UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
INSTITUT ZA FIZIKU

EKSITONSKI MODEL AUTOKATALIZE

-diplomski rad-

Kandidat:
Vesna Marinković

NOVI SAD
1980.

Ovim se putem najsrdačnije zahvaljujem profesoru, Dr. Bratislavu Tošiću, rukovodiocu Laboratorije za teorijsku fiziku, Instituta za fiziku i mentoru ovog rada na izboru teme i ukazanoj permanentnoj pomoći u toku izrade ovog rada

S A D R Ž A J

U V O D

Cilj ovog diplomskog rada je dvojak i to:

a) da se na osnovu nekih specifičnosti u sistemu Frenkelovih eksitona otkrije kakvu ulogu u biološkim procesima mogu da odigraju eksitoni. Ovu ideju o značaju eksitonskog biosistema u fizici već godinama propagira poznati madjarski biolog Albert Szent Györgyi.

b) da se analizom eksitonskog ~~elektronskog~~ sistema i njegove entropije nadju osnove za formulisanje modela za smešu biološki nužnih supstanci u kojima može da nastupi pojava autokatalize hemijskih reakcija. Na osnovu ideje Prigožina neophodan uslov za nastanak katalize su periodični fluksevi entropije i suprotan znak (bar u nekom intervalu vremena) za generalisane sile i generalisane flukseve entropije.

G L A V A 1.

STANDARADNI TRETMAN ENTROPIJE I BIOFIZIKA

1.1. O PROBLEMU SAMOORGANIZACIJE BIOSISTEMA

Poslednje dve decenije karakteriše veoma opširna diskusija o odnosu biologije i fizike. Postoji više shvatanja o tome u kojoj meri zakoni fizike mogu da se uklope u biološke procese i u kojoj meri mogu da ih objasne. Postoje vitalistička shvatanja, po kojima za bio-materiju fizički zakoni ne važe, te da bi u ovom domenu trebalo da se formuliše nekakva nova fizika. Nešto povoljniju ideju po fiziku zastupao je Vigner, ali je on, na osnovu rezonovanja koje proizlazi iz zakona ravnotežne termodinamike, došao do zaključka da primena fizičkih zakonitosti na problem nastanka života i razvoja materije dovodi do sistema jednačina u kojima je broj nepoznatih daleko veći od samog broja jednačina. Izveo je na osnovu ovoga zaključak da metodi fizike ne mogu da se primenjuju u biologiji bez "fitovanja" velikog broja parametara. Po njemu bi fizička teorija bioloških procesa predstavljala jednu nedovoljno konzistentnu teoriju.

Savremena shvatanja o mogućnosti objašnjenja bioloških procesa na osnovu zakona fizike su takva da pomenuti zakoni mogu da objasne sve biološke procese i da isti svakako leže u osnovi svih bioloških procesa. Osnovna misao, kojom se ovde operiše, jeste ideja o postojanju vremenski zavisne entropije koja dovodi do usmeravanja ravnotežne haotičnosti procesa i privilegije za neke od ovih procesa. Samim tim, pojava privilegovanih procesa predstavlja početak autokatalize ili samoorganizacije u neživoj materiji. Ukoliko neživa materija ima potrebne komponente (belančevine, deoksiribonukleinska kiselina) dugotrajna samoorganizacija u smeši ovakvih materija dovodi do pojave života, tj. do takve materije koja sama sebi diktira dalje struktuiranje.

Entropija i informacija su dve komplementarne veličine - smanjenje entropije dovodi do povećanja informacije i obrnuto. Povećanje informacije znači, grubo govoreći, zavodjenje reda u haotičnim procesima, bilo da se ono sastoji u strukturnom uredjivanju, bilo u izdvajanju nekih odredjenih reakcija (u ovoj fazi najčešće hemijskih). U svetlu pojave viška informacije otpada Vignerov zaključak o tome da biološki problemi ne mogu da se reše konzistentno, jer se svode na problem sistema jednačina gde je broj nepoznatih veći od broja jednačina.

U ravnotežnim sistemima u kojima entropija raste, a informacija opada Vignerov zaključak je ispravan, ali ako je sistem neravnotežan, tj. ako ne teži spontano ka maksimumu haosa, tada u Vignerovom sistemu jednačina, usled dopunskih uslova vezanih za porast informacije, broj jednačina raste i problem postaje konzistentan, tj. broj jednačina i broj nepoznatih se izjednačuje.

Mi ćemo ostati na stanovištu da u osnovi bioloških procesa leže isključivo fizički zakoni i da za biologiju nije potrebno da se stvara neka nova fizika. Pri tome, naravno, potrebno da se uzme u obzir da su biološke strukture veoma složene i da usled matematičkih teškoća ne može da se napravi stroga mikro-teorija bio-materije i njenog razvoja. Moguće je, medjutim, da se odaberu izvesne specifičnosti fizičkog sistema, od kojih neke ne moraju da budu opservabilne (dostupne eksperimentalnom merenju), koje leže u osnovi biofizičkih procesa, pa da se na osnovu ovoga obrazuju modeli koji "rade" u biofizičkim problemima. Jedna osnova za ovakav model izložena je u ovom radu. Konkretnije, pokušaćemo da na osnovu izvesnih specifičnosti eksitona formulišemo vremenski zavisnu,oscilatornu entropiju, koja bi poslužila kao model za samoorganizaciju u smeši biološki potrebnih materija.

1.2. ENTROPIJA STACIONARNIH I NESTACIONARNIH SISTEMA

Gibsova definicija entropije. Uzimajući u obzir da je funkcija raspodele multiplikatorna, takodje je i matematički pogodnije, uvodi se fazni eksponent η koji predstavlja negativni logaritam funkcije raspodele

$$\eta[p(t),q(t),t] = -\ell n\, f[p(t),q(t),t] \tag{1.2.1}$$

Po svojim fizičkim karakteristikama η je isto toliko dobra karakteristika ansambla kao i njegova funkcija raspodele f. S obzirom na činjenicu da je $f = e^{-\eta}$ i $\partial f/\partial\xi_i = (\partial\eta/\partial\xi_i)e^{-\eta}$ očigledno je da fazni eksponent takodje zadovoljava jednačinu Liuvilovog tipa

$$\frac{\partial\eta}{\partial t} = \sum_{\alpha=1}^{3N}\left(\frac{\partial H}{\partial q_\alpha}\frac{\partial\eta}{\partial p_\alpha} - \frac{\partial H}{\partial p_\alpha}\frac{\partial\eta}{\partial q_\alpha}\right) \tag{1.2.2}$$

pa je, prema tome, fizički potpuno ekvivalentan funkciji raspodele. U stanju statističke ravnoteže je $\partial\eta/\partial t = 0$ i $\{H,\eta\} = 0$, tako da u ravnotežnim ansamblima fazni eksponent predstavlja integral kretanja i kao takav zavisi samo od ostalih integrala kretanja i parametara koji karakterišu spoljašnje makroskopske uslove u kojima se ansambl nalazi

Entropiju S koja predstavlja jednu od fundamentalnih veličina u statističkoj fizici, Gibs je definisao kao srednju vrednost faznog eksponenta, tj.

$$S = -\int d\Gamma\; f[p(t),g(t)t]\; \ell n f[p(t),q(t)t] \tag{1.2.3}$$

Ostajući, za sada, samo na formalnoj definiciji entropije (1.2.3) potrebno je da se ukaže na izvesne teškoće koje iz ove definicije proističu.

