{56 A^2 M^2} \right\}$$

$$S_{\text{stand.}} = N \left\{ 1 - \ln \frac{A}{\theta} - \frac{3h^2 k^2}{10 A M} + \frac{9h^4 k^4}{56 A^2 M^2} \right\}, G = \sqrt{2}$$

$$S_{\xi}(t) \underset{t \rightarrow \infty}{=} N - N \ln \frac{A}{\theta} - N \frac{3}{10} \frac{h^2 k^2}{A M} + N \left[\frac{3 - \cos \frac{2t}{h} (A_\xi + \frac{k^2 h^2}{2M_\xi})}{8} - \frac{3}{14} \right] \frac{h^4 k^4}{A_\xi^2 M_\xi^2}$$

$$S_{\xi}(t) - S_{\text{stand.}} = \delta S = N \frac{h^4 k^4}{A_\xi^2 M_\xi^2} \left\{ \frac{3 - \cos \frac{2t}{h} (A_\xi + \frac{h^2 k^2}{2M_\xi})}{8} - \frac{3}{14} - \frac{9}{56} \right\}$$

$$\delta S_{\max} = N \frac{h^4 k^2}{A_\xi^2 M_\xi^2} \left\{ \frac{1}{2} - \frac{3}{14} - \frac{9}{56} \right\} = \frac{1}{8} \frac{Nh^2 k^2}{A_\xi^2 M_\xi^2}$$

$$\delta S_{\min} = N \frac{h^4 k^2}{A_\xi^2 M_\xi^2} \left\{ \frac{1}{4} - \frac{3}{14} - \frac{9}{56} \right\} = - \frac{1}{8} \frac{Nh^2 k^2}{A_\xi^2 M_\xi^2}$$

$$\overline{\delta S} = N \frac{h^4 k^2}{A_\xi^2 M_\xi^2} \left\{ \frac{1}{4} + \frac{1 - \cos \frac{2t}{h} (A_\xi + \frac{h^2 k^2}{2M_\xi})}{8} - \frac{3}{14} - \frac{9}{56} \right\} = N \frac{h^4 k^2}{A_\xi^2 M_\xi^2} \left\{ - \frac{1}{8} + \frac{1}{4} \frac{\sin^2 \frac{t}{h} (A_\xi + \frac{h^2 k^2}{2M_\xi})}{\frac{h^2 k^2}{2M_\xi}} \right\} = 0$$

DODATAK V

Izračunavanje produkcijske entropije G_{ξ} .

$$G_{\xi}(t) = \frac{\partial S_{\xi}(t)}{\partial t} = - \sum_k \frac{1}{\varepsilon_{\xi}(k, t)} \frac{\partial \varepsilon_{\xi}(k, t)}{\partial t}$$

$$\frac{1}{\varepsilon_{\xi}(k, t)} \frac{\partial \varepsilon_{\xi}(k, t)}{\partial t} = - \frac{1}{h A_\xi} \left(\frac{G_\xi h^2 k^2}{2 M_\xi} \right)^2 \sin \frac{2}{h} \left(A_\xi + \frac{h^2 k^2}{2M_\xi} \right) t$$

$$t \ll T_{\xi}, \quad t \approx 0, \quad \frac{h^2 k^2}{2M} \ll A_{\xi}$$

$$\sin \frac{2}{h} \left(A_{\xi} + \frac{h^2 k^2}{2M} \right) t \approx \sin \frac{2At}{h} + \frac{ht}{M_{\xi}} k^2 \cos \frac{2A_{\xi}}{h} t$$

$$G_{\xi}(t) = \frac{1}{hA_{\xi}} - \frac{G_{\xi}^2 h^4}{4M_{\xi}^2} \frac{V_{\xi}}{2} \left\{ \int_0^{K_{\xi}} dk \, k^6 \sin \frac{2A_{\xi}}{h} t + \frac{ht}{M_{\xi}} \int_0^{K_{\xi}} dk \, k^8 \cos \frac{2At}{h} \right\} = \\ = \frac{3G_{\xi}^2 h^3 N_{\xi}}{28 A_{\xi} M_{\xi}^2 V_{\xi}^{3/2}} \left\{ \sin \frac{2At}{h} + \frac{7}{9} \frac{ht}{M_{\xi} V_{\xi}^{3/2}} \cos \frac{2At}{h} \right\}.$$

