

Универзитет у Београду
Физички факултет



Мастер рад

Самоусаглашена Борнова апроксимација за апсорпционе спектре молекуларних агрегата

Ментори:

др Вељко Јанковић,
виши научни сарадник
Институт за физику у Београду

проф. др Божидар Николић,
ванредни професор
Физички факултет

Студенткиња:

Милица Раковић,
бр. индекса 2025/7026

Септембар 2026. године
Београд

Апстракт

У овом мастер раду је проучаван апсорпциони спектар прстена B800 пигмент-протеинског комплекса *Light Harvesting Complex 2*, са посебним фокусом на утицај интеракције ексцитона са резервоаром. За описивање динамике система коришћена је ретардована Гринова функција, из које је одређена функција облика апсорпционе линије којом се конструише спектар. Прорачуни су одрађени у Борновој апроксимацији (БА), која у одређеним областима параметарског простора даје нефизичке структуре у апсорпционом спектру. У циљу побољшања ове методе, развијена је самоусаглашена Борнова апроксимација (СЦБА), у којој се Гринова функција и сопствена енергија одређују итеративним поступком, са почетним вредностима из БА. Добијени спектри за мономер су упоређени са егзактним решењем за различите вредности параметара интеракције система са резервоаром и различите температуре. Спектри агрегата у СЦБА, који имају $N = 2 - 9$, упоређивани су са методом хијерархијских једначина кретања за фиксне параметре. Резултати показују да се нефизички пикови присутни у спектрима добијеним БА не јављају при примени СЦБА. За испитивани параметарски простор, СЦБА даје боље слагање са егзактним решењем у односу на БА за све вредности N . Са повећањем броја молекула у агрегату, фактор поклапања СЦБА са ХЕОМ методом незнатно опада, али је поклапање очувано на изнад 80% за све N на датим параметрима.

Кључне речи: *LH2* комплекс, ексцитони, апсорпциони спектар, Гринова функција, корелациона функција, Борнова апроксимација, самоусаглашена Борнова апроксимација.

Abstract

In this Master's thesis, the absorption spectra of the B800 ring in the light-harvesting complex 2 (LH2) pigment-protein complex are investigated, with particular focus on the interaction between the exciton and the bath. To describe the dynamics of the system, the Green's function is employed, from which the absorption line-shape function is obtained and used to calculate the spectra. The calculations are performed within the Born approximation (BA), which, in certain regions of the parameter space, gives rise to unphysical structures in the absorption spectrum. In order to improve this method, the self-consistent Born approximation (SCBA) is developed, in which the Green's function and the self-energy are determined iteratively, with the initial values obtained from the BA. The spectra obtained for a monomer are compared with the exact solution for different values of the system-bath interaction parameters and at different temperatures. The SCBA spectra of aggregates with $N = 2 - 9$ molecules are compared with the hierarchical equations of motion (HEOM) method for fixed parameters. The results show that the unphysical peaks present in the spectra obtained within the BA do not appear when the SCBA is applied. For the investigated parameter space, the SCBA provides better agreement with the exact solution than the BA for all considered values of N . Agreement between the SCBA and HEOM method remains above 80% for all N values for the given set of parameters.

Key words: LH2 complex, excitons, absorption spectra, Green's function, correlation function, Born approximation, self-consistent Born approximation.

Садржај

Захвалнице	iii
Увод	1
1 Теоријске основе	2
1.1 Фотосинтетички комплекси	2
1.1.1 Комплекс LIX2	2
1.1.2 Интеракција хромофоре са окружењем	3
1.2 Досадашња теоријска и експериментална истраживања	4
1.3 Репрезентације у квантној механици	6
1.4 Хајзенбергове једначине кретања за линеарни хармонијски осцилатор	9
1.5 Оператор густине	10
1.5.1 Дефинисање оператора густине	10
1.5.2 Редуковани оператор густине	12
1.6 Хамилтонијан молекуларног агрегата	14
1.7 Једначина кретања оператора густине	17
1.8 Гринове функције и каузалност	21
1.9 Осцилатор у термалној равнотежи	23
2 Уводна извођења	26
2.1 Међусобно независни осцилатори у термалној равнотежи	26
2.2 Поларизација у апроксимацији ротирајућег таласа	29
2.3 Веза микроскопских величина са суцептибилношћу	32
2.4 Гринов оператор и функција облика апсорпционе линије	35
2.5 Квантна мастер једначина	37
2.6 Дајсонова једначина	40
3 Методе	43
3.1 Борнова апроксимација за мономер	43
3.1.1 Функција облика ширења спектралне линије	44
3.1.2 Мацубарин експанзиони метод	47
3.1.3 Сопствена енергија	47
3.2 Самоусаглашен метод исправке за мономер	49
3.3 Димер и агрегати вишег реда	51
4 Резултати и дискусија	55
4.1 Резултати за мономер	55
4.2 Резултати за димер и агрегате вишег реда	59
Закључак	65

Додатак	66
Референце	69

Захвалнице

Највећу захвалност дугујем свом ментору др Вељку Јанковићу, који је прихватио ово менторство, упркос мом претходном студијском усмерењу ван области физике. Хвала Вам на свом пренетом знању, издвојеном времену и стрпљењу током израде овог рада. Шта значи бити добар научник научила сам управо на Вашем примеру, посматрајући Вашу марљивост, организацију и ентузијазам према научном раду. Хвала Вам што сте ми, поред знања из физике, показали и један начин на који се може бавити науком — са посвећеношћу, радозналошћу и истрајношћу.

Захваљујем се професору Божидару Николићу који је прихватио да буде званични ментор са Факултета, и професорки Зорици Поповић, која је прихватила да буде трећи члан Комисије за одбрану овог рада.

Мојој породици и пријатељима иде „двострука“ захвалност (ви знате зашто). Мојим родитељима, који ме увек уче да будем бољи човек, млађој сестри, као малом великом ослонцу, Јелисавети и нашим дискусијама, и баки, као највећој подршци.