Za neravnotežne ansamble, u kojima funkcija raspodele zavisi eksplicitno od vremena, entropije u dva proizvoljna trentka vremena t i t' date su sa

$$S(t) = -\int \frac{dp(t)dq(t)}{2^{3N}N!}\, f[p(t),q(t)t]\ell n f[p(t),q(t),t]$$

$$S(t') = -\int \frac{dp(t')dq(t')}{2^{3N}N!} f\big(p(t'),q(t'),t'\big)\,\ell n f\big(p(t'),q(t'),t'\big)$$

a odavde se s obzirom na

$$\tilde{f}\big(p(t),q(t),t\big) = \tilde{f}\big(p(t+\tau),q(t+\tau),t+\tau\big)$$

i

$$dp(t)dq(t) = dp(t')dq(t') \;,$$

sledi

$$S(t) = S(t') \tag{1.2.4}$$

što znači da se i kod ne ravnotežnih ansambala entropija ne menja u vremenu. Kako se opisivanje ireverzibilnih termodinamičkih procesa zasniva na analizi vremenske zavisnosti entropije, očigledno je da Gibsova definicija entropije ne zadovoljava potrebe neravnotežne termodinamike.

Analogno pojmu faznog eksponenta, u kvantnoj statistici se uvodi pojam operatora entropije

$$\hat{S}(t) = -\ell n\hat{\rho}(t) \tag{1.2.5}$$

a entropija se definiše kao statistička srednja vrednost operatora $\hat{S}$, tj.

$$S = -S_p\big(\hat{\rho}(t)\;\ell n\hat{\rho}(t)\big) \tag{1.2.6}$$

Definicija (1.2.6) analogna je Gibsovoj definiciji entropije za klasične ansamble i pati od istog nedostatka, tj. entropija ne zavisi od vremena bez obzira na to da li statistički operator zavisi od vremena ili ne. Ovo može lako da se demonstrira na taj način što se operator entropije $\hat{S}(t) = -\ell n\hat{\rho}(t)$ razvije u red po stepenima statističkog operatora $\ell n\hat{\rho}(t) = \sum_n a_n\hat{\rho}_n(t)$ i uzme u obzir činjenica da su operatori $\hat{\rho}(t)$ i $\hat{\rho}$ povezani relacijom $\hat{\rho}(t) = \hat{u}(t)\hat{\rho}\,\hat{u}^{-1}(t)$, gde je unitarni operator $\hat{u}(t)$ dat sa

$$\hat{u}(t) = e^{\hat{H}t/i\hbar} \;.$$

Kako je $\hat{\rho}^2(t) = \hat{u}(t)\hat{\rho}^2\hat{u}^{-1}(t)$, operator entropije može da se napiše u obliku

$$-\hat{S}(t) = \hat{u}(t)\sum_n a_n\hat{\rho}^n\hat{u}^{-1}(t) = \hat{u}(t)[\ell n\hat{\rho}]\hat{u}^{-1}(t) \;,$$

što zamenom u (1.2.6) posle ciklične permutacije operatora daje rezultat

$$S = -S_p\big(\hat{\rho}(t)\;\ell n\hat{\rho}(t)\big) = -S_p\big(\hat{\rho}\;\ell n\hat{\rho}\big) \tag{1.2.7}$$

U dosadašnjem razmatranju videlo se da entropija predstavlja jedan od fundamentalnih pojmova statističke fizike, ali njen fizički sadržaj do sada nije bio analiziran. Na osnovu Gibsove funkcije moglo je da se dodje do zaključka da je sadržaj pojma entropije blisko povezan sa procesom merenja, jer u svim izrazima za entropiju figurišu verovatnoće da u aktu merenja sistem bude registrovan u datom stanju, pa od toga zaključka potrebno je i da se podje prilikom razjašnjavanja suštine pojma entropije.

Vezu izmedju entropije i procesa merenja (sakupljanja informacija o sistemu) uočio je Šenon. U teoriji informacija ova se veličina naziva Šenonovom entropijom i definisana je kao:

$$S_i = - \sum_{k=1}^{n} \Pi_k \, \ell n \Pi_k \qquad (1.2.8)$$

gde su Π_k verovatnoće odigravanja dogadjaja iz diskretnog skupa $s = \{1, 2, \ldots , k, \ldots , n\}$. Ukoliko su sve verovatnoće iz skupa s ravne nuli, osim jedne, recimo Π_{ko}, koja je ravna jedinici, tada je informacija o dogadjajima iz skupa uvek ista i glasi: odigrao se dogadjaj k. S druge strane, ovakvoj maksimalno odredjenoj informaciji odgovara, prema (1.2.8), nulta vrednost informacione entropije. Ako su svi dogadjaji iz skupa s podjednako verovatni: $\Pi_k = \frac{1}{n}$, informacije o skupu dogadjaja postaju maksimalno neodredjene, a informaciona entropija dostiže svoju maksimalnu vrednost $S_i = \ell n n$. Prema tome, informaciona entropija predstavlja meru odredjenosti (odnosno neodredjenosti) informacije. Kako fizička merenja predstavljaju specifičan slučaj sakupljanja informacija, očigledno je da izmedju statističke entropije S i informacione entropije S_i postoji ne samo formalna već i suštinska povezanost. Otuda se statistička entropija često definiše kao mera odredjenosti rezultata koji se dobijaju prilikom merenja fizičkih karakteristika sistema. Kako odredjenost ili neodredjenost rezultata merenja zavisi od stepena uredjenosti fizičkog sistema, entropija može da se definiše kao mera uredjenosti fizičkog sistema, pri čemu maksimalnoj uredjenosti odgovara minimalna entropija i obratno.

Na osnovu ovakvih razmatranja došlo se na ideju da se entropija koristi kao kontrola objektivnosti informacije koja može da se dobije u aktu fizičkog merenja i da se statističke raspodele odredjuju iz zahteva maksimuma objektivnosti informacije pri merenju. Da bi smisao prethodne fraze postao jasniji potrebno je pre svega da se konstatuje da neodredjenost informacije pri merenju bitno odredjuju makroskopski uslovi u kojima se sistem nalazi. Ukoliko su ovi uslovi stroži, tj. nameću veće restrikcije na dozvoljena stanja sistema, utoliko je rezultat merenja odredjeniji i obratno. Entropija, kao mera odredjenosti rezultata merenja, nužno prati sve restrikcije koje spoljašnji makroskopski uslovi nameću na spektar dozvoljenih stanja sistema, pa se pomoću nje može kontrolisati objektivnost informacije za slučaj ovakvih ili onakvih spoljašnjih spoljašnjih restrikcija. Najobjektivnija informacija u sebi mora da sadrži maksimum neodredjenosti koji u datom slučaju dozvoljavaju spoljašnji uslovi, a ovakvom najobjektivnijem informisanju odgovara maksimum entropije. Uslov maksimalnosti entropije, sa svoje strane, daje najverovatniju raspodelu pri zadatim restrikcijama na dozvoljena stanja sistema. Poznate statističke raspodele se, zbog toga, za različite tipove ansambla veoma lako dobijaju variranjem entropije pri spolja diktiranim uslovima konzervacije i izjednačavanjem varijacije sa nulom.

1.3. STANDARDNA ENTROPIJA EKSITONSKOG SISTEMA

Frenkelovi eksitoni predstavljaju optička pobudjenja u molekularnim kristalima. Molekularni kristali su najčešće organskog porekla i to su antracen, naftalin, naftacen, benzol u čvrstom stanju itd. Proces nastajanja Frenkelovih eksitona ovako može da se zamisli: kvant svetlosti pobudi jedan molekul u kristalu (najčešće prebaci elektron iz osnovnog u neko pobudjeno stanje) i ovo pobudjenje počne da se prenosi sa molekula na molekul, jer su oni povezani silama koje su najčešće Van der Waalsovskog tipa. Nastali talas prebacivanja pobudjenja sa molekula na molekul naziva se eksiton.