$t \gg T$

$$G_{\xi}(t) = \frac{1}{hA_{\xi}} - \frac{G_{\xi}^2 h^4}{4M_{\xi}^2} \frac{V_{\xi}}{2} \left\{ \sin \frac{2At}{h} \int_0^{K_{\xi}} dk \, k^6 \cos \left(k \sqrt{\frac{ht}{M_{\xi}}} \right)^2 + \right. \\ \left. + \cos \frac{2At}{h} \int_0^{K_{\xi}} dk \, k^6 \sin \left(k \sqrt{\frac{ht}{M_{\xi}}} \right)^2, \quad k \sqrt{\frac{ht}{M_{\xi}}} = \chi \right\}$$

$$G_{\xi}(t) = \frac{15G_{\xi}^2 V_{\xi} h}{64 A_{\xi}} \left(\frac{M_{\xi}}{2\pi h} \right)^{\frac{3}{2}} t^{-\frac{7}{2}} \left(\sin \frac{2At}{h} - \cos \frac{2At}{h} \right).$$

DODATAK VI

Izračunavanje generalisane sile (pritisak).

$$P_{o\xi} = \theta \frac{\partial S_{o\xi}(t)}{\partial V_{\xi}} = \theta \frac{\partial S_{o\xi}(t)}{\partial v_o} \frac{\partial v_o}{\partial V_{\xi}}, \quad \frac{\partial N_{\xi}}{\partial V_{\xi}} = 0, \quad \frac{\partial}{\partial V_{\xi}} \ln \frac{A_{\xi}}{\theta} = 0$$

$$v_o = \frac{V_{\xi}}{6\pi^2 N_{\xi}}, \quad \frac{\partial v_o}{\partial V_{\xi}} = \frac{1}{6\pi^2 N_{\xi}}$$

$$P_{o\xi}(t) = \frac{h^2 \theta v_o^{-\frac{5}{3}}}{18^2 A_{\xi} M_{\xi}} \left\{ 1 - \frac{h^2 v_o^{-\frac{2}{3}}}{2A_{\xi} M_{\xi}} \left[1 + 2G_{\xi}^2 - G_{\xi}^2 \cos \frac{2t}{h} \left(A_{\xi} + \frac{h^2 v_o^{-\frac{2}{3}}}{2M_{\xi}} \right) \right] \right. \\ \left. - \frac{G_{\xi}^2 h^3 t}{4A_{\xi} M_{\xi}^2} \sin \frac{2t}{h} \left(A_{\xi} + \frac{h^2 v_o^{-\frac{2}{3}}}{2M_{\xi}} \right) \right\}$$

$t \ll T_\xi$

$$P_{0\xi}(t) = \frac{\hbar^2 v_o - \frac{5}{3}\theta}{18\pi^2 A_\xi M_\xi} \left\{ 1 - \frac{\hbar^2 v_o - \frac{2}{3}}{2 A_\xi M_\xi} (1 + 2G_\xi^2 - G_\xi^2 \cos \frac{2At}{\hbar}) - \right. \\ \left. - \frac{3h^3 G_\xi^2 t v_o}{4 A_\xi M_\xi^2} \sin \frac{2At}{\hbar} - \frac{\hbar^4 G_\xi^2 t^2 v_o^2}{4 A_\xi M_\xi^3} \cos \frac{2At}{\hbar} \right\}$$

