

UNIVERSITET U NOVOM SADU

PRIRODNO-MATEMATICKI FAKULTET

Природно-математички факултет

Радна заједница једничних послова

А

Примљено:			21. XII. 1979
Орг. јединица:	Број:	Средњост	
03	10/112	-	-

VUKOMAN R. MAKSIMOVIC

-DIPLOMSKI RAD-

NESTACIONARNOŠT I OPTIČKIH SISTEMA  
MAJUSLOVljENE NEODRŽANjem EKSTITON  
NA.

DECEMBAR 1979. god. u Novom Sadu

2. v. 1

NAJISKRENIJE SE ZAHVALJUJEM PROFESORU DR.BRATISLAVU S.  
TOŠIĆU NA SVESRDNOJ POMOĆI KOJU MI JE PRUŽIO PRI IZRADI  
OVOG DIPLOMSKOG RADA.

## S A D R Ž A J

	strana
U V O D . . . . .	1
I- GLAVA	
Uopšte o eksitonima	
1. Metod druge kvantizacije Bogoljubova i opšte eksitonski hamiltonijan . . . . .	1
2. Osobine eksitona u šemi sa dva nivoa. . . . .	11
3. P o l a r i t o n i . . . . .	16
II- GLAVA	
Nestacionarni procesi u eksitonskom sistemu	
1. Jednačina kretanja za operator broja eksitona. . . . .	23
2. Rešenja jednačina kretanja. . . . .	26
3. Apsorpcija energije i procesi stvaranja i uništavanja eksitonskih parova. . . . .	28
Z a k l j u č a k . . . . .	33
L i t e r a t u r a . . . . .	34

## U V O D

Cilj ovog rada je analiza unutrašnjih nestacionarnosti u sistemu eksitona. Ove nestacionarnosti prouzrokovane su činjenicom da se broj eksitona u sistemu ne održava i to zahvaljujući specifičnoj unutrašnjoj dinamici sistema. Otuda su ove nestacionarnosti nazvane unutrašnjim nestacionarnostima za razliku od spoljašnjih nestacionarnosti koje su prouzrokovane nekim spoljašnjim vremenski zavisnim poljem u kome se nalazi sistem.

Činjenica da se broj eksitona ne održava i da to prouzrokuje specifičnu vremensku zavisnost operatora broja eksitona do sada u literaturi nije uzimana u obzir, niti je vremenska zavisnost broja eksitona pronadjena.

Pošto se smatra da eksitonski mehanizam igra bitnu ulogu u biološkim procesima, a ovi su uglavnom nestacionarni, mišljenja sam da analiza unutrašnjih nestacionarnosti koja će ovde biti izvršena može da doprinese rasvetljavanju nekih tajni biomaterije.

## I- G L A V A

=====

### UOPŠTE O EKSITONIMA

#### 1. Metod druge kvantizacije Bogoljubova i uopšte eksitonski hamiltonijan

Od svih sistema sastavljenih od više čestica, odnosno sistema sastavljenih od više tela, najsredjeniji su kristali jer su oni sastavljeni od geometrijskih konfiguracija atoma koje se u prostoru pravilno i periodično ponavljaju. Radi se o pravilnim geometrijskim oblicima koji omogućavaju prikazivanje i izračunavanje za takve sisteme kako u klasičnoj tako i u kvantnoj fizici.

Prije svega, sama primena kvantne teorije prepostavlja korpuskularno-talasna svojstva svih čestica, a to znači i svih polja koja postoje u kristalu.

Fizička polja u kristalu imaju svoje kvante analogno elektromagnetskom polju koje ima fotone kao svoje kvante. Kako je tih polja i njihovih kvanata više vrsta navešću najglavnije.

Na prvom mestu uočava se da kristali, odnosno kristalne rešetke imaju polje i kvante koji su povezani sa elastičnim eksitovanjima. Poznato je da akustični talasi predstavljaju elastične talase pa otuda odgovarajuće njihovo fizičko polje. Kvanti polja elastičnih ili akustičnih talasa u kristalu nazivaju se fononi. U teoriji fonona ne ulazi se u osobine individualne čestice i ono se u teoriji trećiira kao materijalna tačka. Od karakteristika čestica u račun ulazi jedino njena masa. Naziv fononi potiče od izraza za zvuk.

Polje elektronskih spinova koji su međusobno povezani silama razmene, takodje ima svoje kvante, koji se nazivaju magnoni.

Za pobudjivanje spinskih ekscitacija potrebne su energije približno iste kao i za pobudjivanje mehaničkih ekscitacija pa su glavni "ekscitatori" za fonone i magnone toplotni kvanti.



Elektronski gas u metalima ima svoje ekscitacije elektrostaticke prirode. Kvanti takvog polja nazivaju se **p l a z m o n i**. Te ekscitacije povezane su sa velikim brojem elektrona, jer su po svojoj prirodi masovne. Polje dielektrične polarizacije danas se proučava tako kao da ima neke neutralne kvazičestice, koje se nazivaju **e k s i t o n i**.

Polje polarizacije takođe se smatra kao da ima nanelektrisane kvazičestice, koje se nazivaju **p o l a r o n i**. Tako se polaron može smatrati kao kvazičestica sastavljena od elektrona i od fononskog polja.

Najefikasniji metod savremenog proučavanja tih polja u kristalima i tih "čestica" odnosno kvanata jeste metod drugog kvantovanja, odnosno kvantovanje polja u kristalu. Ta polja su korpuskularno talasne prirode, ali se kao što je i ranije detaljno izloženo i ona efikasno kvantuju. U kristalu koji predstavlja kolektiv čestica (atoma ili molekula) koji ima određenu geometrijsku strukturu i u kome čestice međusobno interaguju može da nastupi kao što smo već rekli više vrsta pobudjenja. Obično se pobudjuje jedna čestica (ili manji broj u odnosu na ukupan broj čestica) i tada se zbog sila kojima čestice međusobno deluju pobudjenje prenosi i na sve ostale čestice u kristalu. Pobudjenje kristala nosi u sebi žig celog kolektiva i to u prvom redu njegove unutrašnje dinamike i njegovih geometrijskih svojstava. Pobudjivanje unutrašnjih molekulskih oscilatornih nivoa zahteva veće energije i to se obično postiže infracrvenim zracima ili vidljivom svetlošću. Kvantirane oscilacije ovog tipa nazivaju se vibronima, a ponekad eksitonima. Najveće energije zahtevaju pobudjenja elektrona u atomima ili molekulama. Pobudjenje se vrši vidljivom svetlošću. Elektronsko pobudjenje jednog molekula ili atoma prenosi se na ostale čestice kristala i tako nastaju kolektivna pobudjenja elektronskog podsistema koja se nazivaju eksitonima ili češće optičkim pobudjenim sistemima. Eksitone možemo podeliti u dve grupe:

Jedna grupa eksitona su oni koji prilikom pada svetlosnog snopa na kristal (pobudjenje molekula u kristalu) nastaju, a objasnili su ih Frenkel i Pjersal.

Druga grupa su eksitonii koji nastaju u poluprovodnicima, a nazivaju se Wanier-Mottovim eksitonima. Eksiton Wanier-Motta predstavlja par elektron-šupljina, pri čemu se elektron nalazi u provodnoj zoni a šupljina u popunjenoj zoni. Elektron i šupljina se ne kreću nezavisno jer su kao pozitivno i negativno nanelektrisane povezani Kulonovom silom. Dok je Kulonova sila dovoljno jaka da ih drži vezane, u poluprovodniku ne teče struja, jer se par elektron-šupljina ponaša kao neutralna čestica. Ovaj električno neutralni kompleks kreće se kroz poluprovodnike kao talas i kao (kvazičestica) koja se naziva eksiton Wanier-Motta. Ukoliko Kulonova sila nije dovoljno jaka par elektron-šupljina se raspada i kroz poluprovodnik može da teče struja u provodnoj zoni, struja elektrona, a u popunjenoj struji "šupljina". Pobudjeni elektron u poluprovodnicima neostaje u svom atomu u kome ostaje šupljina pa je razmak izmedju elektrona i šupljina relativno velik, nekoliko mikrona, zbog toga se ovi eksitonii još nazivaju eksitonima velikog radijusa. U molekularnim kristalima (antracen, naftalin, naftacen, benzol i plemeniti gasovi u čvrstom stanju, pod dejstvom svetlosnog snopa (optičkim pobudjivanjem) elektron se pobudjuje u više energetsko stanje, a na njegovom mestu ostaje šupljina. Karakteristično je medjutim, da ovde par elektron-šupljina ostaje u samom molekulu i na ostale molekule prenosi se samo akt ovakvog pobudjivanja tj. u njima dolazi do stvaranja parova elektron-šupljina a pobudjenje se prenosi na ostale molekule zbog promene matričnih elemenata interakcije. Ovaj talas pobudjenja kvazičestica malog radijusa reda veličine nekoliko angstrema jesu Frenkelovi eksitonii. Shvatajući eksitone kao čestice sfernog oblika, bitna razlika izmedju ove dve vrste eksitona (Frenkelovih i Wanier-Mottovih) u veličini njihovih radijusa. Radijus eksitona Wanijer-Motta iznosi nekoliko mikrona, a radijus Frenkelovih eksitona nekoliko angstrema. Energija pobudjenja Frenkelovih eksitona i eksitona Wanijer-Motta je reda veličine 1eV što znači da se energetski vrlo malo razlikuju.

F r e n k e l o v i e k s i t o n i kao što je već istaknuto javljaju se u molekulskim kristalima čiji su atomi, odnosno molekuli vezani Van der Valsovim silama. Molekuli kristala antracena, naftalina su permanentni dipoli, a

plemenitih gasova u (čvrstom stanju) su trenutni dipoli. Izmedju molekula postoji potencijal dipol-dipolne interakcije koja je data u obliku:

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

(I.1.1)

gde je:  $e$  - elektronsko nanelektrisanje,

$\vec{l}_{\vec{n}}$ ;  $\vec{l}_{\vec{m}}$  - su vektori dipola molekula u čvorovima rešetke  $\vec{n}$  i  $\vec{m}$

Vidi se da dipol-dipolna interakcija opada sa trećim stepenom rastojanja. Ova interakcija ima dva različita dela.

Prvi deo koji se naziva analitički i drugi deo koji se naziva neanalitički deo dipol-dipolne interakcije. Prilikom prostiranja eksitona kroz kristal kao anizotropnu sredinu svaki pravac prostiranja eksitona kroz kristal ima različiti zakon disperzije.