Osnove teorije eksitona izložene su podrobno u knjizi V.M. Agranoviča "Teorija eksitona", pa se na ovome nećemo zadržavati. Potrebno je da se kaže da su operatori koji kreiraju i anihiliraju eksitone Pauli-operatori i da oni u harmonijskoj aproksimaciji mogu da se zamene Boze-operatorima. Takodje je tipično za eksitonski sistem da operator broja eksitona ne komutira hamiltonijanom sistema, što po kvantno-mehaničkim pravilima konzervacije znači da operator broja eksitona nije integral kretanja, ili kako se to prostije kaže, ne održava se. U slučaju kada je moguće da se svetlosnim kvantima molekul ekscitira samo na jedan način hamiltonijan eksitonskog sistema može da se napiše u obliku

$$H = \sum_{\vec{k}} \left\{ X(\vec{k})B^+(\vec{k})B(\vec{k}) + \frac{1}{2}\, Y(\vec{k})[B(-\vec{k})B(\vec{k}) + B^+(\vec{k})B^+(-\vec{k})] \right\} \qquad (1.3.1)$$

Ovaj oblik predstavlja harmonijsku aproksimaciju i operatori $\vec{B}$ i $\vec{B}^+$ anihiliraju i kreiraju eksitone u stanju sa talasnim vektorom $\vec{k}$. Pretpostavićemo da su $X(\vec{k})$ i $Y(\vec{k})$ realne i parne funkcije. Funkcija $X(\vec{k})$ data je sledećim izrazom

$$X(\vec{k}) = \Delta + Z(\vec{k}) \qquad (1.3.2)$$

gde veličina Δ predstavlja energiju izolovanog molekula, dok je $Z(\vec{k})$ kao i funkcija $Y(\vec{k})$ Furije lik matričnih elemenata Van der Waalsove (dipol-dipolne) interakcije. Po redu veličine Δ je oko 5 eV, dok su Z i Y deset-sto puta manje. Hamiltonijan (1.3.1) se u okviru standardne procedure dijagonalizuje metodom u - v transformacija Bogoljubova. Metod se sastoji u tome što se od Boze-operatora B i B^+ predje na nove Boze-operatore b i b^+ kanoničkom transformacijom oblika

$$B(\vec{k}) = u(\vec{k})b(\vec{k}) + v(\vec{k})b^+(-\vec{k}) \; ; \quad B^+(\vec{k}) = u(\vec{k})b^+(\vec{k}) + v(\vec{k})b(-\vec{k}) \tag{1.3.3}$$

gde realne i parne funkcije u i v zadovoljavaju uslov

$$u^2(\vec{k}) - v^2(\vec{k}) = 1 \tag{1.3.4}$$

Posle zamene (1.3.3) u (1.3.1) funkcije u i v odrede se tako da hamiltonijan u novim operatorima b i b^+ bude dijagonalan, tj. da ne sadrži parove kreacionih i anihilacionih operatora.

Kao rezultat izložene procedure hamiltonijan oblika (1.3.1) svodi se na oblik

$$H = \sum_{\vec{k}} \frac{1}{2}\{E(\vec{k}) - X(\vec{k})\} + \sum_{\vec{k}} E(\vec{k})b^+(\vec{k})b(\vec{k}) \tag{1.3.5}$$

gde je

$$E(\vec{k}) = \sqrt{X^2(\vec{k}) - Y^2(\vec{k})} \tag{1.3.6}$$

energija eksitona. Pri tome funkcije u i v imaju sledeći oblik

$$u^2(\vec{k}) = \frac{1}{2}\left[\frac{X(\vec{k})}{E(\vec{k})} + 1\right] ; \quad v^2(\vec{k}) = \frac{1}{2}\left[\frac{X(\vec{k})}{E(\vec{k})} - 1\right] ; \quad u(\vec{k})v(\vec{k}) = -\frac{-Y(\vec{k})}{2E(\vec{k})} \tag{1.3.7}$$

Kako su eksitoni kvazičestice, za njih je hemijski potencijal ravan nuli, pa statističke osobine eksitonskog sistema mogu da se analiziraju formalizmom kanoničkog ansambla. Statistički operator kanoničkog ansambla za hamiltonijan tipa (1.3.5) definiše se kao

$$\hat{\rho} = e^{\beta(F-H)} \; ; \quad \beta = \frac{1}{\Theta} \tag{1.3.8}$$

gde je Θ temperatura u energetskim jedinicama. Bazisne funkcije po kojima se uzima špur statističkog operatora su stanja zadata brojevima $n(\vec{k})$, gde su $n(\vec{k})$ svojstvene vrednosti operatora $b^+(\vec{k})b(\vec{k})$. Ove bazisne funkcije mogu da se napišu u obliku

$$|\{n(\vec{k})\}> \equiv |n(\vec{1})n(\vec{2})\cdots n(\vec{k})\cdots> \tag{1.3.9}$$

Ovakve funkcije dovode do multidimenzionih matrica, pa se suma dijagonalnih elemenata dobija tako što se sumira po svim brojevima $n(\vec{k})$, znači

$$S_p(\hat{\rho}) = S_p\left(e^{\frac{F-H}{\Theta}}\right) = e^{\frac{F}{\Theta}} \sum_{n(\vec{1})n(\vec{2})\cdots n(\vec{k})} e^{-\frac{H_o}{\Theta} \cdot \frac{E(\vec{1})n(\vec{1})}{\Theta} \cdot \frac{E(\vec{2})n(\vec{2})}{\Theta} \cdots \frac{E(\vec{k})n(\vec{k})}{\Theta} \cdots} =$$

$$= e^{\frac{F-H_o}{\Theta}} \sum_{n(\vec{1})} e^{-\frac{E(\vec{1})n(\vec{1})}{\Theta}} \sum_{n(\vec{2})} e^{-\frac{E(\vec{2})n(\vec{2})}{\Theta}} \cdots \sum_{n(\vec{k})} e^{-\frac{E(\vec{k})n(\vec{k})}{\Theta}} \cdots =$$

$$\doteq e^{\frac{F-H_o}{\Theta}} \prod_{\vec{k}} \sum_{n(\vec{k})} e^{-\frac{E(\vec{k})n(\vec{k})}{\Theta}} \tag{1.3.10}$$

Sa H_o označena je veličina

$$\frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} [E(\vec{k}) - X(\vec{k})]$$

Kako je reč o Boze-česticama, broj $n(\vec{k})$ uzima vrednosti $0, 1, 2, \ldots \infty$, tada je

$$\sum_{n(\vec{k})} e^{-\frac{E(\vec{k})n(\vec{k})}{\Theta}} = \left(1 - e^{-\frac{E(\vec{k})}{\Theta}}\right)^{-1} \tag{1.3.11}$$

kao suma geometrijske progresije i konačno se dobija

$$S_p(\hat{\rho}) = e^{\frac{F-H_o}{\Theta}} \prod_{\vec{k}} \left(1 - e^{-\frac{E(\vec{k})}{\Theta}}\right)^{-1} \tag{1.3.12}$$