Увод

У скорије време се све већа пажња поклања обновљивим изворима енергије, између осталог и Сунчевој енергији. Главни циљ је повећање ефикасности соларних ћелија која се огледа у претварању Сунчеве енергије у електричну енергију и данас се она приближава све више 50 %. Природне „соларне ћелије” односно фотосинтетички комплекси бактерија и биљака, имају скоро стопроцентну квантну ефикасност у коришћењу Сунчеве енергије за своје животне процесе. Ово се односи, на пример, и на бактерије које живе на већим морским дубинама где допире светлост слабијег интензитета. Како је природа управо била та која је инспирисала многе технолошке развоје током историје, разумевање процеса фотосинтезе у пигмент-протеин комплексима бактерија и биљака може помоћи и у схватању и контрукцији будућих ефикаснијих вештачки произведених соларних ћелија. Главни процеси којима почиње фотосинтеза укључују апсорпцију светлости, транспорт и раздвајање наелектрисања у реакционом центру пигмент-протеинског комплекса. У овом раду проучаван је први корак – апсорпција светлости у такозваном другом фотосинтетичком комплексу за прикупљање светлости (енгл. *photosynthetic Light Harvesting Complex 2, LH2*), који поседују љубичасте бактерије.

1 Теоријске основе

1.1 Фотосинтетички комплекси

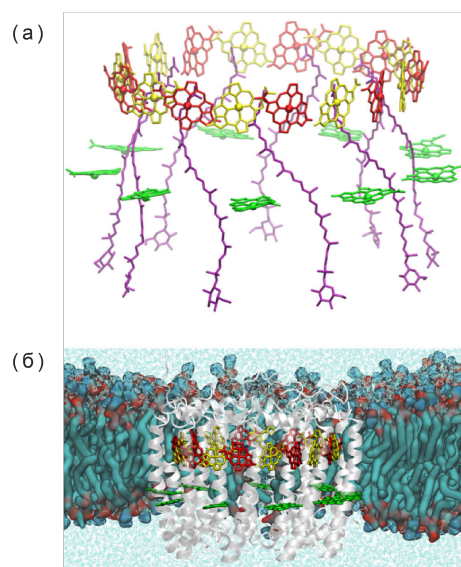
Енергија потребна за одвијање животних процеса на Земљи потиче од Сунчевог зрачења које фотосинтетички организми користе за претварање светлосне у хемијску енергију. За одвијање овог, у основи квантно-механичког процеса, организми су развили различите високоефикасне комплексе за прикупљање светлости (енгл. *light-harvesting complexes*, *LHCs*), при томе користећи заправо мали број врста молекула пигмената који примарно апсорбују фотоне и формирају електронске екситације (екситоне). Највећи број *LHCs* се састоји од око 10 — 100 молекула пигмената које на окупу држи протеинска матрица, са просечним растојањем између пигмената од око 1 nm и више. Након апсорпције фотона, настали екситон може бити делокализован преко, од неколико до пар десетина, суседних молекула пигмента, чиме се енергија преноси кроз комплекс.

Једна од значајних карактеристика ових система јесте њихова способност да ефикасно преносе енергију кроз протеинско окружење, насупрот сталним термалним и структурним флукуацијама средине. Експериментална и теоријска истраживања показала су да структура пигмент-протеинског комплекса, енергетски односи између пигмента и окружења (резервоара), као и динамика система имају кључну улогу у ефикасном прикупљању и транспорту светлосне енергије[1].

1.1.1 Комплекс LH2

Бактеријски фотосинтетички комплекси су, у општем случају, једноставнији од оних које поседују више биљке, па их је због тога и лакше моделовати. Један од таквих примера је други фотосинтетички комплекс за прикупљање светлости (LH2; енгл. *Photosynthetic Light Harvesting Complex 2*, *LH2*). Комплекси LH2 су најзаступљенији протеини за прикупљање светлости у љубичастим бактеријама.

Градивна јединица LH2, односно подјединица, садржи три молекула бактериохлорофила и један каротеноид, Слика 1. Кристалографски је потврђено да овај комплекс може имати 8-10 подјединица распоређених у круг. Код, на пример, бактерије *Rhodospirillum rubrum* комплекс садржи девет подјединица, а код бактерије *Rhodospirillum rubrum* осам подјединица. Ових девет, односно осам подјединица формирају структуру са ротационом C_9 , односно C_8 тачкастом симетријом[1].



Слика 1. (а) Поглед са стране на уређење пигмената у комплексу ЛХ2: α и β бактериохлорофили прстена Б850 чине горњи кружни агрегат (црвена и жута), док γ бактериохлорофили од Б800 чине доњи кружни агрегат (зелена). Љубичастом бојом су означени каротеноиди. (б) Поглед са стране на комплекс ЛХ2 заједно са мембраном (каротеноиди нису приказани), добијен у симулацијама молекуларне динамике. Преузето из [1].

Од укупно $3N$ бактериохлорофила (N је број подјединица; најчешће 8 или 9), N њих формира ексцитонску траку на 801 nm, а преосталих $2N$ формира ексцитонску траку на 867 nm[2]. Због ових вредности таласних дужина из инфрацрвеног дела спектра, ови прстенови бактериохлорофила су названи Б800 и Б850, редом. Оба прстена, Б800 и Б850, испољавају горе поменућу ротациону симетрију. Детаљније посматрано, Б850 бактериохлорофили су такође распоређени у два просторно блиска концентрична прстена (α и β) сличних пречника. При томе је растојање између два најближа суседа (један α и један β бактериохлорофил) око 1 nm[1]. Растојање између суседних Б800 бактериохлорофила је око 2 nm. Прстен Б800 се налази до унутрашње стране цитоплазматичне површине мембране, а прстен Б850 ближе периплазматичној површини[3].

Обе прстенасте јединице, Б800 и Б850, служе као апсорбери фотона за комплекс ЛХ2. Ексцитони формиран у Б800 јединици се брзо преносе на Б850 јединицу, која служи као главни резервоар и преносилац ексцитона[1]. У овом раду је разматрана апсорпција првог концентричног прстена, дакле Б800 бактериохлорофила.

1.1.2 Интеракција хромофора са окружењем

Услед динамичне природе биолошког окружења, спора конформациона кретања протеина доводе до случајних промена електронских параметара хромофора. Стохастичке флукуације у окружењу хромофора стварају померај у њиховим енергијама, док промене у оријентацији и положају прелазних диполних момената хромофора ме-

њају спрезања између хромофора. Пошто су ове промене споре у поређењу са временским скалама преноса енергије, њихов утицај се може узети у обзир тако што се врши ансамбалско усредњавање по великом броју различитих реализација електронских параметара, или може чак бити занемарен као што је то урађено у овом раду[3].