Svetlost koja pada na kristal indukuje eksiton u molekulu, može proizvesti promenu stanja elektrona i promenu stanja unutrašnjih molekulskih vibracija (ove druge promene zovu se vibroni) a redje eksitoni Frenkela. U daljem tekstu pod pojmom eksitona podrazumevaće se samo Frenkelovi eksitoni, nastali usled promene stanja elektrona u molekulima. U ovom slučaju hamiltonijan molekulskih kristala može se razmatrati kao hamiltonijan sa dvočestičnom fermionskom interakcijom kada u reprezentaciji druge kvantizacije možemo napisati u obliku:

$$H = \sum_{\vec{n}} H_{\vec{n}} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}\vec{m}} V_{\vec{n}\vec{m}} \quad (I.1.2)$$

gde je  $H_{\vec{n}}$  hamiltonijan individualnog molekula. Ako u hamiltonijanu (I.1.2.) predjemo na reprezentaciju druge kvantizacije uvodeći Fermi operatori  $a_{\vec{n}f}^{\dagger}$  i  $a_{\vec{n}f}^{\dagger}$

koji anihiliraju odnosno kreiraju elektron na čvoru  $\vec{n}$  u kvantnom stanju  $f$ , onda se hamiltonijan može napisati u obliku:

$$H = \sum_{\vec{n}} H_{\vec{n}} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\vec{n}\vec{m} \\ f_1, f_2, f_3, f_4}} V_{\vec{n}\vec{m}} (f_1 f_2 f_3 f_4) a_{\vec{n}f_1}^{\dagger} a_{\vec{m}f_2}^{\dagger} a_{\vec{n}f_3} a_{\vec{m}f_4} \quad (I.1.3)$$

gde je

$$H_{\vec{n}} \gamma_{\vec{n}}^{\dagger} (\vec{l}_{\vec{n}}) = E_f \gamma_{\vec{n}}^{\dagger} (\vec{l}_{\vec{n}})$$

$$\sum_{\vec{n}} H_{\vec{n}} = \sum_{\vec{n}f} E_f a_{\vec{n}f}^{\dagger} a_{\vec{n}f}$$

$$V_{\vec{n}\vec{m}} (f_1 f_2 f_3 f_4) = \int d^3 \vec{r}_{\vec{n}} d^3 \vec{r}_{\vec{m}} \gamma_{\vec{n}}^{f_1} (\vec{l}_{\vec{n}}) \gamma_{\vec{m}}^{f_2} (\vec{l}_{\vec{m}}) V_{\vec{n}\vec{m}} (\vec{l}_{\vec{n}} \vec{l}_{\vec{m}}) \quad (I.1.4)$$

$$- \gamma_{\vec{n}}^{f_3} (\vec{l}_{\vec{n}}) \gamma_{\vec{m}}^{f_4} (\vec{l}_{\vec{m}})$$

Veličine  $E_f$  - su energije elektrona u kvantnim stanjima f, funkcije  $\Psi_{\vec{n}}$  su svojstvene funkcije hamiltonijana izolovanog molekula. Bitno je istaći [1] da prelaz od (I.1.2) na (I.1.3) važi za slučaj pobudjivanja samo jednog elektrona u molekulu. Otuda možemo pisati

$$\sum_{f=0}^E \alpha_{\vec{n}f}^{\dagger} \alpha_{\vec{n}f} = 1 \quad (I.1.5)$$

Simbol  $\Psi_0$  označava osnovno stanje molekula a simbol  $E$  najviše energetsko stanje koje elektron može da postigne prilikom pobudjivanja svetlošću. Ulov (I.1.5) izdvaja ~~zauzeta~~ iz celokupnog prostora elektronskih stanja aktuelni podprostor

$$S_{\vec{n}} = \{ |1, 0, 0, \dots, 0_E\rangle; |0, 1, 0, \dots, 0_E\rangle; \dots; |0, 0, 0, \dots, 1_E\rangle \} \quad (I.1.6)$$

Celokupni kristalni prostor je direktni produkt prostora  $S_{\vec{n}}$  po svim čvorovima rešetke, i hamiltonijan (I.1.3) deluje samo u ovom prostoru. Fermi operatori  $\alpha_{\vec{n}f}^{\dagger}$  i  $\alpha_{\vec{n}f}$  zadovoljavaju uobičajene fermionske komutacione relacije

$$\{\alpha_{\vec{n}f}, \alpha_{\vec{n}'f'}^{\dagger}\} = \delta_{\vec{n}\vec{n}'} \delta_{ff'} \quad \{\alpha_{\vec{n}f}, \alpha_{\vec{n}'f'}^{\dagger}\} = \{\alpha_{\vec{n}f}, \alpha_{\vec{n}'f'}\} = 0 \quad (I.1.7)$$

i pretpostavlja se da se talasne funkcije izolovanih molekula (defakto talasne funkcije elektrona u različitim molekulama) toliko slabo prekrivaju da se efekat prekrivanja u daljem računu zanemaruje. Činjenica da hamiltonijan (I.1.3) deluje u prostoru konstruisanom od podprostora  $S_{\vec{n}}$  može da se iskoristi da od hamiltonijana sistema jako interagujućih elektrona (II.4) predjemo na hamiltonijan slabo neidealnog gasa kvazičestice. Ako uvedemo operatore:

$$\hat{P}_{\vec{n}f} = \alpha_{\vec{n}0}^{\dagger} \alpha_{\vec{n}f} \quad \hat{P}_{\vec{n}f}^+ = \alpha_{\vec{n}f}^{\dagger} \alpha_{\vec{n}0} \quad \text{za } f \neq 0 \quad (I.1.8)$$

gde je fizički smisao očigledan (operator  $\hat{P}_{\vec{n}f}$  kreira pobudjenje tipa f sa energijom  $E_f - E_0$  na molekulu u čvoru  $\vec{n}$ ) hamiltonijan (I.1.3) može se napisati u obliku hamiltonijana slabo neidealnog gasa po operatoru  $\hat{P}$ .

Pre nego što predjemo na proceduru prevodjenja čestičnog na kvazičestični hamiltonijan razmotrićemo komutacione relacije (kinematiku) operatora  $\vec{P}_f \vec{P}^+$  koje ćemo u daljem tekstu nazivati kvazi-Pauli operatorima.

Formiraćemo prvo proizvod

$$\begin{aligned} \vec{P}_{nf}^+ \vec{P}_{nf'}^+ &= \vec{a}_{nf}^+ \vec{a}_{no}^+ \vec{a}_{no}^+ \vec{a}_{nf'}^+ = \vec{a}_{nf}^+ (1 - \vec{a}_{no}^+ \vec{a}_{no}^-) \vec{a}_{nf'}^+ = \\ &= \vec{a}_{nf}^+ \vec{a}_{nf'}^+ - \vec{a}_{nf}^+ \vec{a}_{no}^+ \vec{a}_{no}^- \vec{a}_{nf'}^+ = \vec{a}_{nf}^+ \vec{a}_{nf'}^+ \quad (\text{I.1.9}) \end{aligned}$$

Poslednji stav u formi (I.1.9) sledi na osnovu očigledne činjenice da je proizvod  $\vec{a}_{nf}^+ \vec{a}_{no}^+ \vec{a}_{no}^- \vec{a}_{nf'}^+ = 0$  u podprostoru  $S_n^+$ . Sledeći proizvod koji je bitan za formiranje komutacionih relacija je

$$\begin{aligned} \vec{P}_{nf}^+ \vec{P}_{nf'}^+ &= \vec{a}_{no}^+ \vec{a}_{nf}^+ \vec{a}_{nf'}^+, \vec{a}_{no}^- = \vec{a}_{no}^+ (1 - \sum_{f''=1}^E \vec{a}_{nf''}^+ \vec{a}_{nf''}^-) \vec{a}_{no}^- = \\ &= \vec{a}_{no}^+ \vec{a}_{nf}^+ - \vec{a}_{no}^+ \vec{a}_{nf}^+ \vec{a}_{nf'}^+, \vec{a}_{no}^- = 1 - \sum_{f''=1}^E \vec{a}_{nf''}^+ \vec{a}_{nf''}^- = \vec{a}_{no}^+ \vec{a}_{no}^- \\ &= 1 - \sum_{f''=1}^E \vec{P}_{nf''}^+ \vec{P}_{nf''}^- \quad (\text{I.1.10}) \end{aligned}$$

Ako je  $f' \neq f$  i oba različiti od nule, onda imamo

$$\vec{P}_{nf}^+ \vec{P}_{nf'}^+ = \vec{a}_{no}^+ \vec{a}_{nf}^+ \vec{a}_{nf'}^+, \vec{a}_{no}^- = - \vec{a}_{no}^+ \vec{a}_{nf'}^+ \vec{a}_{nf}^+, \vec{a}_{no}^- = 0$$

(I.1.9) i (I.1.11) (I.1.11)

Ove Relacije mogu se sažeto upisati kao:

$$[\vec{P}_{nf}^+, \vec{P}_{nf'}^+] = [(1 - \sum_{f''=1}^E \vec{P}_{nf''}^+ \vec{P}_{nf''}^-) \delta_{ff'} - \vec{P}_{nf}^+, \vec{P}_{nf'}^+] \delta_{nn'}$$

Potražićemo vrednost proizvoda:

$$\vec{P}_{nf}^+ \vec{P}_{nf'}^+ = \vec{a}_{no}^+ \vec{a}_{nf}^+ \vec{a}_{no}^- \vec{a}_{nf'}^+ = - \underbrace{\vec{a}_{no}^+ \vec{a}_{no}^-}_{0}, \vec{a}_{nf}^+ \vec{a}_{nf'}^+ = 0$$

Na osnovu poslednje formule automatski sledi da je adjugovani proizvod

$$\vec{P}_{nf}^+ \vec{P}_{nf'}^+ = 0$$

Ovim smo iscrpili komutacione relacije za kvazi-Paulijeve operatore koji važe za jedan čvor rešetki. Razmotrićemo šta biva za slučaj različitih čvorova izvešćemo relaciju za komutator  $\vec{P}_{nf}^+ \vec{P}_{nf'}^+ - \vec{P}_{nf'}^+ \vec{P}_{nf}^+$ . Na osnovu komutacionih relacija za Fermi operatore (I.1.6) može se pisati

$$\begin{aligned} \vec{P}_{nf}^+ \vec{P}_{nf'}^+ - \vec{P}_{nf'}^+ \vec{P}_{nf}^+ &= \underbrace{\vec{a}_{no}^+ \vec{a}_{nf}^+ \vec{a}_{nf'}^+ \vec{a}_{no}^-}_{\vec{a}_{nf'}^+ \vec{a}_{no}^+ \vec{a}_{nf}^+} - \vec{a}_{nf'}^+ \vec{a}_{no}^+ \vec{a}_{nf}^+ = \\ &= \vec{a}_{nf'}^+ \vec{a}_{no}^+ \vec{a}_{nf}^+ - \vec{a}_{nf'}^+ \vec{a}_{no}^- \vec{a}_{nf}^+ = 0 \quad (\text{I.1.12}) \end{aligned}$$

Na isti način se može dokazati da su ravni nuli komutatori  $\vec{P}_{\vec{n}f}\vec{P}_{\vec{n}'f'} - \vec{P}_{\vec{n}'f'}\vec{P}_{\vec{n}f}$  i  $\vec{P}_{\vec{n}f}^+\vec{P}_{\vec{n}'f'}^+ - \vec{P}_{\vec{n}'f'}^+\vec{P}_{\vec{n}f}^+$ , tako da konačno dolazimo do sledeće kinematike kvazi-Pauli operatora:

$$[\vec{P}_{\vec{n}f}, \vec{P}_{\vec{n}'f'}] = \left[ \left( 1 - \vec{P}_{\vec{n}f}^+ \vec{P}_{\vec{n}f} - \sum_{f''=1}^E \vec{P}_{\vec{n}f}^+ \vec{P}_{\vec{n}f''} \right) \delta_{ff'} - \vec{P}_{\vec{n}f}^+ \vec{P}_{\vec{n}'f'} \right] \delta_{nn'}$$

$$\begin{aligned} \vec{P}_{\vec{n}f} \vec{P}_{\vec{n}f'} &= \vec{P}_{\vec{n}f}^+ \vec{P}_{\vec{n}'f'} = 0 & ; & \vec{P}_{\vec{n}f}^+ \vec{P}_{\vec{n}'f'}^+ = 0 \quad \forall f \neq f' \\ [\vec{P}_{\vec{n}f}, \vec{P}_{\vec{n}'f'}] &= [\vec{P}_{\vec{n}f}^+, \vec{P}_{\vec{n}'f'}] = 0 & \vec{P}_{\vec{n}f}^+ \vec{P}_{\vec{n}f}^+ = 1 - \sum_{f''=1}^E \vec{P}_{\vec{n}f''}^+ \vec{P}_{\vec{n}f''} \quad (\text{I.1.13}) \\ \vec{P}_{\vec{n}f}^+ \vec{P}_{\vec{n}'f'}^+ &= \vec{P}_{\vec{n}'f'}^+ \vec{P}_{\vec{n}f}^+ \end{aligned}$$

Pošto smo definisali kvazi-Pauli operatore i našli njihove komutacione relacije, koje kao što vidimo nisu ni Boze ni Fermi tipa, možemo preći na reprezentaciju hamiltonijana (I.1.3) preko kvazi-Pauli operatora.