Kako je $S_p(\hat{\rho}) = 1$, izjednačavajući (1.3.12) sa 1, dobija se rezultat

$$e^{-\frac{F}{\Theta}} = e^{-\frac{H_o}{\Theta}} \prod_{\vec{k}} \left(1 - e^{-\frac{E(\vec{k})}{\Theta}}\right)^{-1} \tag{1.3.13}$$

a posle logaritmovanja izraz za slobodnu energiju sistema glasi

$$F = H_o + \Theta \sum_{\vec{k}} \ln\left(1 - e^{-\frac{E(\vec{k})}{\Theta}}\right) \tag{1.3.14}$$

Kako je u kanoničkom ansamblu entropija jednaka negativnom izvodu slobodne energije po temperaturi, možemo da napišemo

$$S = -\frac{\partial F}{\partial \Theta} = \sum_{\vec{k}} \left\{\frac{E(\vec{k})}{\Theta}\left(e^{\frac{E(\vec{k})}{\Theta}} - 1\right)^{-1} - \ln\left(1 - e^{-\frac{E(\vec{k})}{\Theta}}\right)\right\} \tag{1.3.15}$$

Kao što se vidi, standardna entropija eksitonskog sistema ne zavisi od vremena i raste sa porastom temperature. To znači da u sistemu postoji permanentno opadanje informacije i permanentno narastanje haosa koji očigledno ne može da dovede do pojave autokatalize, tj. do pojave privilegovanja pojedinih reakcija. Sa ovog stanovišta sistem eksitona ne predstavlja ništa što bi bilo pogodno za modeliranje biofizičke samoorganizacije. Potrebno je, medjutim, da se naglasi da su unitarnom transformacijom (1.3.3) sačuvane svojstvene vrednosti hamiltonijana sistema, ali su zato ispušteni izvesni bitni fazni odnosi koji su prisutni u hamiltonijanu (1.3.1). Drugim rečima, neodržanje eksitona koje je prisutno u hamiltonijanu (1.3.1) izgubljeno je u procesu unitarne transformacije hamiltonijana (1.3.1) u hamiltonijan (1.3.5). Kako što će se u sledećoj glavi videti, ovi fazni odnosi, koji za energiju sistema nisu bitni, postaju veoma bitni za njegovu entropiju.

G L A V A 2.

UNUTRAŠNJE NESTACIONARNOSTI I ENTROPIJA

2.1. PROMENA BROJA EKSITONA U VREMENU

Da bismo analizirali vremensku zavisnost operatora broja eksitona moramo da podjemo od hamiltonijana (I.3.1), tj. da ispitamo ponašanje operatora broja eksitona

$$\hat{N} = \sum_{\vec{k}} B^{+}(\vec{k})B(\vec{k}) \tag{2.1.1}$$

u sistemu sa hamiltonijanom

$$H = \sum_{\vec{k}} \left\{X(\vec{k})B^{+}(\vec{k})B(\vec{k}) + \frac{1}{2} Y(\vec{k})[B(-\vec{k})B(\vec{k}) + B^{+}(\vec{k})B^{+}(-\vec{k})]\right\} . \tag{2.1.2}$$

Korišćenjem Heisenbergove jednačine kretanja

$$i\hbar \frac{dA}{dt} = [\hat{A}\ \hat{H}] \tag{2.1.3}$$

za operatore $B^{+}(\vec{k})B(\vec{k})$, $B(-\vec{k})B(\vec{k})$ i $B^{+}(\vec{k})B^{+}(-\vec{k})$ dobija se sledeći sistem diferencijalnih jednačina

$$\frac{d\hat{R}}{dt} = i\Omega_{Y}\hat{R}' \ ; \quad \frac{d\hat{R}'}{dt} = -2i(\Omega_{Y} + 2\Omega_{Y}\hat{R} + \Omega_{X}\hat{R}'') \ ; \quad \frac{d\hat{R}''}{dt} = -2\Omega_{X}\hat{R}' \tag{2.1.4}$$

gde su uvedene oznake

$$\left.\begin{array}{l} \hat{R} \equiv \hat{R}(\vec{k},t) = B^{+}(\vec{k},t)B(\vec{k},t) \\ \hat{R}' \equiv \hat{R}'(\vec{k},t) = B(-\vec{k},t)B(\vec{k},t) - B^{+}(\vec{k},t)B^{+}(-\vec{k},t) \\ \hat{R}'' \equiv \hat{R}''(\vec{k},t) = B(-\vec{k},t)B(\vec{k},t) + B^{+}(\vec{k},t)B^{+}(-\vec{k},t) \\ \Omega_{X} \equiv \Omega_{X}(\vec{k}) = \hbar^{-1}X(\vec{k}) \ ; \quad \Omega_{Y} \equiv \Omega_{Y}(\vec{k}) = \hbar^{-1}Y(\vec{k}) \end{array}\right\} \tag{2.1.5}$$

Osnovni problem koji se javlja pri rešavanju sistema (2.1.4) jesu početni uslovi. Potrebno je da se odaberu tako da bez obzira na to što operatori $B^{+}B$, BB I $B^{+}B^{+}$ zavise od vremena, hamiltonijan ostane nezavisan od vremena. Na taj su način održane eksitonske energije $E(\vec{k})$ koje su date formulom (1.3.6) i koje su eksperimentom proverene. U skladu sa ovim zahtevom uzimaju se sledeći početni uslovi

$$\left.\begin{aligned}
&\hat{R}(\vec{k},0) = B^+(\vec{k},0)B(\vec{k},0)\\
&\hat{R}'(\vec{k},0) = B(-\vec{k},0)B(\vec{k},0) - B^+(\vec{k},0)B^+(-\vec{k},0)\\
&\hat{R}''(\vec{k},0) = B(-\vec{k},0)B(\vec{k},0) + B^+(\vec{k},0)B^+(-\vec{k},0)\\
&\left[\frac{d\hat{R}'(\vec{k},t)}{dt}\right]_{t=0} = -2i[\Omega_Y(\vec{k}) + 2\Omega_Y(\vec{k})\hat{R}(\vec{k},0) + \Omega_X(\vec{k})\hat{R}''(\vec{k},0)]
\end{aligned}\right\} \quad (2.1.6)$$

Rešavanjem sistema jednačina (2.1.4), sa početnim uslovima (2.1.6), za operatore B^+B, BB i B^+B^+ dobijaju se sledeći izrazi:

$$B^+(\vec{k},t)B(\vec{k},t) = \alpha_1(\vec{k},t) + \alpha_2(\vec{k},t)B^+(\vec{k},0)B(\vec{k},0) + \alpha_3(\vec{k},t)B(-\vec{k},0)B(\vec{k},0) + \\ + \alpha_3^*(\vec{k},t)B^+(\vec{k},0)B^+(-\vec{k},0)$$

$$B(-\vec{k},t)B(\vec{k},t) = \beta_1(\vec{k},t) + \beta_2(\vec{k},t)B^+(\vec{k},0)B(\vec{k},0) + \beta_3(\vec{k},t)B(-\vec{k},0)B(\vec{k},0) + \\ + \beta_4(\vec{k},t)B^+(\vec{k},0)B^+(-\vec{k},0)$$

$$B^+(\vec{k},t)B^+(-\vec{k},t) = \beta_1^*(\vec{k},t) + \beta_2^*(\vec{k},t)B^+(\vec{k},0)B(\vec{k},0) + \beta_3^*(\vec{k},t)B^+(\vec{k},0)B(-\vec{k},0) + \\ + \beta_4^*(\vec{k},t)B(-\vec{k},0)B(\vec{k},0) \quad (2.1.7)$$