Ово испољавање неидентичности карактеристика услед неидентичног окружења сваке хромофоре (пигмента), означава се неуређеност. Оно проузрокује такозвано нехомогено ширење спектра и за то су обично заслужни споро променљиви параметри средине. Код другог типа ширења спектра, такозваног хомогеног ширења, одговорни су параметри средине који су бржи од типичних временских скала самог експеримента. Ове брзе флукуације се брзо усредњавају што у ствари даје једнак утицај на све молекуле (отуда изрази *хомогено* и *нехомогено*). Читав скуп таквих вибрација може се сматрати резервоаром[4].

Интеракција система са околином може довести како до енергијске релаксације (њеног неповратног преноса у околину), тако и до дефазирања. У линеарној апроксимацији апсорпционог спектра оба ефекта се испољавају као различити облици дефазирања[4].

1.2 Досадашња теоријска и експериментална истраживања

Електронско спрезање (J) између пигмената и спрезање ексцитона са резервоаром, окарактерисано енергијом реорганизације (λ), представљају два основна механизма интеракције који одређују природу преноса електронске енергије у фотосинтетичким комплексима. Процеси преноса се обично описују у једној од две границе теорије пертурбације. Када је електронско спрезање мало у поређењу са спрезањем ексцитона са резервоаром, првобитно локализовано електронско стање представља одговарајућу репрезентацију, док се електронско спрезање између пигмената може третирати пертурбативно. Овакав приступ доводи до Форстерове теорије. У супротној граници, када је спрезање ексцитона са резервоаром мало, могуће је ово спрезање третирати пертурбативно, чиме се добија квантна мастер једначина. Најчешће коришћена теорија у литератури о преносу електронске енергије у фотосинтетичким системима која припада овој граници јесте Редфилдова теорија[5]. Редфилдов приступ полази од претпоставке да је резервоар Марковникове природе (Марковска апроксимација се примењује у случајевима када је динамика резервоара брза) и да се налази у стању топлотне равнотеже ($\hat{\rho}_B(t) \approx \hat{\rho}_B^{eq}$). Међутим, важно је имати у виду да систем често утиче на резервоар, услед чега равнотежно стање резервоара може бити благо померено у зависности од стања система. Модификована Редфилдова теорија донекле узима у обзир ове ефекте: она је непертурбативна у односу на дијагоналне флукуације и укључује корелације између дијагоналних и вандијагоналних флукуација. Егзактна метода хијерархијских једначина кретања узима у обзир све горе поменуте ефекте, али њени рачунарски захтеви веома брзо расту са порастом броја пигмената. Она је непертурбативна теорија са редукованом динамиком система, која омогућава потпуно узимање у обзир квантних ефеката нуклеарних степени слободе. Овај приступ је примењен за истраживање проблема у динамици кондензоване фазе, као што су реакције преноса електрона, ли-

неарна и нелинеарна спектроскопија, квантни транспорт, реакције преноса протона у кондензованој фази и пренос екситационе енергије[10].

У досадашњим истраживањима развијен је велики број приступа за израчунавање апсорпционих и других линеарних оптичких спектра молекулских агрегата и фотосинтетичких комплекса (спектри флуоресценције, циркуларни дихроизам...). У раду [6] представљен је приступ који комбинује симулације молекуларне динамике, квантно-хемијске прорачуне и статистичко-механичко моделирање, при чему је показано да су различити механизми одговорни за ширење трака Б800 и Б850. По раду [7] испитан је утицај различитих Марковских и не-Марковских, временски зависних и временски независних метода заснованих на пертурбативном развоју спреге екситонског система са резервоаром, као и модификоване Редфилдове теорије, на апсорпциони спектар Б850 прстена. У раду [8] су поређене различите методе за рачунање апсорпционог спектра, при чему је показано да Редфилдова теорија зависна од комплексног времена (не-Марковска теорија вандијагоналних флукуација) даје добро слагање са егзактним резултатима у широком опсегу параметара. Вршено је и поређење приближних метода са егзактним стохастичким прорачуном интеграла по путањама са потпутним кумулантним развојем (енгл. *full cumulant expansion*), кохерентном временски зависном Редфилдовом методом, временски зависном и модификованом Редфилдовом методом. Потпуни кумулативни развој се показао најтачнијим, док се за јаке међупигментне спреге тачност Редфилдових приступа значајно погоршава[9].

Како елементарне електронске екситације не носе ни наелектрисање ни спин, већ само енергију, оне се не могу пратити путем електричних мерења која се широко примењују у полупроводничкој електроници. Стога се користе спектроскопске методе, и традиционална мерења обухватају апсорпцију, флуоресценцију, методу „пумпа-сонда” (енгл. *pump-probe*) и разне друге врсте мерења попут микроскопије атомске силе (енгл. *Atomic Force Microscopy – AFM*). Поред конвенционалних спектроскопских метода које се користе за проучавање различитих молекулских агрегата, мерења заснована на мешању четири таласа (енгл. *four-wave mixing*) пружају низ једноставних нелинеарних техника применљивих на изотропне системе. У временском домену, ова мерења се изводе применом два импулса (пумпа-сонда), три импулса (хомодински фотонски ехо са три импулса) или четири импулса (кохерентни хетеродински сигнали) ради генерисања и детекције жељеног сигнала. Сигнал мешања четири таласа настаје услед индуковане поларизације трећег реда, која представља параметарску функцију временских кашњења између суседних ласерских импулса. Динамика поларизације у односу на ове параметре одражава широк спектар ултрабрзих молекулских процеса. Недавни развој кохерентне дводимензионалне спектроскопије фотонског еха отворио је могућност одређивања временске скале декохеренције екситона и приказивање сложене мреже путева преноса енергије у различитим фотосинтетичким пигмент-протеинским комплексима[2][1].

Многа, иако не сва, од ових истраживања изолују ЛХ2 тако што га растварају у детергенту, одвајајући га на тај начин од његове нативне средине у мембрани. Разлог

за овакву процедуру је знатно раасипање светлости од стране целих ћелија. Овако изолован комплекс може бити даље уграђен у вештачку мембрану и спреман за даље истраживање. На овом месту увек се поставља питање предности истраживања биолошких система *in vivo* због тачности и свеобухватности истог, али се, са друге стране, јављају и потешкоће проузроковане комплексности биолошке средине[3].