Prvi član u formi (I.1.3) može se transformisati na sledeći način:

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{n}f=0}^E E_f \vec{a}_{\vec{n}f}^+ \vec{a}_{\vec{n}f} &= \sum_{\vec{n}} \left\{ E_0 \vec{a}_{\vec{n}0}^+ \vec{a}_{\vec{n}0} + \sum_{f=1}^E E_f \vec{a}_{\vec{n}f}^+ \vec{a}_{\vec{n}f} \right\} = \\ &= \sum_{\vec{n}f=0}^E \left\{ E_0 \left( 1 - \sum_{f=1}^E \vec{a}_{\vec{n}f}^+ \vec{a}_{\vec{n}f} \right) + \sum_{f=1}^E E_f \vec{a}_{\vec{n}f}^+ \vec{a}_{\vec{n}f} \right\} = \\ &= \sum_{\vec{n}} E_0 + \sum_{\vec{n}} \sum_{f=0}^E (E_f - E_0) \vec{a}_{\vec{n}f}^+ \vec{a}_{\vec{n}f} = N E_0 + \sum_{\vec{n}f=1}^E (E_f - E_0) \vec{a}_{\vec{n}f}^+ \vec{a}_{\vec{n}f} \quad (\text{I.1.14}) \cdot \vec{P}_{\vec{n}f}^+ \end{aligned}$$

U posljednjem stavu N predstavlja broj molekula u kristalu.

Drugi član hamiltonijana u relaciji (I.1.3) može se predstaviti na sledeći način: (po ovaj šemi)

$f_1$	$f_2$	$f_3$	$f_4$	R. e.v.
0	0	0	0	I
$f_1 \neq 0$	0	0	0	II
0	$f_2 \neq 0$	0	0	III
0	0	$f_3 \neq 0$	0	IV
0	0	0	$f_4 \neq 0$	V
$f_1 \neq 0$	$f_2 \neq 0$	0	0	VI
$f_1 \neq 0$	0	$f_3 \neq 0$	0	VII
$f_1 \neq 0$	0	0	$f_4 \neq 0$	VIII
0	$f_2 \neq 0$	$f_3 \neq 0$	0	IX
0	$f_2 \neq 0$	0	$f_4 \neq 0$	X
0	0	$f_3 \neq 0$	0	XI
$f_1 \neq 0$	$f_2 \neq 0$	$f_3 \neq 0$	0	XII
$-f_1 \neq 0$	$f_2 \neq 0$	0	$f_4 \neq 0$	XIII
$f_1 \neq 0$	0	$f_3 \neq 0$	$f_4 \neq 0$	XIV
0	$f_2 \neq 0$	$f_3 \neq 0$	$f_4 \neq 0$	XV
$f_1 \neq 0$	$f_2 \neq 0$	$f_3 \neq 0$	$f_4 \neq 0$	XVI

(I.1.15)

U daljoj analizi nećemo koristiti sve članove šeme (I.1.15) jer ćemo razmatrati kristale koji imaju centar inverzije, pri čemu se taj centar inverzije poklapa sa centrom inverzije svakog od molekula koji ulazi u sastav kristala. Činjenica da sistem ima centar inverzije znači da hamiltonijan sistema mora biti invarijantan u odnosu na zamenu

$$\vec{F}_n \rightarrow -\vec{F}_n \quad (\text{I.1.16})$$

Matrični elementi koji odgovaraju članovima od II-V i od XII-XV šeme (I.1.15) tj.  $V(f_1000)$ ,  $V(0f_200)$ ,  $V(00f_30)$ ,  $V(000f_4)$ ,  $V(f_1f_2f_30)$ ,  $V(f_1f_20f_4)$ ,  $V(0f_2f_3f_4)$  proporcionalni su jednom dipolnom momentu prelaza ( $e\vec{F}_n$ ) ili proizvodu tri dipolna momenta prelaza ( $e\vec{F}_n$ )<sub>of</sub> ( $e\vec{F}_n$ )<sub>of</sub>, ( $e\vec{F}_n$ )<sub>of</sub>', a ovakvi članovi menjaju znak prilikom prelaza (I.1.16). Iz zahteva da hamiltonijan nije promenljiv u odnosu na prelaz (I.1.16) sledi da članovi šeme II-V i XII-XV identički moraju biti jednaki nuli.

Prema tome, za kristale sa centrom inverzije od cele šeme (I.1.14) u hamiltonijanu ostaju članovi I, VI-XI i XVI. Ove delove izrazićemo u kvazi-Paulijanskoj reprezentaciji na sledeći način:

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}\vec{m}} V_{\vec{n}\vec{m}}(0000) \vec{a}_{\vec{n}0}^+ \vec{a}_{\vec{m}0}^+ \vec{a}_{\vec{n}0} \vec{a}_{\vec{m}0} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}\vec{m}} V_{\vec{n}\vec{m}} \vec{a}_{\vec{n}0}^+ \vec{a}_{\vec{m}0} \vec{a}_{\vec{n}0}^+ \vec{a}_{\vec{m}0} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}\vec{m}} V_{\vec{n}\vec{m}}(0000) \left(1 - \sum_{f=1}^E P_{nf}^+ P_{mf}^+\right) \left(1 - \sum_{f'=1}^E P_{nf'}^+ P_{mf'}^+ P_{nf'}\right) = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}\vec{m}} V_{\vec{n}\vec{m}}(0000) - \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}\vec{m}} V_{\vec{n}\vec{m}}(0000) \sum_{f=1}^E P_{nf}^+ P_{nf}^+ P_{mf}^+ P_{mf}^+ - \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}\vec{m}} V_{\vec{n}\vec{m}}(0000) \cdot \sum_{f=1}^E P_{nf}^+ P_{nf}^+ + \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}\vec{m}} V_{\vec{n}\vec{m}}(0000) \sum_{f=1}^E P_{nf}^+ P_{nf}^+ P_{mf}^+ P_{mf}^+ \end{aligned}$$

Pošto matrični elementi  $V_{\vec{n}\vec{m}}$  zavise od razlike  $\vec{n}-\vec{m}$  i simetrični su u odnosu na zamenu  $\vec{n} \leftrightarrow \vec{m}$  i očigledno važi sledeće:

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{n}\vec{m}} V_{\vec{n}\vec{m}}(0000) &= \sum_{\vec{n}\vec{m}} V_{\vec{n}-\vec{m}}(0000) = \sum_{\vec{e}} V_{\vec{e}}(0000) \sum_{\vec{n}\vec{m}} 1 = \\ &= N \sum_{\vec{e}} V_{\vec{e}}(0000) \quad \sum_{\vec{n}\vec{m}} V_{\vec{n}\vec{m}}(0000) \sum_{f=1}^E P_{nf}^+ P_{mf}^+ = \sum_{\vec{n}\vec{m}} V_{\vec{n}\vec{m}}(0000) \\ &\cdot \sum_{f=1}^E P_{nf}^+ P_{mf}^+ = \sum_{\vec{e}} V_{\vec{e}}(0000) \sum_{\vec{n}\vec{m}} \sum_{f=1}^E P_{nf}^+ P_{mf}^+ \quad \text{Ako navedemo} \\ &\text{oznaku } F(f_1 f_2 f_3 f_4) = \sum_{\vec{e}} V_{\vec{e}}(f_1 f_2 f_3 f_4) \quad \text{možemo} \\ &\text{konačno pisati: } I = \frac{1}{2} NF(0000) - \sum_{nf=1}^E F(0000) P_{nf}^+ P_{nf}^+ + \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}\vec{m}, f, f'=1} V_{\vec{n}\vec{m}}(0000). \\ &\cdot P_{nf}^+ P_{nf}^+ P_{mf}^+ P_{mf}^+ \quad (\text{I.1.17}) \end{aligned}$$

Dalje transformacije članova šeme (I.1.15) su sledeće:

$$\begin{aligned}
 \underline{\text{VI}} &= \frac{1}{2} \sum_{\vec{n} \vec{m} \vec{w} f_1 f_2 = 1}^E V_{\vec{n} \vec{m} \vec{w}} (f_1 f_2 00) \vec{a}_{\vec{n} f_1}^+ \vec{a}_{\vec{n} f_2}^+ \vec{a}_{\vec{m} 0}^+ \vec{a}_{\vec{m} 0} = \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{\vec{n} \vec{m} \vec{w} f_1 f_2 = 1}^E V_{\vec{n} \vec{m} \vec{w}} (f_1 f_2 00) \vec{P}_{\vec{n} f_1}^+ \vec{P}_{\vec{n} f_2}^+ \left( 1 - \sum_{f_3=1}^E \vec{P}_{\vec{n} f_3}^+ \vec{P}_{\vec{n} f_3} \right) = \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{\vec{n} \vec{m} \vec{w} f' = 1}^E F(f f' 00) \vec{P}_{\vec{n} f}^+ \vec{P}_{\vec{n} f'}^+ - \frac{1}{2} \sum_{\vec{n} \vec{m} \vec{w} f f'' = 1}^E V_{\vec{n} \vec{m} \vec{w}} (ff' 00) \vec{P}_{\vec{n} f}^+ \vec{P}_{\vec{n} f'}^+ \vec{P}_{\vec{n} f''}^+ \vec{P}_{\vec{n} f''} = \quad (\text{I.1.18})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \underline{\text{XI}} &= \frac{1}{2} \sum_{\vec{n} \vec{m} \vec{w} f_3 f_4 = 1}^E V_{\vec{n} \vec{m} \vec{w}} (00 f_3 f_4) \vec{a}_{\vec{n} 0}^+ \vec{a}_{\vec{n} 0}^+ \vec{a}_{\vec{w} f_3}^+ \vec{a}_{\vec{w} f_4}^+ = \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{\vec{n} \vec{m} \vec{w} f_3 f_4 = 1}^E V_{\vec{n} \vec{m} \vec{w}} (00 f_3 f_4) \vec{P}_{\vec{n} f_3}^+ \vec{P}_{\vec{n} f_4}^+ \left( 1 - \sum_{f_1=1}^E \vec{P}_{\vec{n} f_1}^+ \vec{P}_{\vec{n} f_1} \right) = \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{\vec{n} \vec{m} \vec{w} f' = 1}^E F(00 f') \vec{P}_{\vec{n} f}^+ \vec{P}_{\vec{n} f'}^+ - \frac{1}{2} \sum_{\vec{n} \vec{m} \vec{w} f f'' = 1}^E V_{\vec{n} \vec{m} \vec{w}} (00 f f') \vec{P}_{\vec{n} f}^+ \vec{P}_{\vec{n} f}^+ \vec{P}_{\vec{n} f''}^+ \vec{P}_{\vec{n} f''} = \quad (\text{I.1.19})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \underline{\text{VIII}} &= \frac{1}{2} \sum_{\vec{n} \vec{m} \vec{w} f_1 f_4 = 1}^E V_{\vec{n} \vec{m} \vec{w}} (f_1 00 f_4) \vec{a}_{\vec{n} f_1}^+ \vec{a}_{\vec{n} 0}^+ \vec{a}_{\vec{w} 0}^+ \vec{a}_{\vec{w} f_4}^+ = \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{\vec{n} \vec{m} \vec{w} f' = 1}^E V_{\vec{n} \vec{m} \vec{w}} (+00 f') \vec{P}_{\vec{n} f}^+ \vec{P}_{\vec{n} f'}^+ \quad \vec{n} \rightarrow \vec{w}
 \end{aligned} \quad (\text{I.1.20})$$