gde su funkcije α i β date na sledeći način

$$\left.\begin{aligned}
&\alpha_1(\vec{k},t) = \frac{\Omega_Y^2(\vec{k})}{2\Omega^2(\vec{k})}[1 - \cos 2\Omega(\vec{k})t]\\
&\alpha_2(\vec{k},t) = 1 + \frac{\Omega_Y^2(\vec{k})}{\Omega^2(\vec{k})}[1 - \cos 2\Omega(\vec{k})t]\\
&\alpha_3(\vec{k},t) = \frac{\Omega_Y(\vec{k})\Omega_X(\vec{k})}{2\Omega^2(\vec{k})}[1 - \cos 2\Omega(\vec{k})t] + i\frac{\Omega_Y(\vec{k})}{2\Omega(\vec{k})}\sin 2\Omega(\vec{k})t\\
&\beta_1(\vec{k},t) = -\alpha_3(\vec{k},t) \; ; \quad \beta_2(\vec{k},t) = 2\beta_1(\vec{k},t)\\
&\beta_3(\vec{k},t) = -\frac{\Omega_Y^2(\vec{k})}{2\Omega^2(\vec{k})} + \frac{\Omega^2(\vec{k}) + \Omega_X^2(\vec{k})}{2\Omega^2(\vec{k})}\cos 2\Omega(\vec{k})t - i\frac{\Omega_X(\vec{k})}{\Omega(\vec{k})}\sin 2\Omega(\vec{k})t\\
&\beta_4(\vec{k},t) = \alpha_1(\vec{k},t) \; ; \quad \Omega(\vec{k}) = \hbar^{-1}\sqrt{X^2(\vec{k}) - Y^2(\vec{k})}
\end{aligned}\right\} \quad (2.1.8)$$

Kao što se vidi, operator broja eksitona predstavlja složenu funkciju vremena koja se periodično ponavlja sa periodom $T = \pi/\Omega(\vec{k}) \sim 10^{-15}$ s. Zamenom (2.1.7) u hamiltonijan (2.1.2) dobija se rezultat

$$\hat{H} = \sum_{\vec{k}} \left\{X(\vec{k})B^+(\vec{k},0)B(\vec{k},0) + Y(\vec{k})[B(-\vec{k},0)B(\vec{k},0) + B^+(\vec{k},0)B^+(-\vec{k},0)]\right\} \quad (2.1.9)$$

što znači da iako operator broja čestica varira u vremenu, hamiltonijan ostaje nepromenjen i izražen je preko stacionarnih operatora u trenutku $t = 0$.

2.2. STVARNA ENTROPIJA EKSITONSKOG SISTEMA

Kao što se iz rezultata prethodnog paragrafa vidi, hamiltonijan eksitonskog sistema je invarijantan u vremenu, ali je operator broja eksitona periodična funkcija vremena. Ova činjenica, kao će biti pokazano, dovodi do vremenski zavisne entropije sistema. Da bismo prešli na formalizam kvantne statistike, potrebno je da se izračunaju kvantno-mehaničke srednje vrednosti operatora $\hat{H}$ koji ima oblik

$$\hat{H}=\sum_{\vec{k}}\left\{X(\vec{k})B^{+}(\vec{k},0)B(\vec{k},0)+Y(\vec{k})[B(-\vec{k},0)B(\vec{k},0)+B^{+}(\vec{k},0)B^{+}(-\vec{k},0)]\right\} \qquad (2.2.1)$$

i operatora $\hat{N}$ koji je dat sa

$$\hat{N}(t)=\sum_{\vec{k}}\left\{\alpha_1(\vec{k},t)+\alpha_2(\vec{k},t)B^{+}(\vec{k},0)B(\vec{k},0)+\right.$$
$$\left.+\alpha_3(\vec{k},t)B(-\vec{k},0)B(\vec{k},0)+\alpha_3^{*}(\vec{k},t)B^{+}(\vec{k},0)B^{+}(-\vec{k},0)\right\} \qquad (2.2.2)$$

S tim u vezi postavlja se pitanje izbora korektnog bazisa. Bazis treba da bude takav da kvantno-mehaničke srednje vrednosti operatora $\hat{H}$ budu jednake onima koje su već eksperimentalno proverene, a to znači:

$$\langle\hat{H}\rangle=H_0+\sum_{\vec{k}}E(\vec{k})N(\vec{k},0)\;;\qquad H_0=\sum_{\vec{k}}\frac{E(\vec{k})-X(\vec{k})}{2} \qquad (2.2.3)$$

gde su $N(k,0)$ svojstvene vrednosti operatora $B^{+}(k,0)B(k,0)$. Ako se odabere bazis

$$|\psi\rangle=|\{N(\vec{k},0)\}\{N(-\vec{k},0)\}\rangle\equiv|N(\vec{1},0)\cdots N(\vec{k},0)\cdots N(-\vec{1},0)\cdots N(-\vec{k},0)\cdots\rangle \qquad (2.2.4)$$

tada je

$$\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle=H_0+\sum_{\vec{k}}X(\vec{k})N(\vec{k},0) \qquad (2.2.5)$$

Ovo očigledno daje nepravilne kvantno-mehaničke srednje vrednosti za energiju. Prelazimo, zbog toga, na novi ortonormirani bazis definisan na sledeći način

$$|\chi\rangle=a(\vec{k})|\{N(\vec{k},0)\}\{N(\vec{k},0)\}\rangle+b(\vec{k})\Big[|\{N(\vec{k},0)-1(\vec{k},0)\}\{N(-\vec{k},0)-1(-\vec{k},0)\}\rangle+$$
$$+|\{N(\vec{k},0)+1(\vec{k},0)\}\{N(-\vec{k},0)+1(-\vec{k},0)\}\rangle\Big] \qquad (2.2.6)$$

gde realne i parne funkcije usled ortonormiranosti moraju da zadovolje uslov

$$a^2(\vec{k}) + 2b^2(\vec{k}) = 1 \tag{2.2.7}$$

Funkcije $a(\vec{k})$ i $b(\vec{k})$ se odrede tako da se u bazisu $|\chi\rangle$ dobije korektna kvantno-mehanička srednja vrednost, tj.

$$\langle\chi|\hat{H}|\chi\rangle = H_o + \sum_{\vec{k}} E(\vec{k})N(\vec{k},0) \tag{2.2.8}$$

Odredjene iz prethodnog uslova funkcije a i b imaju sledeći oblik

$$\left.\begin{aligned} a^2(\vec{k}) &= \frac{1}{2}\left\{1 + \sqrt{1 - 2\left[\frac{E(\vec{k}) - X(\vec{k})}{Y(\vec{k})}\right]^2}\right\} \\ b^2(\vec{k}) &= \frac{1}{4}\left\{1 - \sqrt{1 - 2\left[\frac{E(\vec{k}) - X(\vec{k})}{Y(\vec{k})}\right]^2}\right\} \end{aligned}\right\} \tag{2.2.9}$$

Kvantno-mehaničke srednje vrednosti operatora $\hat{N}(t)$ su date sa

$$\langle\chi|\hat{N}(t)|\chi\rangle = \sum_{\vec{k}} \left\{\frac{1}{2} f(\vec{k},t) + [1 + f(\vec{k},t)]N(\vec{k},0)\right\} \tag{2.2.10}$$

gde je funkcija $f(\vec{k},t)$ data izrazom

$$f(\vec{k},t) = \frac{Y^2(\vec{k}) - X(\vec{k})[X(\vec{k}) - E(\vec{k})]}{E^2(\vec{k})}[1 - \cos 2\Omega(\vec{k})t] \tag{2.2.11}$$

i periodična je sa periodom $\pi/\Omega(\vec{k})$. Na osnovu (2.2.10) može da se napiše da su svojstvene vrednosti operatora $B^+(\vec{k},t)B(\vec{k},t)$, koje se označavaju sa $N(\vec{k},t)$, date izrazom

$$N(\vec{k},t) = \frac{1}{2} f(\vec{k},t) + [1 + f(\vec{k},t)]N(\vec{k},0) \tag{2.2.12}$$