Преглед дела теорије и радова релевантних за овај рад обрађен је у прегледним радовима [5] и [1].

1.3 Репрезентације у квантној механици

Опис три репрезентације које се користе у квантној механици, Шредингерова, Хајзенбергова и интеракциона (Диракова), може се наћи у скоро сваком уџбенику квантне механике. Текст овог поглавља се ослања примарно на литературу [11] уз [12].

Приликом разматрања временске еволуције квантног система може се применити неки унитарни оператор $\hat{S}(t)$ који делује истовремено на векторе стања ($|\psi(t)\rangle \rightarrow \hat{S}(t)|\psi(t)\rangle$) и опсервабле ($\hat{A} \rightarrow \hat{S}(t)\hat{A}\hat{S}^{-1}(t)$). Овај оператор се често означава као оператор слике. На тај начин се прелази на изоморфно описивање, односно на другу репрезентацију (слику), што даје исте физичке предикције.

Шредингерова слика

У најједноставнијим описима квантног система користи се Шредингерова слика. Иако у општем случају хамилтонијан може зависити од времена, у предстојећем излагању биће узет временски независан хамилтонијан. Оператори су у Шредингеровој слици временски независни, док су вектори стања $|\psi(t)\rangle$ временски зависни и поковају се Шредингеровој једначини

$$i\hbar\partial_t |\psi_S(t)\rangle = \hat{H} |\psi_S(t)\rangle \quad \Rightarrow \quad |\psi_S(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} |\psi_S(0)\rangle = \hat{U}(t) |\psi_S(0)\rangle \quad (1.1)$$

где је $\hat{U}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}$ унитарни оператор еволуције¹, који се такође поковава Шредингеровој једначини $i\hbar\partial_t \hat{U}(t) = \hat{H}\hat{U}(t)$. У Шредингеровој слици оператор слике $\hat{S}(t)$ је јединични оператор. Уколико се изабере да оператор слике буде $\hat{S}(t) = \hat{U}^{-1}(t) = \hat{U}^\dagger(t)$ прелази се у Хајзенбергову слику.

Хајзенбергова слика

Циљ увођења Хајзенбергове слике је да се читава временска зависност система сада пребаци на операторе, $\hat{A}(t)$, при чему су вектори стања $|\psi\rangle$ временски независни. Означимо све векторе и операторе у Шредингеровој слици са индексом S , а у Хајзен-

¹По дефиницији, за временски зависан хамилтонијан, оператор еволуције показује зависност од почетног тренутка, t_0 , и разлике неког тренутка t и почетног тренутка t_0 , $\hat{U}(t - t_0, t_0)$. У овом тексту је ради једноставности записа коришћена конвенција да је почетни тренутак $t_0 = 0$. У литератури се често среће и запис $\hat{U}(t, t_0)$.

берговој са H . Вектор стања у Хајзенберговој слици је

$$|\psi_H(t)\rangle = |\psi_H(0)\rangle = |\psi_S(0)\rangle \quad (1.2)$$

а опсервабле

$$\hat{A}_H(t) = \hat{U}^\dagger(t) \hat{A}_S(t) \hat{U}(t) \quad (1.3)$$

Последња једначина је интегрални облик динамичког закона у Хајзенберговој слици. Посматрајући матричне елементе било ког оператора између било која два стања, закључује се да су Шредингерова и Хајзенбергова репрезентација дају идентичне физичке предикције:

$$\langle \psi'_S(t) | \hat{A} | \psi_S(t) \rangle = \langle \psi'(0) | \hat{U}^\dagger \hat{A} \hat{U} | \psi(0) \rangle = \langle \psi'(0) | \hat{A}(t) | \psi(0) \rangle \quad (1.4)$$

при чему су примењене једнакости (1.1) и (1.3). Код конзервативних квантних система ($\hat{H}_S$ не зависи од времена), еволуциони оператор је функција хамилтонијана, па комутира с њим, односно $\hat{U}^\dagger \hat{H}_S \hat{U} = \hat{H}_S$. Дакле, важи: $\hat{H}_H = \hat{H}_S$, односно $\hat{H}_H$ такође не зависи од времена.

Извод по времену оператора $\hat{A}(t)$ из једначине (1.3) даје:

$$\frac{d\hat{A}_H(t)}{dt} = \frac{d\hat{U}^\dagger(t)}{dt} \hat{A}_S(t) \hat{U}(t) + \hat{U}^\dagger(t) \frac{\partial \hat{A}_S(t)}{\partial t} \hat{U}(t) + \hat{U}^\dagger(t) \hat{A}_S(t) \frac{d\hat{U}(t)}{dt} \quad (1.5)$$

Ако се искористи чињеница да се оператор еволуције покорава Шредингеровој једначини: $i\hbar \frac{d\hat{U}(t)}{dt} = \hat{H}_S(t) \hat{U}(t)$, претходна једначина се записује у следећем облику

$$i\hbar \frac{d\hat{A}_H(t)}{dt} = \hat{U}^\dagger(t) \hat{H}_S(t) \hat{A}_S(t) \hat{U}(t) + i\hbar \frac{\partial \hat{A}_H(t)}{\partial t} + \hat{U}^\dagger(t) \hat{A}_S(t) \hat{H}_S(t) \hat{U}(t) \quad (1.6)$$

где је $\partial_t \hat{A}_H(t) \stackrel{\text{def}}{=} \hat{U}^\dagger(t) \frac{\partial \hat{A}_S(t)}{\partial t} \hat{U}(t)$. Ако се између $\hat{H}_S$ и $\hat{A}_S$ уврсти $\hat{I} = \hat{U}(t) \hat{U}^\dagger(t)$, онда се користећи једначину (1.3) за оператор $\hat{A}$ и $\hat{H}$ добија:

$$i\hbar \frac{d\hat{A}_H(t)}{dt} = -\hat{H}_H(t) \hat{A}_H(t) + i\hbar \frac{\partial \hat{A}_H(t)}{\partial t} + \hat{A}_H(t) \hat{H}_H(t) \quad (1.7)$$

Коначно следи:

$$\frac{d}{dt} \hat{A}_H(t) = \frac{1}{i\hbar} [\hat{A}_H(t), \hat{H}_H(t)] + (\partial_t \hat{A}_H)(t) \quad (1.8)$$

што представља диференцијални облик закона кретања у Хајзенберговој слици.