$$\begin{aligned}
 \underline{\text{IX}} &= \frac{1}{2} \sum_{\vec{n} \vec{m} \vec{w} f_1 f_3 = 1}^E V_{\vec{n} \vec{m} \vec{w}} (0 f_1 f_3 0) \vec{a}_{\vec{n} 0}^+ \vec{a}_{\vec{n} f_1}^+ \vec{a}_{\vec{w} f_3}^+ \vec{a}_{\vec{w} 0}^+ = \quad \vec{n} \rightarrow \vec{w} \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{\vec{n} \vec{m} \vec{w} f' = 1}^E V_{\vec{n} \vec{m} \vec{w}} (0 f' f 0) \vec{P}_{\vec{n} f}^+ \vec{P}_{\vec{n} f'}^+
 \end{aligned} \quad (\text{I.1.21})$$

$$\begin{aligned}
 \underline{\text{VII}} &= \frac{1}{2} \sum_{\vec{n} \vec{m} \vec{w} f_1 f_3 = 1}^E V_{\vec{n} \vec{m} \vec{w}} (f_1 0 f_3 0) \vec{a}_{\vec{n} f_1}^+ \vec{a}_{\vec{n} 0}^+ \vec{a}_{\vec{w} f_3}^+ \vec{a}_{\vec{w} 0}^+ = \quad (\text{I.1.22})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \underline{\text{X}} &= \frac{1}{2} \sum_{\vec{n} \vec{m} \vec{w} f_1 f_4 = 1}^E V_{\vec{n} \vec{m} \vec{w}} (0 f_2 0 f_4) \vec{a}_{\vec{n} 0}^+ \vec{a}_{\vec{n} f_2}^+ \vec{a}_{\vec{w} 0}^+ \vec{a}_{\vec{w} f_4}^+ = \quad (\text{I.1.22}) \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{\vec{n} \vec{m} \vec{w} f' = 1}^E V_{\vec{n} \vec{m} \vec{w}} (0 f' 0 f) \vec{P}_{\vec{n} f}^+ \vec{P}_{\vec{n} f'}^+
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \underline{\text{XVI}} &= \frac{1}{2} \sum_{\vec{n} \vec{m} \vec{w} f_1 f_2 f_3 f_4 = 1}^E V_{\vec{n} \vec{m} \vec{w}} (f_1 f_2 f_3 f_4) \vec{a}_{\vec{n} f_1}^+ \vec{a}_{\vec{n} f_2}^+ \vec{a}_{\vec{w} f_3}^+ \vec{a}_{\vec{w} f_4}^+ = \quad (\text{I.1.23})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{2} \sum_{\vec{n} \vec{m} \vec{w} f' f'' f''' = 1}^E V_{\vec{n} \vec{m} \vec{w}} (ff' f'' f''') \vec{P}_{\vec{n} f}^+ \vec{P}_{\vec{n} f'}^+ \vec{P}_{\vec{n} f''}^+ \vec{P}_{\vec{n} f'''}^+ \quad (\text{I.1.24})
 \end{aligned}$$

Sumirajući sve dobijene rezultate hamiltonijan (I.1.3) možemo napisati u kvazi-Paulijanskoj reprezentaciji na sledeći način:

$$H = H_0 + H_2 + H_4$$

gde je

$$H_0 = N [E_0 + \frac{1}{2} F(0000)]$$

$$H_2 = \sum_{\vec{n}} \sum_{\mu\nu}^{\epsilon} \Delta_{\mu\nu} P_{\mu\vec{n}}^+ P_{\nu\vec{n}}^- + \sum_{\vec{n}\vec{m}} \sum_{\mu\nu}^{\epsilon} S_{\mu\nu}(\vec{n}\vec{m}) P_{\mu\vec{n}}^+ P_{\nu\vec{m}}^- + \\ + \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}\vec{m}} \sum_{\mu\nu}^{\epsilon} [\tilde{R}_{\mu\nu}(\vec{n}\vec{m}) P_{\mu\vec{n}}^+ P_{\nu\vec{m}}^- + \tilde{R}_{\nu\mu}(\vec{n}\vec{m}) P_{\nu\vec{m}}^+ P_{\mu\vec{n}}^-]$$

$$H_4 = \sum_{\vec{n}\vec{m}} \sum_{\mu\nu\mu'\nu'=1}^{\epsilon} T_{\mu\nu\mu'\nu'}(\vec{n}\vec{m}) P_{\mu\vec{n}}^+ P_{\nu\vec{m}}^- P_{\mu'\vec{m}}^+ P_{\nu'\vec{n}}^-$$

$$\Delta_{\mu\nu} = [E_\mu - E_0 - F(0000)] \delta_{\mu\nu} + \frac{1}{2} [F(uv00) + F(00uv)]$$

$$\tilde{S}_{\mu\nu}(\vec{n}\vec{m}) = \frac{1}{2} [V_{\vec{n}\vec{m}}(M00V) + V_{\vec{n}\vec{m}}(OVMO)]$$

$$\tilde{R}_{\mu\nu}(\vec{n}\vec{m}) = V_{\vec{n}\vec{m}}(M0V0)$$

$$\tilde{R}_{\nu\mu}(\vec{n}\vec{m}) = V_{\vec{n}\vec{m}}(OV0M)$$

$$\tilde{R}_{\nu\mu} = \tilde{R}_{\mu\nu}$$

$$T_{uv\mu\nu'}(\vec{n}\vec{m}) = \frac{1}{2} [V_{\vec{n}\vec{m}}(MUV') - V_{\vec{n}\vec{m}}(MV00) \delta_{\mu\nu'} - \\ - V_{\vec{n}\vec{m}}(OOUV) \delta_{\mu\nu'} + V_{\vec{n}\vec{m}}(0000) \delta_{\mu\nu} \delta_{\mu\nu'}]$$

Prelaz od elektronskih operatora  $\alpha^+ \& \alpha$  na kvazi-Pauli operatorе  $\tilde{\alpha}^+ \& \tilde{\alpha}$  doveo nas je do hamiltonijana (I.1.25) koji predstavlja tipičan hamiltonijan slabo neidealnog gasa. Deo  $H_2$  može da se dijeli ~~na dve~~<sup>jednako</sup>, pa prema tome predstavlja hamiltonijan slobodnih kvazi čestica (idealan kvazičestični gas), dok deo  $H_4$  opisuje interakciju u kvazičestičnom gasu i čini da gas bude slabo neidealni. Činjenica koju je neophodno istaći je ta da je u hamiltonijanu  $H_2$  hamiltonijan neinteragujućih kvazičestica preko funkcija  $\Delta_{\text{par}}, S_{\text{par}}(x)$ ;  $R^{(\text{par})}_e$ ; uključen dobar deo čestičnih interakcija iz hamiltonijana (I.1.3). Ovakva procedura smanjuje dobar broj koraka kada teorijom perturbacije analiziramo sistem, ali nas dovodi do operatora  $\tilde{\alpha}^+ \& \tilde{\alpha}$  čije su komutacione relacije nestandardne i otežavaju matematičku analizu, pa možemo reći da smo ovakvim postupkom pogodnije grupisalu dinamiku sistema platili cehom nepodesne kinematike.

## 2. Osobine eksitona u šemi sa dva nivoa

Hamiltonijan eksitonskog sistema koji se dobija u prethodnom paragrafu razmotrićemo za slučaj dvonivoske šeme molekulskih pobudjenja tj. kada indeks  $\sigma$  uzima samo dve vrednosti 0 i f.

Tada kvazi-Paulijevi operatori postaju Paulijevi koji su definisani na sledeći način:

$$P_{\vec{n}}^+ = \tilde{\alpha}_{\vec{n}f}^+ \tilde{\alpha}_{\vec{n}0}^- ; \quad P_{\vec{n}}^- = \tilde{\alpha}_{\vec{n}0}^+ \tilde{\alpha}_{\vec{n}f}^- \quad (\text{I.2.1})$$

$P_{\vec{n}}^+$  - je operator kreacije. On kreira kvant pobudjenja (eksiton) tj. predstavlja njegovu kreaciju u stanju f, a nestanak u stanju (0).

$P_{\vec{n}}^-$  - operator anihilacije. On predstavlja nestanak elektrona iz stanja f, odnosno pojavu elektrona u osnovnom stanju (0). Ovako uvedeni operatori nazivaju se Pauli operatori. Oni predstavljaju "sredinu" izmedju Fermi i Boze operatora, jer se ne pokoravaju ni Fermi, ni Boze komutacionim relacijama. Pauli operatori se po-

koravaju sledećim komutacionim relacijama koje su dobijene iz komutacionih relacija Fermi operatora uz dopunske uslove:

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

$$P_{\vec{n}}^2 = P_{\vec{n}}^{+2} = 0 \quad (I.2.3)$$

$$P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{n}} = a_{\vec{n}f}^\dagger a_{\vec{n}f} \leq 0 \text{ ili } 1$$

Ako sve komutacione relacije primenimo na jedan čvor rešetki ( $\vec{m} = \vec{n}$ ) Pauli operatori će se ponašati kao Fermi operatori  $[P_{\vec{n}}, P_{\vec{n}}^+] = 1 - 2P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{n}}$ . Ako u hamiltonijan (I.1.3) Fermi ( $m \neq n$ ) operatore zamenimo Pauli operatorima, dobićemo ga u sledećem obliku koji je prilagodjen eksitonima

$$\begin{aligned} H &= E_0 + \Delta \sum_{\vec{n}} P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{n}} + \sum_{\vec{n}\vec{m}\vec{m}} I_{\vec{n}\vec{m}\vec{m}} P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{m}} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}\vec{m}\vec{m}} \beta_{\vec{n}\vec{m}\vec{m}} X \\ &\times (P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{m}}^+ + P_{\vec{m}}^+ P_{\vec{n}}) + \sum_{\vec{n}\vec{m}\vec{m}} \gamma_{\vec{n}\vec{m}\vec{m}} P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{m}}^+ P_{\vec{m}} P_{\vec{n}} \end{aligned} \quad (I.2.4)$$

gde je:

$$E_0 = N [E_0 + \frac{1}{2} V_0(00; 00)]$$

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

$$2I_{\vec{n}\vec{m}\vec{m}} = V_{\vec{n}\vec{m}\vec{m}}(f0; f0) + V_{\vec{n}\vec{m}\vec{m}}(0f; 0f)$$

$$\beta_{\vec{n}\vec{m}\vec{m}} = V_{\vec{n}\vec{m}\vec{m}}(ff; 00) = V_{\vec{n}\vec{m}\vec{m}}(00; ff)$$

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

$$V_0(f_1 f_2 f_3 f_4) = \sum_{\vec{n}\vec{m}\vec{m}} V_{\vec{n}\vec{m}\vec{m}}(f_1 f_2 f_3 f_4) \quad (I.2.5)$$

Pretpostavljeno je da kristal ima centar inverzije koji se poklapa sa centrom inverzije izolovanog molekula. Tada su sledeći matrični elementi jednaki nuli:  $V_{nm}(f\Theta; OO)$ ,  $V_{nm}(Of; OO)$ ,  $V_{nm}(OO; fo)$ ,  $V_{nm}(ff; fO)$ ,  $V_{nm}(ff; Of)$ ,  $V_{nm}(OO; Of)$ ,  $V_{nm}(fo; ff)$ ,  $V_{nm}(Of; ff)$ . U hamiltonijanu (I.2.4) Pauli operatori mogu se zameniti Boze operatorima pomoću sledećih relacija:

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

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

(Agranović: Teor. eks.)