$$P_{1\xi}(t) = \theta \frac{\partial S_{1\xi}(t)}{\partial v_\xi} = - \frac{\hbar^2 v_o - \frac{5}{3}}{45\pi^2 A_\xi M_\xi} \left\{ 1 - \frac{5h^2 v_o - \frac{2}{3}}{7A_\xi M_\xi} (1 + 2G_\xi^2 - \right. \\ \left. - G_\xi^2 \cos \frac{2At}{\hbar}) - \frac{5h^3 G_\xi^2 t v_o}{4 A_\xi M_\xi^2} \sin \frac{2At}{\hbar} - \frac{5h^4 G_\xi^2 t^2 v_o^2}{11 A_\xi M_\xi^3} \cos \frac{2At}{\hbar} \right\}$$

$$\begin{aligned} P_\xi(t) &= P_{0\xi}(t) + P_{1\xi}(t) = - \frac{\hbar^2 \theta v_o - \frac{5}{3}}{30\pi^2 A_\xi M_\xi} \left\{ 1 - \frac{5\hbar^2 v_o - \frac{2}{3}}{14 A_\xi M_\xi} \cdot (\right. \\ &\cdot (1 + 2G_\xi^2 - G_\xi^2 \cos \frac{2At}{\hbar}) - \frac{5h^3 G_\xi^2 t v_o}{12 A_\xi M_\xi^2} \sin \frac{2At}{\hbar} - \frac{5h^4 G_\xi^2 t^2 v_o^2}{44 A_\xi M_\xi^3} \cos \frac{2At}{\hbar} \left. \right\} \end{aligned}$$

$$P_{2\xi}(t) = \theta \frac{\partial S_{2\xi}(t)}{\partial v_\xi} = \theta \frac{\partial S_{2\xi}(t)}{\partial v_o} \frac{\partial v_o}{\partial v_\xi}$$

$$\begin{aligned} P_{2\xi}(t) &= - \frac{\hbar^2 \theta v_o - \frac{5}{3}}{45\pi^2 A_\xi M_\xi} \left\{ 1 - \frac{5\hbar^2 (1+2G_\xi^2) v_o - \frac{2}{3}}{7 A_\xi M_\xi} + \frac{675\hbar^2 G_\xi^2}{256 A_\xi M_\xi} \cdot \right. \\ &\left. \sqrt{\frac{\pi}{2}} \left(\frac{M_\xi}{\hbar t} \right)^{\frac{7}{2}} \left(\cos \frac{2At}{\hbar} + \sin \frac{2At}{\hbar} \right) \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P_\xi(t) &= P_{0\xi}(t) + P_{2\xi}(t) = - \frac{\hbar^2 \theta v_o - \frac{5}{3}}{30\pi^2 A_\xi M_\xi} \left\{ 1 - \frac{5\hbar^2 (1+2G_\xi^2) v_o - \frac{2}{3}}{14 A_\xi M_\xi} \cdot \right. \\ &\left. \left[1 - \frac{7}{3} \frac{G_\xi^2}{1+2G_\xi^2} \cos \frac{2t}{\hbar} \left(A_\xi + \frac{\hbar^2 v_o - \frac{5}{3}}{2M_\xi} \right) - \frac{5h^3 G_\xi^2 t}{12 A_\xi M_\xi^2} v_o^{-\frac{4}{3}} \sin \frac{2t}{\hbar} \right. \right. \\ &\left. \left. \left(A_\xi + \frac{\hbar^2 v_o - \frac{5}{3}}{2M_\xi} \right) - \frac{225\hbar^2 G_\xi^2}{128 A_\xi M_\xi} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \left(\frac{M_\xi}{\hbar t} \right)^{\frac{7}{2}} v_o^{\frac{5}{3}} \left(\cos \frac{2At}{\hbar} + \sin \frac{2At}{\hbar} \right) \right] \right\} \end{aligned}$$

DODATAK VII

Izračunavanje generalisanog fluksa entropije.

$$J_{\frac{S}{T}}(t) = \frac{1}{P_{\frac{S}{T}}(t)} \frac{\partial S(t)}{\partial t}$$