Интеракциона слика

Последња репрезентација, интеракциона (Диракова) слика, примењује се на квантне системе чији се хамилтонијан природно може записати као хамилтонијан са пертурбацијом. Својствени проблем везан за непертурбовани хамилтонијан $\hat{H}_0$ се може решити, док је $\hat{H}'(t)$, уопштено, временски зависна „мала” пертурбација на систем.

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'(t), \quad \text{где је} \quad \hat{H}_0 |n_0\rangle = \epsilon_{n_0} |n_0\rangle \quad (1.9)$$

Појам „интеракциона” потиче од тога што пертурбација $\hat{H}'(t)$ највероватније представља интеракцију система са спољашњим пољем у случају временски зависног хамилтонијана, односно интеракцију честица унутар многочестичног система у случају временски независног хамилтонијана.

Претпоставимо да непертурбовани хамилтонијан $\hat{H}_0$ дефинише еволуциони оператор $\hat{U}_0(t)$, то јест да важи

$$i\hbar \frac{d\hat{U}_0(t)}{dt} = \hat{H}_0(t)\hat{U}_0(t) \quad (1.10)$$

У интеракционој слици по дефиницији бива узето: $\hat{S}(t) = \hat{U}_0^{-1}(t) = \hat{U}_0^\dagger(t)$. Дакле, може се рећи да је интеракциона слика заправо Хајзенбергова слика у односу на непертурбовани хамилтонијан.

Даље, потребно је описати и пертурбацију. Нека је $\hat{U}(t)$ прави еволуциони оператор система који дефинише пертурбовани хамилтонијан:

$$i\hbar \frac{d\hat{U}(t)}{dt} = \hat{H}(t)\hat{U}(t) \quad (1.11)$$

Важи дефиниција:

$$\hat{U}(t) \stackrel{\text{def}}{=} \hat{U}_0(t)\hat{U}'(t) \quad (1.12)$$

Уколико се последња једначина диференцира по времену, користећи уз то једначине (1.9) и (1.12), добија се:

$$i\hbar \frac{d\hat{U}_0}{dt} \hat{U}' + i\hbar \hat{U}_0 \frac{d\hat{U}'}{dt} = (\hat{H}_0 + \hat{H}')\hat{U}_0\hat{U}' \quad (1.13)$$

Уколико заменимо први извод с леве стране по једначини (1.10), одређени чланови са леве и десне стране једнакости се пониште. Уз множење са леве стране оператором $\hat{U}_0^\dagger$, следи

$$i\hbar \frac{d\hat{U}'(t)}{dt} = \hat{H}'_I(t)\hat{U}'(t) \quad (1.14)$$

при чему је уведена следећа дефиниција:

$$\hat{H}'_I(t) \stackrel{\text{def}}{=} \hat{U}_0^\dagger(t)\hat{H}'(t)\hat{U}_0(t) \quad (1.15)$$

Шредингерове једначине по унитарним операторима (1.10) и (1.14) су заправо спрегнуте једначине јер се у (1.14) појављује зависност од непертурбованог хамилтонијана $\hat{H}_0(t)$.

По дефиницији интеракционе слике, вектор стања је

$$|\psi_I(t)\rangle \stackrel{\text{def}}{=} \hat{S}(t) |\psi_S(t)\rangle \quad (1.16)$$

односно

$$|\psi_I(t)\rangle = \hat{U}_0^\dagger(t) |\psi_S(t)\rangle = e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} |\psi_S(t)\rangle . \quad (1.17)$$

при чему је јасно да је изабрано да непертурбовани хамилтонијан $\hat{H}_0$ буде независан од времена. Како у Шредингеровој слици важи: $|\psi_S(t)\rangle = \hat{U}(t) |\psi_S(0)\rangle$, уведећи дефиницију (1.12) за операторе у интеракционој слици ова једнакост постаје даље: $|\psi_S(t)\rangle = \hat{U}_0 \hat{U}'(t) |\psi_S(0)\rangle$. Из овога следи да је вектор стања у интеракционој слици:

$$|\psi_I(t)\rangle = \hat{U}'(t) |\psi_S(0)\rangle = \hat{U}'(t) |\psi_I(0)\rangle \quad (1.18)$$

Последња једнакост у претходној формули проистиче из тога што је унитарни оператор у једначини (1.17) у почетном тренутку дефинисан као јединични оператор. Дакле, еволуција система је разложена на непертурбовану, која делује на опсервабле, и аналогно је издвојена еволуција стања изражена пертурбационим еволуционим оператором $\hat{U}'(t)$.

Уколико се у Шредингеровој једначини записаној у Шредингеровој слици: $i\hbar \partial_t |\psi_S(t)\rangle = \hat{H}(t) |\psi_S(t)\rangle$, пређе у интеракциону слику користећи формулу (1.17), добија се:

$$i\hbar \partial_t (e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} |\psi_I(t)\rangle) = (\hat{H}_0 + \hat{H}'(t)) |\psi_S(t)\rangle \quad (1.19)$$

Преуређење претходне једначине са поновним коришћењем дефиниције (1.17) резултира:

$$i\hbar \partial_t |\psi_I(t)\rangle = (e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \hat{H}'(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t}) |\psi_I(t)\rangle \quad (1.20)$$

па се на крају добија исти облик Шредингерове једначине, сада дат у интеракционој слици:

$$i\hbar \partial_t |\psi_I(t)\rangle = \hat{H}'(t) |\psi_I(t)\rangle \quad (1.21)$$

1.4 Хајзенбергове једначине кретања за линеарни хармонијски осцилатор

Уколико лествичасте операторе креације $\hat{b}^\dagger$ и анихилације $\hat{b}$ представимо у Хајзенберговој слици, по дефиницијама из претходног поглавља, важиће:

$$\hat{b}(t) = e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{b} e^{-i\hat{H}t/\hbar} \quad (1.22)$$

где је хамилтонијан у овом случају хамилтонијан линеарног хармонијског осцилатора $\hat{H} = \hbar\omega(\hat{b}^\dagger \hat{b} + \frac{1}{2})$. Уколико се претходна једначина диференцира по времену, добија се:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{b}(t) = [\hat{b}(t), \hat{H}(t)] = \hbar\omega \hat{b}(t) \quad (1.23)$$

при чему се комутатор разлаже као:

$$[\hat{b}, \hat{H}] = \hbar\omega(\hat{b}\hat{b}^\dagger\hat{b} + \frac{1}{2}\hat{b} - \hat{b}^\dagger\hat{b}\hat{b} - \frac{1}{2}\hat{b}) = \hbar\omega[\hat{b}, \hat{b}^\dagger]\hat{b} = \hbar\omega\hat{b} \quad (1.24)$$

Решавајући сада диференцијалну једначину (1.23), лако се добија:

$$\hat{b}(t) = \hat{b}e^{-i\omega t} \quad (1.25)$$

Слично се показује и за оператор креације:

$$\hat{b}^\dagger(t) = \hat{b}^\dagger e^{i\omega t} \quad (1.26)$$

1.5 Оператор густине

Дефиниција и основна својства оператора густине написане у наставку прилагођене су углавном из референце [13], уколико није другачије назначено.