$$P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{n}} = \hat{N}^{(p)} = \sum_{\gamma=0}^{\infty} \frac{(-2)^{\gamma}}{(1+\gamma)!} B_{\vec{n}}^{+\gamma+1} B_{\vec{n}}^{\gamma+1}$$
(I.2.6)

gde je  $\hat{N}^{(p)}$  — operator broja paulijona. Ako je kristal slabo ekscitiran tj. ako postoji mali broj eksitona Pauli operatore u hamiltonijanu (I.2.4) možemo zamenuti Boze operatorima na osnovu sledećih približnih formula:

$$P_{\vec{n}} = B_{\vec{n}}$$

$$P_{\vec{n}}^+ = B_{\vec{n}}^+$$

$$P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{n}} = B_{\vec{n}}^+ B_{\vec{n}}$$

(I.2.7)

Greška, koja pri tome nastaje, je manja ukoliko je broj ekscitiranih molekula manji. To se može zaključiti posle razvijanja u red relacije (I.2.6)

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

gde je  $\hat{N}_{\vec{n}}$  — operator broja bozona. Ako je broj bozona 0, 1 i 2, broj paulijona biće 0 i 1, dok za veći broj bozona to neće biti slučaj. Ako u hamiltonijanu (I.2.4) Pauli operatore zamenimo Boze operatorima po približnim formulama dobiće se hamiltonijan približne druge kvantizacije

$$H = E_0 + \Delta \sum_{\vec{n}} B_{\vec{n}}^+ B_{\vec{n}} + \sum_{\vec{n}\vec{m}} L_{\vec{n}\vec{m}} B_{\vec{n}}^+ B_{\vec{m}}$$
(I.2.8)

Ako se izvrši Furije transformacija Boze operatora

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

$$L_{\vec{n} \vec{m}} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} L(\vec{k}) e^{i \vec{k} \cdot (\vec{n} - \vec{m})} \quad (I.2.9)$$

dobića se hamiltonijan

$$H = \epsilon_0 + \sum_{\vec{k}} [\Delta + L(\vec{k})] B_{\vec{k}}^+ B_{\vec{k}} \quad (I.2.10)$$

Ovaj hamiltonijan je u dijagonalizovanom obliku. Iz njega se može odrediti zakon dispersije za eksitonе.

$$E(\vec{k}) = \frac{\partial H}{\partial B_{\vec{k}}^+ B_{\vec{k}}} = \frac{\partial}{\partial B_{\vec{k}}^+ B_{\vec{k}}} \left\{ \epsilon_0 + \sum_{\vec{k}} [\Delta + L(\vec{k})] B_{\vec{k}}^+ B_{\vec{k}} \right\}$$

$$= \Delta + L(\vec{k}) \quad (I.2.11)$$

Ovaj izraz može se napisati u pogodnijem obliku, ako za kri-  
stal proste kubne strukture uzmem da je kod  $L(\vec{k})$  značajan samo analitički deo dipol-dipolne interakcije, koja opada sa trećim stepenom rastojanja, a posmatra se samo ona oblast u kojoj talasni vetrovi imaju male vrednosti. Izraz za energiju eksitona sada je dat u obliku:

$$E(\vec{k}) = \Delta + L(\vec{k}) \quad (I.2.12)$$

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

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

razvij njem u red dobije se:

$$E(\vec{k}) = \Delta + L(\vec{k}) = \quad (I.2.13)$$

$$= 6L - La^2 k^2$$

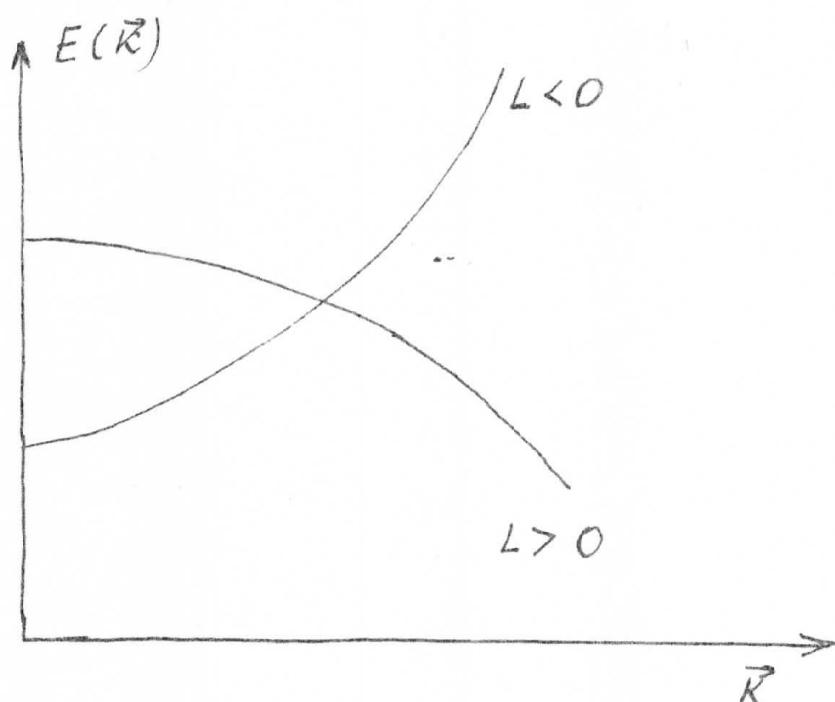
Koristeći ovaj rezultat, izraz za energiju (I.2.11) može se napisati u obliku:

$$E(\vec{k}) = \tilde{\Delta} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (\text{I.2.14})$$

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

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2La^2} \quad (\text{I.2.15})$$

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



Sl. 1



### 3. Polariton i

Eksitoni, koje smo do sada razmatrali, su idealizovane kvazi čestice. Prvi radovi koji su na to ukazivali su radovi Fano-a 1956. godine. Kasnije 1957. godine Hopfield zastupa teoriju prema kojoj u kristalu postoji hibridne eksitacije, koje u stvari predstavljaju smeš eksitona i transferzalnih fotona. Agranović 1959. godine ove hibridne eksitacije naziva polariton i daje njihovu matematičku teoriju.

Analizirajući eksitone koji nastaju osvetljavanjem kristala, moramo obratiti pažnju na svetlost, koja stvara eksitone i na interakciju upadne svetlosti sa stvorenim eksitonima, što znači da će se hamiltonijan posmatranog sistema sastojati iz tri dela:

- hamiltonijan kristala
- hamiltonijan transferzalnih fotona
- hamiltonijan interakcije izmedju već nastalih eksitona i upadne svetlosti

$$H = H_{eks} + H_{fot} + H_{int} \quad (I.3.1)$$

gde je  $H_{eks}$  - hamiltonijan eksitona obradjen u paragrafu 1, a dat formulom (I.1.3),  $H_{fot}$  - hamiltonijan polja transferzalnih fotona, dat izrazom

$$H_{fot} = \sum_{\vec{k}j} \hbar c / \vec{k} |d\vec{k}_j d\vec{k}_j^+| \quad (I.3.2)$$

gde je:

$c$  - brzina svetlosti,

$\vec{k}$  - talasni vektor svetlosti,

$j$  - polarizacija,

$d\vec{k}_j$  i  $d\vec{k}_j^+$  - operatori kreacije i anihilacije fotona,

$H_{int}$  - hamiltonijan interakcije elektrona sa poljem transferzalnih fotona, dat je izrazom

$$H_{int} = -\frac{e}{cm_e} \sum_{\vec{n}} \vec{P}_{\vec{n}} \vec{A}_{\vec{n}} \quad (I.3.3)$$

gde je:

$\zeta$  - broj elektrona u molekulu  
 $A$  - vektorski potencijal elektromagnetsnog polja  
 $\vec{P}$  - stvarni impuls elektrona. U reprezentaciji druge kvantizacije operatora impulsa dat je u obliku:

$$\hat{\vec{P}}_{\vec{n}} = -i\hbar \sum_{f_1 f_2} \left[ \int \gamma_m^{* f_1} \nabla_{\vec{n}} \gamma_m^{f_2} dV_{\vec{n}} \right] a_{\vec{n} f_1}^+ a_{\vec{n} f_2} \quad (I.3.4)$$

Operatora impulsa se preko Furije transformacije može izraziti preko Pauli operatora, jer je predpostavljeno da kvantna stanja  $f_1$  i  $f_2$  mogu imati samo vrednosti 0 i 1.

$$\hat{\vec{P}}_{\vec{n}} = \sum_{f_1 f_2} \vec{P}_{f_1 f_2} a_{\vec{n} f_1}^+ a_{\vec{n} f_2} \quad (I.3.5)$$

gde je:

$$\vec{P}_{f_1 f_2} = \frac{2}{(2\pi)^3} \int d^3 \vec{k}_1 d^3 \vec{k}_2 dV_{\vec{n}} \gamma_{\vec{k}_1}^{* f_1} \gamma_{\vec{k}_2}^{f_2} e^{i\vec{n}(\vec{k}_2 - \vec{k}_1)}$$

a operator impulsu  $\vec{P}_{\vec{n}}$  se može napisati u obliku

$$\hat{\vec{P}}_{\vec{n}} = \vec{P}_{00} + (\vec{P}_{ff} - \vec{P}_{00}) \vec{P}_{\vec{n}}^+ \vec{P}_{\vec{n}} + \vec{P}_{fo} \vec{P}_{\vec{n}}^+ + \vec{P}_{of} \vec{P}_{\vec{n}}$$

Za procese rasejanja emisijacije je  $\vec{P}_{fo} = \vec{P}_{of} \equiv \vec{P}_f$  pa operatora impulsa ima oblik

$$\vec{P}_{\vec{n}} = \vec{P}_f (\vec{P}_{\vec{n}}^+ + \vec{P}_{\vec{n}}) \quad (I.3.6)$$

Imajući u vidu izraz za vektorski potencijal *i prečlodne izraz*

$$\vec{A}_{\vec{k}} = \sum_{\vec{k}, j} \sqrt{\frac{2\pi c}{Na^3/\kappa}} \vec{e}_{\vec{k}j} \left\{ d_{\vec{k}j} + d_{-\vec{k}j}^* \right\} e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (I.3.7)$$

Hamiltonijan dat relacijom (I.3.3) može se napisati u obliku:

$$H_{int} = \sum_{\vec{k}j} \vec{\Omega}_{\vec{k}} \vec{e}_{\vec{k}j} (d_{\vec{k}j} + d_{-\vec{k}j}) (P_{\vec{k}}^+ + P_{-\vec{k}}^-) \quad (I.3.8)$$

gde je  $\vec{\Omega}_{\vec{k}}$  dipolni moment prelaza u molekulu dat izrazom

$$\vec{\Omega}_{\vec{k}}^f = -\frac{2e}{me} \sqrt{\frac{2\pi c N}{a^3/\kappa/c}} \cdot \vec{g}_f \quad (I.3.9)$$

Uz pretpostavku da eksiton interaguje samo sa jednom fotonskom granom, prelazeći sa Pauli na Boze operatore

$P_{\vec{n}} = (B_{\vec{n}} - B_{\vec{n}}^* B_{\vec{n}} B_{\vec{n}})$  i Furije transformacijom operatora  $P_{\vec{k}}$  i  $B_{\vec{k}}$  dobicemo hamiltonijan interakcije eksitona i fotonu u harmonijskoj aproksimaciji.