Procjena članova izraza za $P_{\frac{S}{T}}(t)$ ($t \ll T_{\frac{S}{T}}$) :

$$A = 3 \cdot 10^{-15} \text{ erg}, M = 10^{-22} \text{ g}, = 3 \cdot 10^{-14} \text{ erg/K},$$

$$\frac{1}{A_{\frac{S}{T}}} \frac{h^2 v_o^{-\frac{2}{3}}}{2 M_{\frac{S}{T}}} = \frac{1}{30}, v_o^{-\frac{1}{3}} = 2 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}, N = 6 \cdot 10^{23}.$$

$$\text{drugi član } (=) \frac{5h^2 v_o^{-\frac{2}{3}}}{14 A M_{\frac{S}{T}}} = \frac{1}{42} \ll 1$$

$$\text{treći član } (=) \frac{5h^3 G_{\frac{S}{T}}^2 t v_o^{-\frac{4}{3}}}{12 A_{\frac{S}{T}} M_{\frac{S}{T}}^2} = \frac{1}{180} \ll 1$$

$$\text{četvrti član } (=) \frac{5h^4 G_{\frac{S}{T}}^2 t^2 v_o^{-2}}{44 A_{\frac{S}{T}} M_{\frac{S}{T}}^3} = \frac{1}{1650} \ll 1$$

Na osnovu izraza za $G_{\frac{S}{T}}(t)$ ($t \ll T_{\frac{S}{T}}$), je :

$$J_{\frac{S}{T}}(t) = \frac{45 \pi^2 G_{\frac{S}{T}}^2 h N v_o^{-\frac{2}{3}}}{14 M_{\frac{S}{T}} \theta} \left(\sin \frac{2At}{h} + \frac{7}{9} \frac{ht v_o^{-\frac{2}{3}}}{M_{\frac{S}{T}}} \cos \frac{2At}{h} \right)$$

Procjena članova relacije za $P_{\frac{S}{T}}(t)$ ($t \gg T_{\frac{S}{T}}$) :

$$\text{drugi član } (=) \frac{5h^2 (1+2G_{\frac{S}{T}}^2) v_o^{-\frac{2}{3}}}{14 A_{\frac{S}{T}} M_{\frac{S}{T}}} = \frac{2}{7} \ll 1$$

$$\text{treći član } (=) \frac{5h^3 G_{\frac{S}{T}}^2 t v_o^{-\frac{4}{3}}}{12 A_{\frac{S}{T}} M_{\frac{S}{T}}^2} = 5 \cdot 10^9 t$$

$$\text{četvrti član } (=) \frac{225h^2 G_{\frac{S}{T}}^2 v_o^{-\frac{5}{3}}}{128 A_{\frac{S}{T}} M_{\frac{S}{T}}} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \left(\frac{M_{\frac{S}{T}}}{ht} \right)^{\frac{7}{2}} = 3,5 \cdot 10^{-41} t^{-\frac{7}{2}}$$

Za $t \gg T_{\frac{S}{T}}, t \gtrsim 10^{-8} \text{ s}$, dominantan je treći član, pa možemo pisati (samo za $\frac{2t}{h} (A_{\frac{S}{T}} + \frac{hv_o^{-\frac{2}{3}}}{2M_{\frac{S}{T}}}) \neq n\pi$) :

$$P_3(t) = -\frac{\hbar^5 G_1^2 \theta v_o^{-3} t}{72 \sqrt{2} A_1 M_1} \sin \frac{2t}{\hbar} \left(A_1 + \frac{\hbar^2 v_o^{-2}}{2M_1} \right)$$

$t \gg T, t \gtrsim 10^8 s$

$$\frac{dS_3(t)}{dt} = -\frac{15 G_1^2 V_o \hbar}{64 A_1} \left(\frac{M_1}{2\hbar} \right)^2 t^2 \left(\sin \frac{2At}{\hbar} - \cos \frac{2At}{\hbar} \right)$$

$$J_3(t) = \frac{1}{P_3(t)} \frac{dS_3(t)}{dt} = -\frac{405 \sqrt{2} A M N V_o^4}{8 \hbar^2 \theta t} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \left(\frac{M_1}{\hbar t} \right)^2 \cdot$$