Budući da su kvantno-mehaničke srednje vrednosti (2.2.8) i (2.2.12) koje su bitne za izračunavanje entropije sistema poznate, potrebno je da da se ova entropija i odredi. S obzirom da u formalizmu kvantno-statističkog ansambla ostaje otvoreno pitanje veličine hemijskog potencijala za kvazi-čestice, isti formalizam ne bi ovde mogao da se koristi bez uvodjenja nekih dopunskih pretpostavki. Entropija se, zbog toga, odredjuje preko statističke verovatnoće koja predstavlja broj mikrostanja pomoću kojih se dato makroskopsko stanje realizuje. Ako deo faznog prostora sadrži $g(\vec{k})$ elementarnih faznih ćelija i u njemu se nalazi $N(\vec{k},t)$ Boze-čestica tada je broj mikrostanja koji odgovara ovom makrostanju dat sa

$$P(t) = \frac{[g(\vec{k}) - 1 + N(\vec{k},t)]!}{[g(\vec{k}) - 1]!\ N(\vec{k},t)!} \simeq \frac{[g(\vec{k}) + N(\vec{k},t)]^{g(\vec{k})+N(\vec{k},t)}}{g(\vec{k})^{g(\vec{k})}\ N(\vec{k},t)^{N(\vec{k},t)}} \tag{2.2.13}$$

Na osnovu prethodne analize, kao i na osnovu činjenice da se radi o nezavisnim dogadjajima, može da se uvede statistička verovatnoća po jednoj elementarnoj faznoj ćeliji, koja je data kao

$$\pi_{\vec{k}}(t) = [P(t)]^{\frac{1}{g(\vec{k})}} \tag{2.2.14}$$

Ova je definicija jasna, jer ako se veličine $\pi_{\vec{k}}(t)$ izmnože medjusobno $g(\vec{k})$ puta one tačno daju statističku verovatnoću $P(t)$ dela fazne zapremine koji sadrži $g(\vec{k})$ elementarnih faznih ćelija. Entropija se tada definiše kao logaritam proizvoda verovatnoća $\pi_{\vec{k}}(t)$ po svim talasnim vektorima $\vec{k}$

$$\tilde{S}(t) = \ln \prod_{\vec{k}} \pi_{\vec{k}}(t) = \sum_{\vec{k}} g(\vec{k})^{-1} \Big\{ [g(\vec{k}) + N(\vec{k},t)] \ln [g(\vec{k}) + N(\vec{k},t)] - $$
$$- g(\vec{k}) \ln g(\vec{k}) - N(\vec{k},t) \ln N(\vec{k},t) \Big\} \tag{2.2.15}$$

Ako se uvede verovatnoća da se čestica nadje u stanju sa zadatim $\vec{k}$ koja je očigledno

$$\tilde{W}(\vec{k},t) = \frac{N(\vec{k},t)}{g(\vec{k})} \tag{2.2.16}$$

tada izraz za entropiju može da se napiše u obliku

$$\tilde{S}(\vec{t}) = \sum_{\vec{k}} \Big\{ [1 + \tilde{W}(\vec{k},t)] \ln [1 + \tilde{W}(\vec{k},t)] - \tilde{W}(\vec{k},t) \ln \tilde{W}(\vec{k},t) \Big\} \tag{2.2.17}$$

Srednja energija sistema u datom slučaju mora da se održava (uslov kanoničkog ansambla). Ova srednja energija kao matematičko očekivanje može s obzirom na (2.2.8) i (2.2.16) da se napiše kao

$$\tilde{U} = H_0 + \sum_{\vec{k}} E(\vec{k}) \tilde{W}(\vec{k},0) \tag{2.2.18}$$

S obzirom na (2.2.12) i (2.2.16), verovatnoće $\tilde{W}(\vec{k},t)$ i $\tilde{W}(\vec{k},0)$ su povezane relacijom

$$\left.\begin{aligned}\tilde{W}(\vec{k},t) &= \frac{1}{2}\frac{f(\vec{k},t)}{g(\vec{k})} + [1+f(\vec{k},t)]\tilde{W}(\vec{k},0)\\ \tilde{W}(\vec{k},0) &= \frac{\tilde{W}(\vec{k},t)}{1+f(\vec{k},t)} - \frac{1}{2}\frac{f(\vec{k},t)}{g(\vec{k})[1+f(\vec{k},t)]}\end{aligned}\right\} \qquad (2.2.19)$$

Zamenom (2.2.19) u (2.2.18) izraz za srednju energiju postaje

$$\tilde{U} = \sum_{\vec{k}}\left\{\frac{E(\vec{k}) - X(\vec{k})}{2} + \frac{1}{2}\frac{f(\vec{k},t)}{g(\vec{k})[1+f(\vec{k},t)]}\right\} + \sum_{\vec{k}}\frac{E(\vec{k})}{1+f(\vec{k},t)}\tilde{W}(\vec{k},t) \qquad (2.2.20)$$

Najverovatnija raspodela se dobija varijacijom po verovatnoćama $\tilde{W}(\vec{k},t)$ funkcije

$$\Lambda = S - \beta U \; ; \quad \beta = \frac{1}{\Theta} \qquad (2.2.21)$$

i izjednačenjem varijacije sa nulom. Neodredjeni Lagrangeev množitelj β predstavlja recipročnu temperaturu u energetskim jedinicama. Kada se ovo učini, dobija se sledeća raspodela verovatnoća

$$W(\vec{k},t)^{*} = \left\{e^{\frac{E(\vec{k})}{\Theta[1+f(\vec{k},t)]}} - 1\right\}^{-1} \qquad (2.2.22)$$

Ako se (2.2.22) uvrsti u izraz (2.2.17), za entropiju se konačno dobija

$$S(t) = \sum_{\vec{k}}\left\{\frac{\beta E(\vec{k})}{1+f(\vec{k},t)}\left[e^{\frac{\beta E(\vec{k})}{1+f(\vec{k},t)}} - 1\right]^{-1} - \ell n\left[1 - e^{-\frac{\beta E(\vec{k})}{1+f(\vec{k},t)}}\right]\right\} \qquad (2.2.23)$$

Kao što se vidi, entropija eksitonskog sistema zavisi od vremena i to preko periodične funkcije $f(\vec{k},t)$. Kako je $f(\vec{k},t) \ll 1$, može da se uzme da je približno $1/(1+f) \simeq 1-f$, pa izraz za entropiju (2.2.23) postaje tada

$$S(t) = \sum_{\vec{k}}\left\{\frac{E(\vec{k}) - \mu(\vec{k},t)}{\Theta}\left[e^{\frac{E(\vec{k}) - \mu(\vec{k},t)}{\Theta}} - 1\right]^{-1} - \ell n\left[1 - e^{\frac{\mu(\vec{k},t) - E(\vec{k})}{\Theta}}\right]\right\} \qquad (2.2.24)$$

gde je $\mu(\vec{k},t)$ data sa

$$\mu(\vec{k},t) = E(\vec{k})f(\vec{k},t) = \frac{Y^2(\vec{k}) - X(\vec{k})[X(\vec{k}) - E(\vec{k})]}{E(\vec{k})}[1 - \cos 2\Omega(\vec{k})t] \qquad (2.2.25)$$

i formalno igra ulogu nekakvog hemijskog potencijala u velikom kanonskom ansamblu, pri čemu taj hemijski potencijal zavisi od talasnog vektora $\vec{k}$ i vremena.