1.5.1 Дефинисање оператора густине

Очекивана вредност неког оператора у квантном систему репрезентованом таласном функцијом $|\psi\rangle$ је:

$$\langle \hat{A}(t) \rangle = \langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle \quad (1.27)$$

Узимајући да се $|\psi\rangle$ може записати у базису $\{|n\rangle\}$ као $|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |n\rangle$, очекивана вредност поприма облик:

$$\langle \hat{A}(t) \rangle = \sum_{n,m} c_n(t) c_m^*(t) \langle m | \hat{A} | n \rangle \equiv \sum_{n,m} c_n(t) c_m^*(t) A_{mn} \quad (1.28)$$

Уведимо на овом месту оператор густине:

$$\hat{\rho}(t) \equiv |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)| \quad (1.29)$$

Када се вектори стања из претходне дефиниције запишу у базису стања, добија се:

$$\hat{\rho}(t) = \sum_{n,m} c_n(t) c_m^*(t) |n\rangle \langle m| = \sum_{n,m} \rho_{nm}(t) |n\rangle \langle m| \quad (1.30)$$

при чему је матрични елемент оператора густине $\hat{\rho}_{nm}(t) = c_n(t) c_m^*(t)$. Једначина (1.28) може стога бити записана и као:

$$\langle \hat{A}(t) \rangle = \sum_{n,m} A_{mn} \rho_{nm}(t) \equiv \text{Tr} [\hat{A} \hat{\rho}(t)] \quad (1.31)$$

Основна својства операције трага описане су у Додатку А.

На овај начин, коришћењем оператора густине, квантно-механичко стање представљамо матрицом, радије него вектором. Стање које се може представити једном таласном функцијом се назива чисто стање (енгл. *pure state*). На основу постулата квантне механике, систем је на тај начин у потпуности описан. Међутим, у општијем случају, стање квантно-механичког система не мора бити чисто. У том циљу, посматрајмо ансамбл система са расподелом вероватноће која описује вероватноћу P_k да се систем

нађем у одговарајућем чистом стању $|\psi_k(t)\rangle$, где је P_k ненегативна и нормализована вероватноћа: $\sum_k P_k = 1$. Тада је оператор густине дат формулом:

$$\hat{\rho}(t) \equiv \sum_k P_k |\psi_k(t)\rangle \langle \psi_k(t)| \quad (1.32)$$

За све $P_k = 0$ сем једног који је онда, сходно нормализацији вероватноће, $P_k = 1$, систем се налази у чистом стању. Уколико то није случај, систем се описује једначином (1.32) и тада је он у мешаном стању (енгл. *mixed state*) које се не може репрезентовати само једном таласном функцијом као што је то случај са чистим стањем. Користећи опет базис $\{|n\rangle\}$, матрични елементи оператора густине у општем случају мешаног стања су:

$$\rho_{nm} = \sum_k P_k \langle n | \psi_k \rangle \langle \psi_k | m \rangle \quad (1.33)$$

Статистички оператор се може, попут сваког оператора, представити у својственом базису неке опсервабле. Уколико се за то изабере својствени базис хамилтонијана, то јест енергетска репрезентација, $\hat{\rho}$ се онда репрезентује матрицом која се назива матрица густине. Како на основу Лиувилове теореме $i\hbar \frac{d\hat{\rho}}{dt} = [\hat{H}, \hat{\rho}]$ следи $[\hat{H}, \hat{\rho}] = 0$ за равнотежне квантне ансамбле, што је испуњено ако је $\hat{\rho}$ нека функција хамилтоновог оператора, одабир баш енергетске репрезентације има великог смисла. Због овог честог одабира, неретко у литератури и говорном језику појмови *ойерајџор ђусџине* и *мајџрица ђусџине* постају синонимима [14]. Приметимо да уколико је до сада коришћен произвољни базис $\{|n\rangle\}$ заправо својствени базис хамилтонијана, у равнотежним кватним системима, једначина (1.33) би представљала стриктно говорећи и елементе матрице густине.

Оператор густине $\hat{\rho}$ је ермитски оператор

$$\rho_{nm}^*(t) = \rho_{mn}(t) \quad (1.34)$$

Дијагонални елементи $\hat{\rho}$ у било којој репрезентацији су ненегативни

$$\hat{\rho}_{nn} = \sum_k P_k \langle n | \psi_k \rangle \langle \psi_k | n \rangle = \sum_k P_k |\langle n | \psi_k \rangle|^2 \quad (1.35)$$

па се ρ_{nn} може схватити као вероватноћа да се систем нађе у стању $|n\rangle$ детекцијом кроз анализатор који одбија сва стања ортогонална на $|n\rangle$ (остала стања из ортонормираног базиса $\{|n\rangle\}$). Они се означавају као популације. Недијагонални елементи ρ_{nm} су у општем случају комплексни бројеви и могу садржати фазу. Њихов модул $|\rho_{nm}|$ и фаза $\frac{1}{2} \ln \frac{\rho_{nm}^*}{\rho_{nm}}$ се означавају као популације и кохеренције, редом. Опадање недијагоналних елемената се означава као дефазирање.

Траг $\hat{\rho}$ је јединични:

$$\text{Tr} \hat{\rho}(t) = 1 \quad (1.36)$$

што следи из нормализационог услова. Ово је универзална особина $\hat{\rho}$, то јест односи се и на чиста и на мешана стања.