$t \gg T, t \gtrsim 10^8 s$

$$\frac{\cos \frac{2At}{\hbar} - \sin \frac{2At}{\hbar}}{\sin \frac{2t}{\hbar} \left(A_1 + \frac{\hbar^2 v_o^{-2}}{2M_1} \right)}$$

DODATAK VIII

Ekvivalentni kanonski ansambl

Na data razmatranja se može uvesti ekvivalentni kanonski ansambl, sa statističkim operatorom

$$\hat{\rho} = e^{-\frac{F-\chi}{\theta}}, \quad \mathcal{H} = \sum_{\vec{k}} \mathcal{E}(\vec{k}, t) B^+(\vec{k}, 0) B(\vec{k}, 0).$$

Slobodna energija se određuje iz uslova : $\text{Sp } \hat{\rho} = 1$.

Vlastite vrijednosti $B^+(\vec{k}, 0) B(\vec{k}, 0)$ su $\mathcal{N}(\vec{k}, 0)$.

$$\text{Sp } (\hat{\rho}) = \text{Sp} \left(e^{-\frac{F-\chi}{\theta}} \right) = \sum_{\vec{k}} e^{-\frac{F}{\theta}} e^{-\frac{1}{\theta} \mathcal{E}(1, t) \mathcal{N}(1, 0)}.$$

$$e^{-\frac{1}{\theta} \mathcal{E}(2, t) \mathcal{N}(2, t)} \dots e^{-\frac{1}{\theta} \mathcal{E}(\vec{k}, t) \mathcal{N}(\vec{k}, t)} \dots =$$

$$= e^{\frac{F}{\theta}} \prod_{\vec{k}} \sum_{\mathcal{N}(\vec{k}, 0)} e^{-\frac{1}{\theta} \mathcal{E}(\vec{k}, t) \mathcal{N}(\vec{k}, 0)} = e^{\frac{F}{\theta}} \prod_{\vec{k}} \left[1 - e^{-\frac{\mathcal{E}(\vec{k}, t)}{\theta}} \right]^{-1} = 1$$

$$F(t) = \theta \sum_{\vec{k}} \ln \left[1 - e^{-\frac{\mathcal{E}(\vec{k}, t)}{\theta}} \right]$$

$$S(t) = -\frac{\partial F(t)}{\partial \theta} = \sum_{\vec{k}} \left\{ e^{-\frac{\mathcal{E}(\vec{k}, t)}{\theta}} \left[e^{-\frac{\mathcal{E}(\vec{k}, t)}{\theta}} - 1 \right]^{-1} \right\}$$

$$- \ln \left[1 - e^{-\frac{\epsilon(\vec{k}, t)}{\theta}} \right] \} .$$

Unutrašnja energija je jednaka :

$$\langle E \rangle = F + \theta S = \sum_{\vec{k}} \epsilon(\vec{k}, t) \left[e^{-\frac{\epsilon(\vec{k}, t)}{\theta}} - 1 \right]^{-1} .$$

$$P(t) = - \frac{\partial F(t)}{\partial V} = - \sum_{\vec{k}} - \frac{\partial \epsilon(\vec{k}, t)}{\partial V} \left[e^{-\frac{\epsilon(\vec{k}, t)}{\theta}} - 1 \right]^{-1}$$

$$\frac{\partial S(t)}{\partial t} = - \sum_{\vec{k}} - \frac{1}{\theta^2} \frac{\epsilon(\vec{k}, t)}{e^{-\frac{\epsilon(\vec{k}, t)}{\theta}} - 1} \frac{\partial \epsilon(\vec{k}, t)}{\partial t} =$$