U ovoj aproksimaciji, tj.

$$W(\vec{k},t) = \left[e^{\frac{E(\vec{k}) - \mu(\vec{k},t)}{\Theta}} - 1 \right]^{-1} \quad (2.2.26)$$

srednja unutrašnja energija sistema zavisi od vremena i ima oblik

$$U(t) = \sum_{\vec{k}} \left\{ \frac{E(\vec{k}) - X(\vec{k})}{2} - \frac{1}{2} \frac{\mu(\vec{k},t)}{g(\vec{k})} \right\} + \sum_{\vec{k}} \frac{E(\vec{k}) - \mu(\vec{k},t)}{e^{\frac{E(\vec{k}) - \mu(\vec{k},t)}{\Theta}} - 1} \quad . \quad (2.2.27)$$

Još je potrebno da se napomene da bi se isti rezultati za entropiju i unutrašnju energiju dobili i u slučaju da se veličina Λ normira po verovatnoćama $\tilde{W}(\vec{k},0)$. Moguće je, na kraju ovog izlaganja, da se konstatuje da, pri korektnom izračunavanju neodržanja broja eksitona, sistem ima vremenski zavisnu entropiju i vremenski zavisnu unutrašnju energiju. Ovo može da posluži kao osnova za objašnjenje samoorganizacije u bio-materiji, jer kad se pod dejstvom svetlosnih kvanata u smeši biološki nužnih materijala stvori eksitonski podsistem, on prema dobijenim reziltatima deluje kao periodički odašiljač entropije, odnosno informacije i može da dâ impuls za autokatalizu. U ovom smislu bi se dobilo mikro-teorijsko objašnjenje za fundamentalnu ulogu eksitona u biološkim procesima, koju je u svojim radovima predvidjao Albert Szent-Györgyi.

2.3. EKSITONSKI MODEL SAMOORGANIZACIJE

U radovima Eigena, Prigožina i Glansdorfa postavljen je kriterijum koji uslovljava početak autokatalize ili samoorganizacije. Ne upuštajući sa u detalje može se reći da kriterijum za početak autokatalize može da se formuliše ovako: autokataliza može da nastane samo tada ako generalisani fluksevi entropije imaju periodičnu ili kvaziperiodičnu zavisnost od vremena i ako pri tome, bar u izvesnim vremenskim intervalima, imaju suprotan znak od generalisanih sila. Generalisane sile i generalisani fluksevi entropije se pojavljuju u izrazu za izvod entropije po vremenu, koji može da se napiše kao

$$\sigma(t) = \frac{\partial S(t)}{\partial t} = \sum_{\vec{k}} p(\vec{k},t)\, j(\vec{k},t) \qquad (2.3.1)$$

U izrazu (2.3.1) veličine $p(\vec{k},t)$ predstavljaju generalisane sile, dok su veličine $j(\vec{k},t)$ generalisani fluksevi entropije. S obzirom na rezultate prethodnog paragrafa, u kojem je dat izraz (2.2.24) za entropiju, moguće je da se definišu generalisane sile eksitonskog sistema. One očigledno mogu da budu samo pritisci. Kao što je poznato, pritisak predstavlja proizvod temperature u energetskim jedinicama i izvoda entropije po zapremini

$$\overline{P}(t) = \Theta \frac{\partial S(t)}{\partial V} \qquad (2.3.2)$$

Ako se izraz (2.2.24) diferencira po zapremini i ako se izdvoji sabirak dobijene sume koji odgovara datom $\vec{k}$, dobija se generalisana sila $p(\vec{k},t)$. Izraz za ovu silu dobijen na opisani način glasi

$$p(\vec{k},t) = -\frac{E(\vec{k}) - \mu(\vec{k},t)}{4\Theta\, sh^2 \dfrac{E(\vec{k}) - \mu(\vec{k},t)}{2\Theta}} \frac{\partial}{\partial V}[E(\vec{k}) - \mu(\vec{k},t)] \qquad (2.3.3)$$

S druge strane, ako se izraz (2.2.24) diferencira po vremenu dobija se

$$\sigma(t) = \frac{\partial S(t)}{\partial t} = \sum_{\vec{k}} \frac{E(\vec{k}) - \mu(\vec{k},t)}{4\Theta\, sh^2 \dfrac{E(\vec{k}) - \mu(\vec{k},t)}{2\Theta}} \frac{\partial \mu(\vec{k},t)}{\partial t} \qquad (2.3.4)$$

Poredjenjem izraza (2.3.1), (2.3.3) i (2.3.4) dolazi se do zaključka da su generalisani fluksevi entropije dati sledećom relacijom

$$j(\vec{k},t) = -\frac{\dfrac{\partial\mu(\vec{k},t)}{\partial t}}{\dfrac{\partial}{\partial V}[E(\vec{k}) - \mu(\vec{k},t)]} \qquad (2.3.5)$$

Postavlja se pitanje izračunavanja veličine $\frac{\partial}{\partial V}[E(\vec{k}) - \mu(\vec{k},t)]$. Na osnovu formule iz monografije "Neravnotežna statistička termodinamika" od D.N. Zuborjeva, izvod po zapremini je dat sledećom relacijom

$$\frac{\partial}{\partial V}[E(\vec{k}) - \mu(\vec{k},t)] = \frac{1}{3V}\lim_{\lambda\to 1}\frac{\partial}{\partial\lambda}\left[E\left(\frac{\vec{k}}{\lambda}\right) - \mu\left(\frac{\vec{k}}{\lambda},t\right)\right] \qquad (2.3.6)$$

Ukoliko se izračunavanje ograniči na oblast malih talasnih vektora, tada je

$$\left.\begin{aligned}
&E(\vec{k}) - \mu(\vec{k},t) = E_0 + Ma^2k^2 - (\mu_0 - \nu_0 a^2k^2)\left[1 - \cos 2t\left(\frac{E_0}{\hbar} + \frac{Ma^2k^2}{\hbar}\right)\right]\\
&E_0 = \Delta - 6|Z_0| - \frac{18Y_0^2}{\Delta}\,; \qquad M = |Z_0| + \frac{6Y_0^2}{\Delta}\\
&\mu_0 = \frac{18Y_0^2}{\Delta}\,; \qquad \nu_0 = \frac{6Y_0^2}{\Delta}
\end{aligned}\right\} \qquad (2.3.7)$$

gde je a konstanta kristalne rešetke, a Z_0 i Y_0 predstavljaju matrične elemente dipol-dipolne interakcije za najbliže susede.