Разлика између чистог и мешаног стања се пак види у трагу квадрата оператора густине:

$$\text{Tr} \hat{\rho}^2(t) \leq 1 \quad (1.37)$$

при чему једнакост важи за чисто стање, а релација „мање” за мешано стање.

Квадрат модула сваког недијагоналног елемента је мањи (у случају мешаног стања) или једнак (у случају чистог стања) од производа одговарајућих дијагоналних елемената (Шварцова неједнакост):

$$\rho_{nn}\rho_{mm} \geq |\rho_{nm}|^2 \quad (1.38)$$

1.5.2 Редуковани оператор густине

Битна предност оператора густине је његова могућност да се ансамбл система представи на компактан начин преко мешаног стања. Додатна предност је и могућност да се опише само одређени део система при чему се добија редукован опис система. Пошто укупни оператор густине садржи више информација од оних које су потребне за жељено изучавање система, а при томе врло често је тешко решавати укупни систем због великог броја степени слободе, прибегава се методи редукованог оператора густине.

Претпоставимо да се укупни хамилтонијан отвореног квантног система може представити као:

$$\hat{H} = \hat{H}_S(q_S) + \hat{H}_B(q_B) + \hat{H}'(q_S, q_B) \quad (1.39)$$

где $\hat{H}_S$, $\hat{H}_B$ и $\hat{H}'$ представљају релевантни систем, резервоар (енгл. *bath*) и њихову интеракцију. Обично систем садржи неколико степени слободе који су заправо од интереса, q_S , док резервоар садржи много степени слободе, q_B .

Укупан оператор густине, који ће у даљем тексту бити означен као $\hat{W}(t)$ ², у уједињеном фазном простору система и резервоара је исувише компликован да би се израчунао експлицитно, и у општем случају се не може записати као тензорски производ оператора који одговарају подсистемима S и B . У случају када би интеракциони члан $\hat{H}'(q_S, q_B)$ био једнак нули, укупни оператор густине би се могао записати као производ два оператора густине: за систем S и резервоар B . Оператор густине редукован на подсистем S се може добити усредњавањем $\hat{W}(t)$ по степенима слободе подсистема B . Ова редукција се успоставља применом операције трага у Хилбертовом простору подсистема B и у општем интерагујућем случају гласи[2]:

$$\hat{\rho}(t) = \text{Tr}_B \{ \hat{W}(t) \} \quad (1.40)$$

Претходну дефиницију можемо образложити поступније на следећи начин [13]. Како је фокус интересовања у нашем случају систем, средњу вредност неког оператора за систем S можемо представити као:

$$\langle \hat{A}(q_S) \rangle = \text{Tr} \{ \hat{W} \hat{A}(q_S) \} \quad (1.41)$$

²Некада се означава и као оператор густине света, енгл. *world*, па отуда и ознака W .

Ово пак не захтева рачунање својствених стања система и резервоара. Да би се то показало, представимо својствена стања система и резервоара:

$$\hat{H}_S |a\rangle = E_a |a\rangle \quad (1.42)$$

$$\hat{H}_B |\alpha\rangle = E_\alpha |\alpha\rangle \quad (1.43)$$

Директан производ ових стања, $|a\alpha\rangle$, представља комплетан скуп у заједничком простору система и резервоара ($\mathcal{H} = \mathcal{H}_S \otimes \mathcal{H}_B$):

$$\sum_{a,\alpha} |a\alpha\rangle \langle a\alpha| = 1 \quad (1.44)$$

Због постојања $\hat{H}'$, ова стања, $|a\alpha\rangle$, нису уједно и својствена стања укупног хамилтонијана. Како пак ова стања чине комплетан базисни сет, траг се може представити преко њих као:

$$\langle \hat{A}(q_S) \rangle = \sum_{\substack{a,b \\ \alpha,\beta}} \langle a\alpha | \hat{W}(t) | b\beta \rangle \langle b\beta | \hat{A}(q_S) | a\alpha \rangle \quad (1.45)$$

при чему је додатно јединични оператор уметнут између оператора $\hat{W}$ и $\hat{A}$. Како $\hat{A}$ не зависи од степени слободе резервоара, његови степени слободе се могу преписати као:

$$\langle b\beta | \hat{A}(q_S) | a\alpha \rangle = \langle b | \hat{A}(q_S) | a \rangle \langle \beta | \alpha \rangle \quad (1.46)$$

где се први матрични елемент рачуна у потпростору система, а други у потпростору резервоара, при чему је $\langle \beta | \alpha \rangle = \delta_{\alpha\beta}$ због ортонормираности базе вектора стања резервоара. Једначина (1.45) постаје

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_{\substack{a,b \\ \alpha}} \langle a\alpha | \hat{W}(t) | b\alpha \rangle \langle b | \hat{A} | a \rangle \quad (1.47)$$

На овом месту дефинишимо редуковани матрицу густине:

$$\rho_{ab}(t) \equiv \sum_{\alpha} \langle a\alpha | \hat{W}(t) | b\alpha \rangle = \langle a | \text{Tr}_B \hat{W}(t) | b \rangle \quad (1.48)$$

Стога једначина (1.47) преузима облик:

$$\langle \hat{A}(q_S) \rangle = \sum_{a,b} \rho_{ab}(t) A_{ba} \equiv \text{Tr}_S \{ \hat{\rho}(t) \hat{A} \} \quad (1.49)$$

У претходним једначинама Tr_B и Tr_S представљају парцијалне трагове по степенима слободе резервоара и система, редом. Важи:

$$\text{Tr} = \text{Tr}_B \text{Tr}_S \quad (1.50)$$

Уколико је могуће наћи редуковани оператор густине, дефинисан у потпростору степени слободе система, а да се при томе заобиђе читав систем $\hat{W}$, проблем је знатно упрошћен. Уколико смо заинтересовани само за опсервабле повезане са подсистемом S , редуковани оператор густине ипак садржи све потребне информације. Овде треба напоменути да ова процедура може да се примени и у супротном случају, када оператор од интереса зависи само од степена слободе резервоара, када би се вршила операција трага по степенима слободе система. Случај када оператор зависи од степена слободе и система и резервоара захтева укупан оператор густине у заједничком простору система и резервоара.

Пропратни наслов поглава о редукованом оператору густине у књизи [13], који гласи „Истина али не цела истина” (енгл. *The truth but not the whole truth*), сасвим лепо пружа квалитативни опис редукованог оператора густине $\hat{\rho}$ и свега горе наведеног, поредећи га при томе са укупним оператором густине $\hat{W}$.