$$H_{int} = \sum T_{\vec{k}} (B_{\vec{k}}^* d_{\vec{k}} + d_{\vec{k}}^* B_{\vec{k}} + B_{\vec{k}}^* d_{-\vec{k}} + d_{-\vec{k}}^* B_{\vec{k}}) \quad (I.3.10)$$

gde je

$$T_{\vec{k}} = \vec{\Omega}_{\vec{k}}^+ \vec{e}_{\vec{k}} \quad (I.3.11)$$

Eksiton interaguje samo sa jednom fotonskom granom ako vektori  $\vec{\Omega}_{\vec{k}}^+$  i  $\vec{e}_{\vec{k}}$  leže u ravni na koju je drugi vektor polarizacije normalan. Zamenom Boze operatora  $B_{\vec{k}}$  u hamiltonijan (I.3.1) preko novih operatora relacijama

$$B_{\vec{k}} = U_{\vec{k}} b_{\vec{k}} + V_{\vec{k}} b_{-\vec{k}} \quad (I.3.12)$$

$$B_{\vec{k}}^* = U_{\vec{k}}^* b_{\vec{k}}^* + V_{\vec{k}}^* b_{-\vec{k}}^*$$

gde su  $\ell^+$  i  $\ell$  takodje Boze operatori, tj. zadovoljavaju komutacione relacije:

$$\begin{aligned} [\ell_{\vec{k}}, \ell_{\vec{k}}^+] &= 1 & [\ell_{-\vec{k}}, \ell_{-\vec{k}}^+] &= -1 \\ [\ell_{\vec{k}}, \ell_{-\vec{k}}] &= [\ell_{-\vec{k}}, \ell_{\vec{k}}^+] = 0 & & \end{aligned} \quad (\text{I.3.13})$$

dobijamo:

$$\begin{aligned} H &= \sum_{\vec{k}} E_e(\vec{k}) \ell_{\vec{k}}^+ \ell_{\vec{k}} + \sum E_\phi(\vec{k}) \alpha_{\vec{k}}^+ \alpha_{\vec{k}} + \sum_{\vec{k}} \phi_{\vec{k}} (B_{\vec{k}}^+ \alpha_{\vec{k}} \\ &+ \alpha_{\vec{k}}^+ B_{\vec{k}} + B_{\vec{k}}^+ B_{\vec{k}} + \alpha_{\vec{k}} B_{\vec{k}}) \end{aligned} \quad (\text{I.3.14})$$

gde je:

$$E_e(\vec{k}) = \sqrt{(\Delta + L_{\vec{k}})^2 - \beta_{\vec{k}}^2}$$

$$E_\phi(\vec{k}) = \hbar c / |\vec{k}|$$

$$\phi_{\vec{k}} = \frac{\Delta + L_{\vec{k}}}{E_e(\vec{k})} \cdot T_{\vec{k}} \quad (\text{I.3.15})$$

Hamiltonijan (I.3.14), zbog dijagonalizacije, pišemo u pogodnijem obliku:

$$H = \sum_{s, s_1=1}^2 M_{ss_1} \ell_s^+ \ell_{s_1} + \frac{1}{2} \sum_{s, s_1=1}^2 N_{ss_1} (\ell_s^+ \ell_{s_1}^+ + \ell_{s_1} \ell_s) \quad (\text{I.3.16})$$

gde je

$$M_{11} \equiv E_e(\vec{k}) \quad N_{11} = 0 \quad \ell_1 \equiv \ell_{\vec{k}}$$

$$M_{22} \equiv E_\phi(\vec{k}) \quad N_{22} = 0 \quad \ell_2 \equiv \alpha_{\vec{k}}$$

$$M_{12} \equiv \phi_{\vec{k}} \quad N_{12} = N_{21} \equiv \phi_{\vec{k}} \quad (\text{I.3.17})$$

Dijagonalizacija se vrši po Tajblikou [3] koristi se Hajzenbergova jednačina kretanja koja za bilo koji ermit-ski operator fizičke veličine ima oblik:

$$i\hbar \frac{d\hat{F}}{dt} = [\hat{F}, H]$$

a za naš slučaj:

$$i\hbar(t) = [\ell_s, H]_{t=0} = \sum M_{ss, \ell_s} + \sum N_{ss, \ell_s^+}$$

(I.3.18)

Sledećom relacijom prelazimo na nove operatore  $C_s(t)$  jer  $\ell_s(t)$  nije konstanta kretanja.

$$\ell_s(t) = \sum [U_{s2} C_s e^{-i\epsilon t} + V_{s2} C_s^+ e^{i\epsilon t}]$$

(I.3.19)

Operatori  $C_s$  i  $C_s^+$  moraju biti Boze operatori, da bi zadnja transformacija bila konačna. Inverzna transformacija od (I.3.19) ima oblik:

$$C_s = \sum_{s=1}^2 (U_{s2}^* \ell_s - V_{s2}^* \ell_s^+) \quad (I.3.20)$$

Ako u izraz (I.3.18) zamenimo izraz (I.3.19) dobije se sledeća jednačina:

$$\begin{aligned} & \sum_{s=1}^2 \left\{ C_s e^{i\epsilon t} \left[ E U_{s2} - \sum_{s_1=1}^2 (M_{ss, U_{s_1 2}} + N_{ss, V_{s_1 2}}) \right] \right. \\ & \left. + C_s^+ e^{i\epsilon t} \left[ -E V_{s2}^* - \sum_{s_1=1}^2 (M_{ss, V_{s_1 2}}^* + N_{ss, U_{s_1 2}}^*) \right] \right\} = \end{aligned} \quad (I.3.21)$$

Ako su matrični elementi  $M_{ss, \cdot}$  i  $N_{ss, \cdot}$  realni, a kojeficijente uz operatore  $C$  i  $C^+$  izjednačimo sa nulom dobija se da je:

$$EU_{s2} = \sum_{s_1=1}^2 (M_{ss_1} U_{s_1 2} + N_{ss_1} V_{s_1 2})$$

$$-EV_{s2} = \sum_{s_1=1}^2 (N_{ss_1} U_{s_1 2} + M_{ss_1} V_{s_1 2}) \quad (\text{I.3.22})$$

Kada se ovaj izraz razvije biće:

$$S=1 \quad EU_{12} = M_{11} U_{12} + M_{12} U_{22} + N_{11} V_{12} + N_{12} V_{22}$$

$$-EV_{12} = N_{11} U_{12} + N_{12} U_{22} + M_{11} V_{12} + M_{12} V_{22}$$

$$S=2 \quad EU_{22} = M_{21} U_{12} + M_{22} U_{22} + N_{21} V_{12} + N_{22} V_{22}$$

$$-EV_{22} = N_{21} U_{12} + N_{22} U_{22} + M_{21} V_{12} + M_{22} V_{22}$$

Zamenom vrednosti za  $M_{ss}$  i  $N_{ss}$ , i sredjivanjem dobija se:

$$[E - E_e(\vec{k})] U_{12} - \Phi_{\vec{k}} U_{22} - O V_{12} - \Phi_{\vec{k}} V_{22} = 0$$

$$- \Phi_{\vec{k}} U_{12} + [E - E_\phi(\vec{k})] U_{22} - \Phi_{\vec{k}} V_{12} - O V_{22} = 0$$

$$O U_{12} + \Phi_{\vec{k}} U_{22} + [E + E_e(\vec{k})] V_{12} + \Phi_{\vec{k}} V_{22} = 0$$

$$\Phi_{\vec{k}} U_{12} + O U_{22} + \Phi_{\vec{k}} V_{12} + [E + E_\phi(\vec{k})] V_{22} = 0$$

(I.3.23)

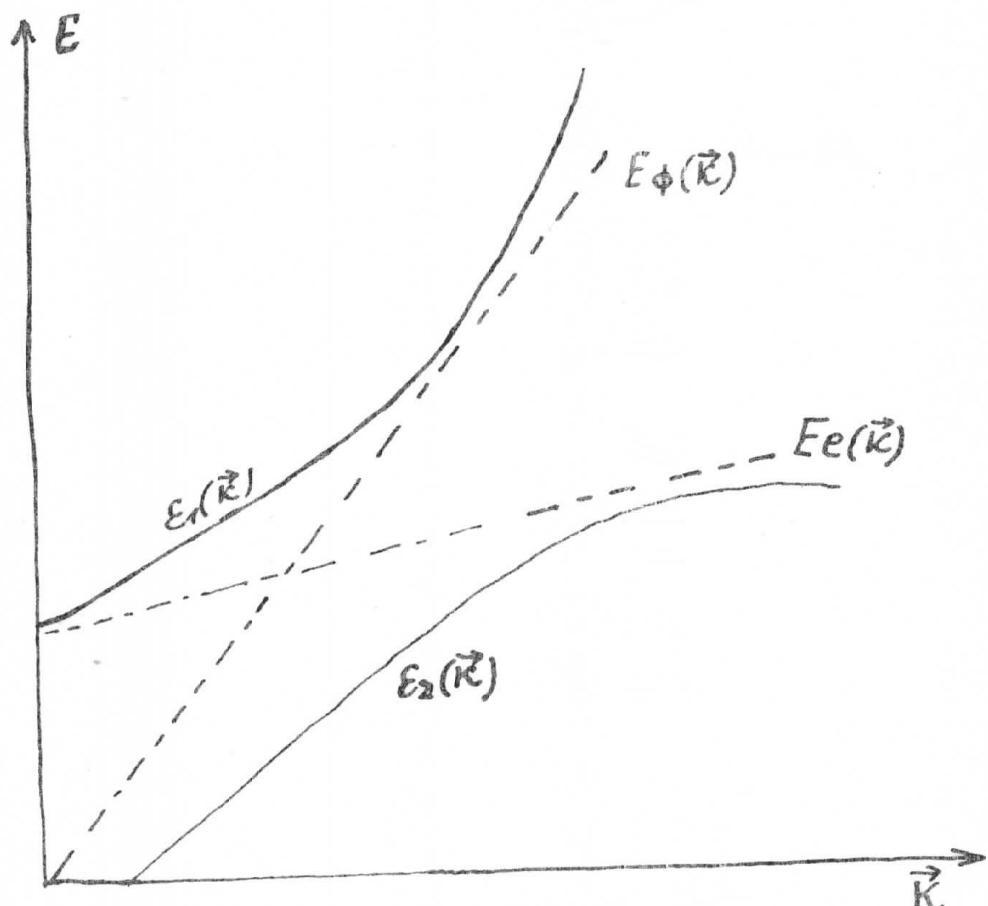
Izjednačimo determinantu ovog sistema sa nulom

$$\begin{vmatrix} E - E_e(\vec{k}) & \Phi_{\vec{k}} & 0 & -\Phi_{\vec{k}} \\ -\Phi_{\vec{k}} & E - E_\phi(\vec{k}) & -\Phi_{\vec{k}} & 0 \\ 0 & \Phi_{\vec{k}} & E + E_e(\vec{k}) & \Phi_{\vec{k}} \\ \Phi_{\vec{k}} & 0 & \Phi_{\vec{k}} & E + E_\phi(\vec{k}) \end{vmatrix} = 0$$

Rešavanjem ove determinante dobija se bikvadratna jednacina čija su rešenja:

$$E_{1/2} = \sqrt{\frac{E_e(\vec{k})^2 + E_\phi(\vec{k})^2}{2}} \pm \sqrt{\left[ \frac{E_e(\vec{k})^2 - E_\phi(\vec{k})^2}{2} \right]^2 + 4 E_e(\vec{k}) E_\phi(\vec{k}) \phi_k^2} \quad (1.3.24)$$

Znači postoje dve vrednosti energije  $E_{1/2}$ , a to su energije realnih optičkih ekscitacija u kristalu, tj. polaritona, koje se mogu predstaviti grafički, kao što je pokazano na slici 2.