S obzirom na (2.3.6) i (2.3.7) konačno se dobija

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial V}[E(\vec{k}) - \mu(\vec{k},t)] = -\frac{2}{3V}\Bigg\{&Ma^2k^2 + \nu_0 a^2k^2\left[1 - \cos 2t\left(\frac{E_0}{\hbar} + \frac{Ma^2k^2}{\hbar}\right)\right] -\\
&- 2t\,\frac{Ma^2k^2}{\hbar^2}(\mu_0 - \nu_0 a^2k^2)\sin 2t\left(\frac{E_0}{\hbar} + \frac{Ma^2k^2}{\hbar}\right)\Bigg\}
\end{aligned} \qquad (2.3.8)$$

U istoj ovoj aproksimaciji diferenciranje $\mu(\vec{k},t)$ po vremenu daje sledeći rezultat

$$\frac{\partial\mu(\vec{k},t)}{\partial t} = 2\left(\frac{E_0}{\hbar} + \frac{Ma^2k^2}{\hbar}\right)(\mu_0 - \nu_0 a^2k^2)\sin 2t\left(\frac{E_0}{\hbar} + \frac{Ma^2k^2}{\hbar}\right) \qquad (2.3.9)$$

Dva poslednja izraza omogućuju da se generalisane sile (2.3.3) i generalisani fluksevi (2.3.4) izračunaju eksplicitno. Takodje nije teško da se utvrdi da postoje neki vremenski intervali u kojima p i j imaju suprotne znake, pa prema tome, zadovoljavaju kriterijum autokatalize. Rečeno je već ranije da eksitonski sistem koji pod dejstvom svetlosti može da nastane u smeši organskih supstanci može da posluži kao periodični primopredajnik informacija i da na takav način dovede do samoorganizacije sistema supstanci.

Ovde ćemo pokušati da obrazujemo model za smešu supstanci koji je zasnovan na dobijenim rezultatima za eksitone. Model ćemo da formiramo na bazi hamiltonijana eksitonskog sistema, koji odgovara multinivoskoj šemi molekularnih pobudjenja. Ako se pretpostavi da svetlosni kvanti mogu da pobude molekul u stanja 1,2,3, ... , N , tada hamiltonijan eksitonskog sistema ima oblik

$$\hat{H} = \sum_{\alpha\beta} \left\{ X_{\alpha\beta}(\vec{k}) B_\alpha^+ B_\alpha(\vec{k}) + Y_{\alpha\beta}(\vec{k}) [B_\beta(-\vec{k}) B_\alpha(\vec{k}) + B_\alpha^+(\vec{k}) B_\beta^+(-\vec{k})] \right\} \qquad (2.3.10)$$

$$\alpha, \beta \in (1,2,\ldots,N)$$

Ukoliko se u ovom hamiltonijanu zanemare mešoviti članovi, tj. članovi gde je $\beta \neq \alpha$, dolazi se na model smeše nezavisnih eksitonskih gasova čiji je hamiltonijan

$$\hat{H} = \sum_{\alpha=1}^{N} \left\{ X_{\alpha\alpha}(\vec{k}) B_\alpha^+(\vec{k}) B_\alpha(\vec{k}) + Y_{\alpha\alpha}(\vec{k}) [B_\alpha(-\vec{k}) B_\alpha(\vec{k}) + B_\alpha^+(\vec{k}) B_\alpha^+(-\vec{k})] \right\} \qquad (2.3.11)$$

S obzirom na rezultate prethodnog paragrafa, svakom fiksiranom α odgovara entropija $S_\alpha(t)$ koja ima istu strukturu kao u formuli (2.2.24) i može da dovede do autokatalize. Na osnovu ovoga za smešu biološki nužnih supstanci čije ćemo komponente označiti sa A,B,C, ... , možemo da formulišemo model koji bismo nazvali modelom smeše nezavisnih eksitonskih gasova. Osnovna postavka modela je hamiltonijan oblika

$$\hat{h} = \sum_{\xi} \left\{ X_\xi(\vec{k}) C_\xi^+(\vec{k}) C_\xi(\vec{k}) + Y_\xi(\vec{k}) [C_\xi(-\vec{k}) C_\xi(\vec{k}) + C_\xi^+(\vec{k}) C_\xi^+(-\vec{k})] \right\} \qquad (2.3.12)$$

Ovde ξ po komponentama smeše supstance uzima vrednosti A,B,C, ... , a operatori $C_\xi^+(\vec{k})$ i $C_\xi(\vec{k})$ kreiraju i anihiliraju molekule supstance označene indeksom ξ. Funkcije $X_\xi(\vec{k})$ i $Y_\xi(\vec{k})$ mogu da se uzmu iz eksperimenta, ali je najprostija aproksimacija koja gotovo uvek može da se koristi takva da je

$$\sqrt{X_\xi^2(\vec{k}) - Y_\xi^2(\vec{k})} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_\xi} \qquad (2.3.13)$$

gde m_ξ predstavlja masu molekula od kojih je sastavljena supstanca numerisana sa ξ. Ovo je mikro-teorijski model koji može da objasni nastanak autokatalize u smeši biološki nužnih organskih supstanci. Potrebno je da se napomene da je Prigožin, radi objašnjenja procesa autokatalize razvio fenomenološku teoriju koju je nazvao "Nelinearna termodinamika". Model koji je ovde predložen zasnovan je na analogiji izmedju smeša supstanci i smeša "eksitonskih gasova", pri čemu je za smešu eksitonskih gasova data stroga mikroteorija.

ZAKLJUČAK

Rezultati ovoga rada mogu da se rezimiraju na sledeći način:

a) Pokazano je da neodržanje broja eksitona dovodi do vremanski zavisne entropije sistema.

b) Nadjen je izraz za entropiju i ispostavilo se da je ona periodična funkcija vremena.

c) Nadjeni su izrazi za generalisane sile i generalisane flukseve entropije i pokazano je da su generalisani fluksevi periodične funkcije vremena i da u izvesnim periodima vremena sile i fluksevi imaju suprotne znake.

d) Na osnovu dobijenih rezultata može da se izvede hipoteza o tome da eksitoni u smeši organskih supstanci mogu da deluju kao primopredajnik informacije i da na taj način izazovu autokatalizu (samoorganizaciju) u hemijskim procesima koji se odigravaju u smeši supstanci. Ovo bi predstavljalo jedno od mogućih objašnjenja značajne uloge eksitona u bioizici na kojoj radi Albert Szent-Györgyi.

e) Dobijeni rezultati daju mogućnost da se za smešu organskih supstanci formuliše model smeše nezavisnih eksitonskih gasova. U okviru ovog modela svaka komponenta smeše ima oscilatornu entropiju i zbog toga je zadovoljen Prigožinov kriterijum za nastanak samoorganizacije. Potrebno je da se naglasi da se u ovom slučaju ne pretpostavlja prisustvo eksitona u smeši, već se samo formuliše hamiltonijan komponenata smeše u onoj analitičkoj ormi koju ima smeša nezavisnih eksitonskih gasova.

Potrebno je, na kraju, da se istakne da, osim eksitona i drugi fizički sistemi ne održavaju broj pobudjenja, pa bi i njihovom analizom mogli da se dobiju slični modeli koji bi možda bili relaniji nego predloženi eksitonski model. Dalje usavršavanje izložene teorije moglo bi da se ostvari analizom eksitonskog sistema u čijem hamiltonijanu ne bi bili zanemareni članovi koji karakterišu interakcije izmedju različitih tipova eksitona. Ovakav bi model svakako bio realniji od predloženog, jer je očigledno da i komponente u smeši organskih supstanci medjusobno interaguju.

L I T E R A T U R A

1. В.М. Агранович: "Теория экситонов", НАУКА, МОСКВА, 1968.

2. В.М. Агранович, ЖЭТФ 37, 430 (1959.).

3. А. Сент-Диердьи: "Биоэнергетика", МОСКВА, 1961.

4. М. Эйген, УФН, 109(3), 545 (1973.).

5. И. Пригожин, Ж. Николис, УФН, 109(3), 517 (1973.).

6. Б.С. Тошић: "Статистична физика", Нови Сад, 1978.