$$= - \frac{1}{4\theta^2} \sum_{\vec{k}} \frac{\epsilon(\vec{k}, t)}{\operatorname{sh}^2 \frac{\epsilon(\vec{k}, t)}{2\theta}} \frac{\partial \epsilon(\vec{k}, t)}{\partial t}$$

$$p(\vec{k}, t) = - \frac{\partial \epsilon(\vec{k}, t)}{\partial V} \left[e^{-\frac{\epsilon(\vec{k}, t)}{\theta}} - 1 \right]^{-1}$$

$$j(\vec{k}, t) = \frac{1}{\theta^2} \frac{\epsilon(\vec{k}, t)}{e^{-\frac{\epsilon(\vec{k}, t)}{\theta}} - 1} \frac{\partial \epsilon(\vec{k}, t)}{\partial V}$$

Za visoke temperature se može pisati :

$$p(\vec{k}, t) = -\theta \frac{1}{\epsilon(\vec{k}, t)} \frac{\partial \epsilon(\vec{k}, t)}{\partial V} , \quad P(t) = -\theta \sum_{\vec{k}} \frac{1}{\epsilon(\vec{k}, t)} \frac{\partial \epsilon(\vec{k}, t)}{\partial V}$$

$$j(\vec{k}, t) = \frac{1}{\theta^2} \frac{\epsilon(\vec{k}, t)}{e^{-\frac{\epsilon(\vec{k}, t)}{\theta}} - 1} \frac{\partial \epsilon(\vec{k}, t)}{\partial V} =$$

$$= \frac{1}{\theta^2} \frac{\epsilon(\vec{k}, t)}{1 - e^{-\frac{\epsilon(\vec{k}, t)}{\theta}}} \frac{\partial \epsilon(\vec{k}, t)}{\partial V} \approx -\frac{1}{\theta} \frac{\partial \epsilon(\vec{k}, t)}{\partial V}$$

$$J(t) = \theta^{-1} \sum \frac{\partial \epsilon(\vec{k}, t)}{\partial V}$$

Primjena ekvivalentnog ansambla daje iste rezultate kod visokih temperature kao i prethodni postupak.

LITERATURA

- 1.I.Frenkel,Phys.Rev. 37,1276(1931)
- 2.R.Peierls,Ann.Phys.13,5,905(1932)
- 3.V.M.Agranovič,ŽETF 37,430(1959)
- 4.V.M.Agranovič,B.S.Tošić,ŽETF 53,149(1967)
- 5.F.J.Dyson,Phys.Rev. 102,1217(1956)
- 6.S.V.Maleev,ŽETF 33,1010(1957)
- 7.M.M.Marinković,B.S.Tošić,Phys.Stat.Sol.(b) 67,435 (1975)
- 8.M.M.Marinković,Doktorska disertacija,Novi Sad 1975.
- 9.M.M.Marinković,J.Maksimov,Ž.Škrbić,Physica 80C(1975)585-600.
- 10.I.E.Dialošinski,L.P.Pitajevski,ŽETF 36,1797 (1959)
- 11.V.M.Agranovič,Teorija eksitona, Nauka,Moskva 1968.
- 12.B.S.Tošić,Statistička fizika,Novi Sad 1978.
- 13.G.Knežević,M.Marinković,B.Tošić,Inter.Journ.of Quant.Chemistry vol. XII 785-794 (1977)
- 14.G.Knežević,Doktorska disertacija,Novi Sad 1978.
- 15.D.Hadžiahmetović,Doktorska disertacija,Sarajevo 1978.
- 16.M.Pirić,Doktorska disertacija,Sarajevo 1978.
- 17.E.Hadžiselimović,Magistarski rad,Sarajevo 1977.
- 18.M.V.Volkenstein,UFN 109,3,1973.
- 19.I.Prigožin,Uvod u termodinamiku nepovratnih procesa, Mir,Moskva 1979.
- 20.V.Ebeling,Obrazovanje struktura pri nepovratnim procesima, Mir,Moskva 1979.
- 21.P.Glensdorf,I.Prigožin,Termodinamička teorija struktura, stabilnosti i fluktuacija, Mir,Moskva 1973.
- 22.A.S.Davidov,Biologija i kvantna mehanika,Naukova dumka,Kiev 1979.
- 23.V.G.Lević,J.A.Vdovin,V.A.Mjamlin,Kurs teorijske fizike, tom II,Nauka,Moskva 1971.
- 24.A.S.Davidov,Teorija molekularnih eksitona,Nauka,Moskva 1968.
- 25.V.L.Ginzburg,Teorijska fizika i astrofizika,Nauka,Moskva 1975.
- 26.A.S.Davidov,Teorija čvrstog tijela,Nauka,Moskva 1976.
- 27.V.M.Agranovič,V.L.Ginzburg,Kristalooptika sa uračunavanjem prostorne disperzije i teorija eksitona,Nauka,Moskva 1979.
- 28.V.M.Agranovič,M.D.Galanin,Prenos energije elektronskog pobuđenja u kondenziranim sredinama,Nauka,Moskva 1978.