SL. 2

## II - G L A V A

=====

### NESTACIONARNI PROCESI U EKSITONSKOM SISTEMU

#### § 1. Jednačina kretanja za operator broja eksitona

U prethodnoj glavi analizirane su opšte osobine eksitonskog i polaritonskog sistema. U drugom paragrafu nadjeni su harmonijski zakoni dispersije za eksitone i to u aproksimaciji u okviru koje su ispušteni hamiltonijani koji kreiraju odnosno anihiliraju parove pobudjenja. Ako se ovi članovi ispuste onda operator ukupnog broja pobudjenja komutira sa hamiltonijanom sistema i prema tome, predstavlja integral kretanja. Tada se obično govori da eksitonski sistem održava broj kvazi čestica.

$$H_2 = \sum_{\vec{n}} \sum_{\mu\nu=1}^E \Delta_{\mu\nu} P_{\mu\vec{n}}^+ P_{\nu\vec{n}} + \sum_{\vec{n}\vec{m}} \sum_{\mu\nu=1}^E S_{\mu\nu}(\vec{n}\vec{m}) P_{\mu\vec{n}}^+ P_{\nu\vec{m}} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}\vec{m}} \sum_{\mu\nu=1}^E [\tilde{R}_{\mu\nu}(\vec{n}\vec{m}) P_{\mu\vec{n}}^+ P_{\nu\vec{m}}^+ + \tilde{R}_{\nu\mu}(\vec{n}\vec{m}) P_{\nu\vec{m}}^+ P_{\mu\vec{n}}]$$

Iz ovog hamiltonijana vidi se da hamiltonijan sadrži i članove koji kreiraju odnosno anihiliraju parove pobudjenja. Tada operator broja pobudjenja ne komutira sa hamiltonijanom, nije integral kretanja, i predstavlja složenu funkciju vremena. Ovde ćemo formirati jednačine kretanja za operator broja pobudjenja sa ciljem da nadjemo njegovu zavisnost od vremena. Sama činjenica da ovaj operator zavisi od vremena navodi na misao da u eksitonском sistemu postoji specifični nestacionarni procesi koji su uslovljeni unutrašnjom dinamikom sistema i koje ćemo ubuduće zвати unutrašnjim nestacionarnostima.

Prilikom analize unutrašnjih nestacionarnosti ograničićemo se dvonivoskom šemom molekulskih pobudjenja kada eksitonski operatori postaju Pauli operatori. Takođe ćemo koristiti harmonijsku aproksimaciju Pauli operatora  $P$  i  $P^+$  zamenuti Boze operatorima  $B$  i  $B^+$  tada hamiltonijan sistema postaje:

$$H = \sum_{\vec{n}} \Delta B_{\vec{n}}^+ B_{\vec{n}} + \sum_{\vec{n} \vec{m}} X_{\vec{n} \vec{m}} B_{\vec{n}}^+ B_{\vec{m}} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{n} \vec{m}} Y_{\vec{n} \vec{m}} (B_{\vec{n}}^+ B_{\vec{m}} + B_{\vec{m}} B_{\vec{n}}). \quad (\text{III.1.1})$$

gde su upotrebljene oznake

$$\Delta = E_f - E_0 - F(0000) + \frac{1}{2} F(ffff) + \frac{1}{2} F(0off)$$

$$X_{\vec{n} \vec{m}} = \frac{1}{2} [V_{\vec{n} \vec{m}}(f0of) + V_{\vec{n} \vec{m}}(0ff0)]$$

$$Y_{\vec{n} \vec{m}} = V_{\vec{n} \vec{m}}(f0fo) \quad (\text{III.1.2})$$

Hamiltonijan (III.1.1) transformisacemo prelazeći na Furije transformacije

$$B_{\vec{n}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} B(\vec{k}) e^{i \vec{k} \vec{n}} \quad B_{\vec{n}}^+ = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} B(\vec{k})^+ e^{-i \vec{k} \vec{n}}$$

$$X_{\vec{n} \vec{m}} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} X(\vec{k}) e^{i \vec{k}(\vec{n} - \vec{m})}.$$

$$Y_{\vec{n} \vec{m}} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} Y(\vec{k}) e^{-i \vec{k}(\vec{n} - \vec{m})} \quad (\text{III.1.3})$$

gde je N - broj molekula u kristalu. Transformisani hamiltonijan ima oblik:

$$H = \sum_{\vec{k}} Z(\vec{k}) B(\vec{k})^+ B(\vec{k}) + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} B(\vec{k})^+ B(\vec{k})^+ B(\vec{k}) B(\vec{k}) \quad (\text{III.1.4})$$

$$\text{gde je: } Z(\vec{k}) = \Delta + X(\vec{k})$$

(III.1.5)

Potražićemo jednačinu kretanja za operator  $B^+(\vec{k}) B(\vec{k})$ . Ova jednačina glasi:

$$i \hbar \frac{d}{dt} B(\vec{k})^+ B(\vec{k}) = [B(\vec{k})^+ B(\vec{k}), H] \quad (\text{III.1.6})$$

Kada se nadje komutator na desnoj strani jednačine (II.1.6). Ova jednačina postaje:

$$\frac{d}{dt} B^+(\vec{k}) B(\vec{k}) = - \frac{\Omega_Z(\vec{k})}{i} [B(-\vec{k}) B(\vec{k}) - B^+(\vec{k}) B^+(-\vec{k})]$$

$$\Omega_Z(\vec{k}) = \hbar^{-1} Y(\vec{k})$$
(II.1.7)

Odavde se vidi da moramo naći jednačine kretanja za operatorе  $B(-\vec{k})B(\vec{k})$  i  $B^+(\vec{k})B^+(-\vec{k})$ . Ove jednačine glase:

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

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

(II.1.8)

Kada se nadju komutatori na desnoj strani jednačina (II.1.8), onda se rešenje problema svodi na sledeći sistem operatorskih diferencijalnih jednačina:

$$\frac{dR(\vec{k}, t)}{dt} = - \frac{\Omega_Z(\vec{k})}{i} \hat{\alpha}(\vec{k}, t)$$

$$\frac{d\hat{\alpha}(\vec{k}, t)}{dt} = \frac{2}{i} [\Omega_Z(\vec{k}) + 2\Omega_Z(\vec{k}) \hat{R}(\vec{k}, t) + \Omega_Z(\vec{k}) \hat{\beta}(\vec{k}, t)]$$

$$\frac{d\hat{\beta}(\vec{k}, t)}{dt} = \frac{2\Omega_Z(\vec{k})}{i} \hat{\alpha}(\vec{k}, t)$$
(II.1.9)

gde je:

$$\Omega_Z(\vec{k}) = \hbar^{-1} Z(\vec{k})$$

$$\hat{R}(\vec{k}, t) = B^+(\vec{k}, t) B(\vec{k}, t)$$

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

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

(II.1.10)

Rešavanje ovog sistema jednačina zahteva zadavanje početnih uslova za operatore  $\hat{R}$ ,  $\hat{\alpha}$  i  $\hat{\beta}$ . Ove uslove ćemo zadati na sledeći način:

$$\begin{aligned}\hat{R}(\vec{k}, 0) &= B^+(\vec{k}, 0) B^-(\vec{k}, 0) \\ \hat{\alpha}(\vec{k}, 0) &= B(-\vec{k}, 0) B(\vec{k}, 0) - B^+(\vec{k}, 0) B^+(-\vec{k}, 0) \\ \hat{\beta}(\vec{k}, 0) &= B(-\vec{k}, 0) B(\vec{k}, 0) + B^+(\vec{k}, 0) B^+(-\vec{k}, 0) \\ \frac{d\hat{\alpha}(\vec{k}, t)}{dt} \Big|_{t=0} &= \frac{2}{i} \left[ \Omega_y(\vec{k}) + 2\Omega_z(\vec{k}) \hat{R}(\vec{k}, 0) + \right. \\ &\quad \left. \Omega_z(\vec{k}) \hat{\beta}(\vec{k}, 0) \right].\end{aligned}\tag{II.1.11}$$

Ovim bi predstavljanje jednačine kretanja i što je još važnije, odabiranje početnih uslova bilo završeno. Može se zaključiti da će nestacionarni  $\hat{R}(\vec{k}, t)$ ,  $\hat{\alpha}(\vec{k}, t)$  i  $\hat{\beta}(\vec{k}, t)$  biti izvršeni preko odgovarajućih stacionarnih operatora:  $R(\vec{k}, 0)$ ,  $\alpha(\vec{k}, 0)$  i  $\beta(\vec{k}, 0)$  i nekih funkcija vremena.

## 2. Rešenja jednačina kretanja

Sistem jednačina (II.1.9) najlakše se rešava tako što se jednačina za  $\hat{\alpha}$  diferencira po vremenu pa se u ovako dobijenoj jednačini zamene izrazi za  $\frac{d\hat{R}}{dt}$  i  $\frac{d\hat{\beta}}{dt}$  tako se dolazi do jednačine:

$$\frac{d^2\hat{\alpha}(\vec{k}, t)}{dt^2} + 4\Omega^2(\vec{k}) \hat{\alpha}(\vec{k}, t) = 0\tag{II.2.1}$$

Koja se rešava uz specifične uslove

$$\frac{d^2\hat{\alpha}(\vec{k}, t)}{dt^2} \Big|_{t=0} = \frac{2}{i} \left[ \Omega_y(\vec{k}) + 2\Omega_z(\vec{k}) \hat{R}(\vec{k}, 0) + \Omega_z(\vec{k}) \hat{\beta}(\vec{k}, 0) \right]\tag{II.2.2}$$

Usim toga:

$$\Omega^2(\vec{k}) = \Omega_z^2(\vec{k}) - \Omega_y^2(\vec{k})\tag{II.2.3}$$

Konačna rešenja za nestacionarne operatorne data su sledećim izrazima:

$$B^+(\vec{k}, t) B(\vec{k}, t) = \mathcal{N}_1(t) + \mathcal{N}_2(t) B^+(\vec{k}, 0) + \mathcal{M}_3(t) B(-\vec{k}, 0) \\ + B(\vec{k}, 0) + \mathcal{M}_3^*(t) B^+(\vec{k}, 0) B^+(\vec{k}, 0)$$

$$B(-\vec{k}, t) B(\vec{k}, t) = \mathcal{V}_1(t) + 2\mathcal{V}_1(t) B^+(\vec{k}, 0) + \mathcal{V}_2(t) B(-\vec{k}, 0) B(\vec{k}, 0) \\ - \mathcal{N}_1(t) B^+(\vec{k}, 0) B^+(\vec{-k}, 0)$$

$$B^+(\vec{k}, t) B^+(\vec{-k}, t) = \mathcal{V}_1^*(t) + 2\mathcal{V}_1^*(t) B^+(\vec{k}, 0) B(\vec{k}, 0) + \mathcal{V}_2^*(t) \\ B^+(\vec{k}, 0) B^+(\vec{-k}, 0) - \mathcal{N}_1(t) B(-\vec{k}, 0) B(\vec{k}, 0) \quad (\text{II.2.4})$$

Gde su funkcije  $\mathcal{N}$  i  $\mathcal{V}$  date sa:

$$\mathcal{N}_1(t) = \frac{\Omega z}{2\Omega^2} (1 - \cos 2\Omega t)$$

$$\mathcal{N}_2(t) = 1 + 2\mathcal{N}_1(t)$$

$$\mathcal{M}_3(t) = \frac{\Omega z \Omega z}{2\Omega^2} (1 - \cos 2\Omega t) + i \frac{\Omega z}{2\Omega} \sin 2\Omega t$$

$$\mathcal{V}_1(t) = -\frac{1}{2} \left[ \frac{\Omega z \Omega z}{2\Omega^2} (1 - \cos 2\Omega t) + i \frac{\Omega z}{2\Omega} \sin 2\Omega t \right]$$

$$\mathcal{V}_2(t) = \frac{1}{2} \left[ 1 + \cos 2\Omega t - \frac{\Omega z}{2\Omega^2} (1 - \cos 2\Omega t) - 2i \frac{\Omega z}{2\Omega} \cdot \right. \\ \left. \sin 2\Omega t \right]. \quad (\text{II.2.5})$$

Treba pre svega, primetiti da ako se u hamiltonianu

$$H = \sum_{\vec{k}} Z(\vec{k}) B^+(\vec{k}) B(\vec{k}) + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} B^+(\vec{k}) B^+(\vec{-k}) + B(-\vec{k}) B(\vec{k})$$

zamene

izrazi za nestacionarne operatore dobija se:

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

(II.2.6)

Hamiltonijan postaje stacionaran i ima oblik:

$$H = \sum_{\vec{k}} Z(\vec{k}) B^+(\vec{k}, 0) B(\vec{k}, 0) + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} Y(\vec{k}) [B^+(\vec{k}, 0) B^+(\vec{k}, 0) \\ + B(-\vec{k}, 0) B(\vec{k}, 0)] \quad (\text{II.2.7})$$

Ovo znači, pre svega, da su početni uslovi (II.1.11) pravilno odabrani. Takođe se može zaključiti da iako postoje zavisnosti od vremena za operatore broja pobudjenja i kreacije i anihilacije parova pobudjenja, eksitonski sistem uprkos tome ne razmedjuje energiju i da je on samo prividno nestacionaran (vidi formulu II.2.6).

Takođe je važna činjenica da operatori  $B^+(\vec{k}, t)$ ,  $B(\vec{k}, t)$ ,  $B(-\vec{k}, t) B(\vec{k}, t)$  i  $B^+(\vec{k}, t) B^+(\vec{k}, t)$  sadrže u sebi nehomogene članove koji su bez operatorske strukture i predstavljaju obične funkcije vremena. Ovom činjenicom pozabavićemo se u sledećem paragrafu.

### § 3. Apsorpcija energije i procesi stvaranja i uništavanja eksitonskih parova

Ovde ćemo analizirati neke efekte vezane sa nestacionarnošću operatora  $B^+(\vec{k}, t) B(\vec{k}, t)$ . U prethodnom paragrafu za ovaj operator dobili smo sledeći izraz:

$$B^+(\vec{k}, t) \cdot B(\vec{k}, t) = \frac{\Omega_x(\vec{k})}{2\Omega^2(\vec{k})} [1 - \cos 2t\Omega(\vec{k})] + \left\{ 1 + \frac{\Omega_x^2(\vec{k})}{\Omega^2(\vec{k})} \right. \\ \left[ 1 - \cos 2t\Omega(\vec{k}) \right] \left. \right\} B^+(\vec{k}, 0) B(\vec{k}, 0) + \left\{ \frac{\Omega_x(\vec{k}) \Omega_z(\vec{k})}{2\Omega^2(\vec{k})} \right. \\ \left[ 1 - \cos 2t\Omega(\vec{k}) \right] + i \frac{\Omega_x(\vec{k})}{2\Omega(\vec{k})} \sin 2t\Omega(\vec{k}) \left. \right\} B(-\vec{k}, 0) \\ B(\vec{k}, 0) + \left\{ \frac{\Omega_x(\vec{k}) \Omega_z(\vec{k})}{2\Omega^2(\vec{k})} \right. \left[ 1 - \cos 2t\Omega(\vec{k}) - i \frac{\Omega_x(\vec{k})}{2\Omega(\vec{k})} \right. \\ \left. \cdot \sin 2t\Omega(\vec{k}) \right] \left. \right\} B(-\vec{k}, 0) B^+(\vec{k}, 0) \quad (\text{II.3.1})$$

Na osnovu ovog izraza može se naći izraz za ukupan broj eksitona sistema:

$$\hat{N}(t) = \sum \hat{B}^*(\vec{k}, t) \hat{B}(\vec{k}, t) \quad (\text{II.3.2})$$

Nas će interesovati broj eksitona u vakuumskom stanju tj.

$$N(t) = \langle 0 | \hat{N}(t) | 0 \rangle \quad (\text{II.3.3})$$

Na osnovu (II.3.1) lako je zaključiti da je:

$$N(t) = \sum_{\vec{k}} \frac{\Omega_x^2(\vec{k})}{\Omega^2(\vec{k})} \sin^2 t \Omega(\vec{k}) \quad (\text{II.3.4})$$

Dalju analizu ovoga izraza vršićemo za jednodimenzionalni lanac molekula. U tom cilju prećićemo od sume na integral po pravilu:

$$\sum_{\vec{k}} \rightarrow \frac{N \cdot a}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} dk \quad (\text{II.3.5})$$

gde je  $a$  - konstanta rešetke.

Ako se iskoristi aproksimacija najbližih suseda i malih talasnih vektoru za veličinu  $N(t)$  dobijamo sledeće izraze:

$$\left\{ \begin{array}{l} N(t) = N \frac{Y^2}{\Delta^2} \left\{ 1 - \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{\Omega_x^{(+)}}{\Omega_x}} \left[ j_{-\frac{1}{2}}(2\Omega_0^+ t) + j_{\frac{1}{2}}(2\Omega_0^+ t) \right] \right. \\ \left. \dots \right. \\ N(t) = N \frac{Y^2}{\Delta^2} \left\{ 1 - \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{\Omega_x^{(-)}}{\Omega_x}} \left[ j_{-\frac{1}{2}}(2\Omega_0^- t) - j_{\frac{1}{2}}(2\Omega_0^- t) \right] \right. \\ \left. (2\Omega_0^- t) \right\}; \quad m > 0 \end{array} \right. \quad (\text{II.3.6})$$

gde je  $m$  - efektivna masa eksitona

$\gamma$  . Interakcija za najbliže susede

$j_{\pm} \frac{1}{2}$  - su Beselove funkcije.

$$j_{\frac{1}{2}}(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sin x}{x}; \quad j_{-\frac{1}{2}}(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\cos x}{x} \quad (\text{II.3.7})$$

Frekvencije  $\Omega_0$  date su na sledeći način:

$$\Omega_0^{(+)} = \mathcal{L}^{-1}(\Delta + 2/x)$$

$$\Omega_0^{(-)} = \mathcal{L}^{-1}(\Delta - 2/x) \quad (\text{II.3.8})$$

gde je  $|x|$  - matrični element rezonantne interakcije uzet za najbliže susede.

Na osnovu izraza (II.3.6) vidimo da je veličina  $N(t)$  proporcionalna  $t^{-1/2}$  pa se može zaključiti da se apsorpcija eksitona u vakuumskom stanju vrši difuznim procesima.

Ako se uzme da je  $\Delta \sim 5 \text{ eV}$  i  $\gamma \sim 0,05 \text{ eV}$  onda se na osnovu izraza (II.3.6) može zaključiti da lanac molekula apsorbuje približno

$$N \approx \left(\frac{\gamma}{\Delta}\right)^2 N \sim 10^4 \text{ eksitona.} \quad (\text{II.3.9})$$

Pošto sistem apsorbuje oko  $10^4$  eksitona, a svaki eksiton ima energiju reda veličine  $5 \text{ eV}$  to se može zaključiti da jednodimenzionalni lanac molekula apsorbuje energiju u iznosu od  $50 \text{ keV}$  do  $5 \text{ MeV}$ . Važno je naglasiti da je ova energija nepovrathno apsorbovana (ne izbacuje se iz sistema putem luminiscencije) i po svoj prilici troši se na neke unutrašnje procese u sistemu.

Na kraju ovog paragrafa posmatraćemo prelaz iz stanja  $|0\zeta 0\bar{\zeta}\rangle$  u stanje  $\langle 1\zeta 1-\bar{\zeta}|$ . Ovaj prelaz očigledno predstavlja kreiranje para eksitona sa usprotnim impulsima. Verovatnoća za ovaj prelaz daje se standardnom formu-

lom:

$$W(\vec{k}, t) = \left| \langle \vec{r}_k, \vec{r}_z | \hat{N}(t) | 0\vec{r} 0\vec{r} \rangle \right|^2 \quad (\text{II.3.10})$$

Posle izvesnih aproksimacija za verovatnoću prelaza dobija se sledeći izraz:

$$W(\vec{k}, t) = \frac{\Omega_x(\vec{k})}{2\Delta^2} \left[ 1 - \cos \omega t \Omega(\vec{k}) \right] \quad (\text{II.3.11})$$

Srednja verovatnoća za ceo lanac molekula data je sa:

$$P(t) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} W(\vec{k}, t) \quad (\text{II.3.12})$$

I kada se po ovoj formuli izvrši proračun dobije se da je:

$$P(t) = \begin{cases} \frac{Y^2}{\Delta^2} \left\{ 1 - \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{\Omega_0^{(+)}}{\Omega_x}} \left[ j_{-\frac{1}{2}} (2\Omega_0^{(+)} t + j_{+\frac{1}{2}} (2\Omega_0^{(+)}) t) \right] \right\} & m < 0 \\ \frac{Y^2}{\Delta^2} \left\{ 1 - \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{\Omega_0^{(-)}}{\Omega_x}} \left[ j_{-\frac{1}{2}} (2\Omega_0^{(-)} t - j_{+\frac{1}{2}} (2\Omega_0^{(-)}) t) \right] \right\} & m > 0 \end{cases} \quad (\text{II.3.13})$$

$m > 0$  Gruba procena pokazuje da je:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} P(t) = \frac{Y^2}{\Delta^2} \sim 10^{-4} \text{ to } 10^{-2} \quad (\text{II.3.14})$$

što drugim rečima znači da se usled unutrašnje nestacionarnosti na svakih hiljadu eksitona stvorи jedan vezani par sa suprotnim impulsima.

Zaključak je da su stvaranje i rasporedjivanje eksitonskih parova osnovni procesi koji se odigravaju u molekulskom lancu i najverovatnije da se unapred pomenuta apsorbovana energija u iznosu od približno jednog (1MeV) troši na

stvaranje eksitonskih parova i većih eksitonskih konglomerata. Naravno mora se pretpostaviti da se apsorbovana energija pretvara u druge vidove energije kao što su toplost i energija za različite hemijske reakcije.

## Z A K L J U Č A K

Rezultati dobijeni u ovom radu mogu se rezimirati na sledeći način:

- a) Nadjena je vremenska zavisnost operatora broja eksitona i operatora kreacije i anihilacije eksitonskih parova. Ovi operatori su složene funkcije odgovarajućih stacionarnih operatora i vremena. Operator eksitonskog broja sadrži u sebi nehomogeni član koji nema operatorsku strukturu. Zahvaljujući ovom članu može se odmah zaključiti da eksitonski sistem nepovratno apsorbuje izvestan deo svetlosne energije i da tu energiju ne izbacuje u luminiscentnim procesima.
- b) Energija koju apsorbuje jednodimenzionalni lanac molekula iznosi približno 1MeV. Mechanizam apsorpcije je difuznog tipa jer sa vremenom opada po zakonu  $t^{-1/2}$ . Ova apsorbovana energija troši se po svoj prilici na stvaranje eksitonskih parova i većih eksitonских konglomerata. Može se pretpostaviti da se jedan deo apsorbovane energije pretvara u topotu i da se još troši na hemijske procese i na fotosinteze.
- c) Ispostavilo se da se na 1.000 eksitona stvara 1 eksitonski par. Ova relativno velika verovatnoća stvaranja parova ukazuje na to da su procesi fuzije 2 eksitona u 1 i odgovarajućeg raspada po svoj prilici osnovne posledice unutrašnjih nestacionarnosti.

Rezimirajući sve ovo možemo zaključiti da eksitonski sistem zbog svojih unutrašnjih nestacionarnosti izazvanih neodržanjem eksitona ima niz specifičnosti koje ga izdvajaju od ostalih sistema. Naročito je značajno da on nepovratno apsorbuje energiju, koja ostajući u sistemu može da dovede do niza procesa koji bi bili pored ostalog značajni za biofiziku.

LITERATURA

- [1] Н.Н. Богоявленский: Лекции по квантовой статистике
- [2] D.I. Lalović, B.S. Tosić, R.B. Žakića  
Phys. Rev 178, 1472
- [3] С.В. Габрилов: „Методы квантовой теории магнетизма“  
(1969)
- [4] В.М. Агранович: ЖЭТФ 37, 430 (1959).
- [5] В.М. Агранович: „Теория экситонов“  
Москва (1968).
- [6] A. Szent Györgyi, Bioenergetics,  
Academic Press, 1957,  
New York