- 29.A.Szent Gyorgyi,Bioenergetics,Academic Press,New York 1957 .
30.A.Szent Gyorgyi,Introd. to a Submolecular Biology,Academic Press,New York 1960.
31.A.Szent Gyorgyi,Bioelektronics,Academic Press,New York 1968.
32.D.N.Zubarev,Neravnotežna statistička termodinamika,Moskva 1971.
33.S.V.Tjablikov,Metode kvantne teorije magnetizma,Nauka,Moskva 1975.
34.N.N.Bogoljubov,Lekcije iz kvantne statistike,Kiev 1949.
35.W.Heitler,The Quantum Theory of Radiation,Oxford 1960.
36.I.Prigožin,G.Nikolis,UFN, 109,3,1973.
37.I.Prigožin,G.Nikolis,Quart.Rev.Biophys. 4(2/3)107-148 (1971)
38.M.Eigen,Quart.Rev.Biophys. 4 (2/3) 149-209 (1971)
39.J.D.Watson,Molecular Biology of the Gene 238-240 (1978)
40.B.N.Brockhouse,N.K.Pope,Phys.Rev.Lett. 3,259 (1959)
41.I.I.Gurevič ,L.V.Tarasov,Niskoenergetska neutronska fizika, Nauka,Moskva 1965.
42.M.Eigen,UFN,109,3,1973.
43.R.S.Knox,Theory of excitons,Academic Press,New York 1963.
44.D.L.Dexter,R.S.Knox,Excitons,Interscience Publishers 1965.
45.N.H.March,W.H.Young,S.Sampathar,Problem mnoštva čestica u kvantnoj mehanici,Mir,Moskva 1969.
46.R.D.Mattuck,A guide to Feynman diagrams in the many-body problem,Mc Graw-Hill 1967.
47.W.Elsasser,The Physical Foundation of Biology,Oxford 1958.
48.M.V.Volkenstein,Molekule i život,Nauka ,Moskva 1965.
49.E.Schrodinger,Šta je život sa gledišta fizike,Moskva 1947.
50.M.Eigen,Samoorganizacija materije i evolucija bioloških makromolekula ,Mir,Moskva 1973.
51.I.Prigožin/Theoretical Physics and Biology,Amsterdam 1967.
52.L.A.Blumenfeld,Problemi biološke fizike,Moskva 1977.
53.M.V.Volkenstein,J.B.Rumer,Biofizika 12,10 (1967)
54.J.B.Rumer,M.Š.Rivkin,Termodinamika,statistička fizika i kinetika,Nauka,Moskva 1972 .
55.E.Hadžiselimović,M.M.Marinković,B.S.Tošić,Phys.Stat.Sol.(b) 1,100 (1980)
56.M.V.Volkenstein,Opšta biofizika,Nauka,Moskva 1978.