1.6 Хамилтонијан молекуларног агрегата

Тренутно поглавље се примарно ослања на референцу [2], уколико није другачије наведено.

Претпоставићемо да се систем од интереса састоји од молекула чије су димензије много мање од таласне дужине светлости (~ 500 nm), односно да интеракција молекула са светлошћу доминатно потиче од његовог диполног момента прелаза[4]. Другим речима, сматраћемо да се интеракција молекула и поља може адекватно описати као интеракција дипола и поља. Стога, укупан хамилтонијан који описује проблем је:

$$\hat{H} = \hat{H}_S + \hat{H}_B + \hat{H}_{SB} + \hat{H}_{rad} = \hat{H}_{mol} - \hat{\mu} \cdot \mathbf{E}(t) \quad (1.51)$$

Приметимо да у овој формули вектор електричног поља зависи само од времена, али не и од положаја што би одговарало општем случају. Разлог за то је горе поменута претпоставка о односу димензија молекула и таласне дужине светлости.

Члан $\hat{H}_S$ представља део Хамилтонијана који се односи на систем и обухвата све степене слободе, односно стања, молекулског система које је неопходно експлицитно укључити. То су обично електронска стања којима се може директно управљати помоћу светлости, мада понекад то може укључивати и одређене вибрационе или друге нивое. У овом раду проучавани су само електронски степени слободе система. Ова електронска стања система су колективна, једноструко побуђена стања (енгл. *collective singly-excited states*). У систему од N молекула постоји N побуђених стања код којих је само један молекул у ексцитованом, а остали молекули су у основном стању: $|1\rangle = |e_1\rangle |g_2\rangle \dots |g_N\rangle$, $|2\rangle = |g_1\rangle |e_2\rangle \dots |g_N\rangle$, итд., при чему су енергије система у стањима $|1\rangle, |2\rangle, \dots |N\rangle$ у општем случају различите, $\epsilon_1 \neq \epsilon_2 \neq \dots \neq \epsilon_N$. Основно стање је комбинација у којој су сви молекули у својим основним стањима: $|g\rangle = |g_1\rangle |g_2\rangle \dots |g_N\rangle$. Хамилтонијан система се може онда расписати на чланове:

$$\hat{H}_S = \epsilon_0 |g\rangle \langle g| + \sum_n \epsilon_n |n\rangle \langle n| + \sum_n \sum_{m \neq n} J_{mn} |m\rangle \langle n| \quad (1.52)$$

Први сабирак у претходној једначини се често изноставља јер се енергија основног стања система ϵ_0 поставља на нулту референтну вредност. Други члан представља вертикалне екситације и већ поменуте енергије једноструко побуђених електронских стања, ϵ_n . Енергијска величина у трећем сабирку, J_{mn} , односи се на електронско (екситонско) спрежање, које је углавном дипол-дипол природе. Овако записан, хамилтонијан из (1.52) је представљен у такозваном базису чворова (или локализованом базису). Означимо сада са $|\alpha\rangle$ својствена стања хамилтонијана $\hat{H}_S$ са енергијама E_α . Ово су колективна електронска стања, односно екситони, који су, у општем случају, делокализовани преко свих хромофора. Ова делокализација се може представити преко развоја:

$$|\alpha\rangle = \sum_n c_n |n\rangle \quad (1.53)$$

Стога, хамилтонијан система записан у екситонском базису поприма облик спектралне декомпозиције:

$$\hat{H}_S = \sum_\alpha \hbar\omega_\alpha |\alpha\rangle \langle\alpha| \quad (1.54)$$

односно важи $\hat{H}_S |\alpha\rangle = E_\alpha |\alpha\rangle$.

Други члан у (1.51), H_B , представља резервоар (енгл. „bath”), који у систему узрокује дефазирање и енергијску релаксацију. Њега можемо записати као:

$$\hat{H}_B = \sum_{n,\xi} \hbar\omega_{n\xi} \left(\frac{\hat{x}_{n\xi}^2}{2} + \frac{\hat{p}_{n\xi}^2}{2} \right) \quad (1.55)$$

где су $\hat{x}_{n\xi}$ и $\hat{p}_{n\xi}$ бездимензиони оператори положаја и импулса. Сумација по n броји индивидуалне молекуле резервоара, а она по ξ модове који, у општем случају, обухватају високофреквентне интрамолекуларне модове и нискофреквентне модове кретања протеинске матрице. Овај модел хармонијског осцилатора се може записати и преко лествичастих оператора као:

$$\hat{H}_B = \sum_{n,\xi} \hbar\omega_{n\xi} \left(\hat{b}_{n\xi}^\dagger \hat{b}_{n\xi} + \frac{1}{2} \right) \quad (1.56)$$

где су $\hat{b}_{n\xi}^\dagger$ и $\hat{b}_{n'\xi'}$ бозонски оператори креације и анихилације једног кванта $\omega_{n\xi}$ који задовољавају комутациону релацију $[\hat{b}_{n\xi}, \hat{b}_{n'\xi'}^\dagger] = \delta_{nn'}\delta_{\xi\xi'}$.

Сваки молекул је линеарно спрегнут са резервоаром, па трећи члан у укупном хамилтонијану из (1.51), H_{SB} , представља пертурбацију и одговара интеракцији између система и резервоара:

$$\hat{H}_{SB} = - \sum_{n,\xi} \hbar\omega_\xi d_{\xi,nn} q_\xi |n\rangle \langle n| \quad (1.57)$$

где су величине ω_ξ фреквенција осциловања ξ -тог вибрационог мода у резервоару, $d_{\xi,nn}$ бездимензиони фактор који карактерише јачину електрон-фонон интеракције, q_ξ бездимензиона координата ξ -тог вибрационог мода у резервоару.

Збир до сада објашњења три члана укупног хамилтонијана, $\hat{H}_S$, $\hat{H}_B$ и $\hat{H}_{SB}$, представља тзв. молекулски део система, $\hat{H}_{mol}$. Последњи члан $\hat{H}_{rad}$ представља диполну интеракцију система и поља,

$$\hat{H}_{rad} = -\hat{\mu} \cdot \mathbf{E}(t) \quad (1.58)$$

где је:

$$\hat{\mu} = \sum_e (\mu_{ge} |g\rangle \langle e| + \mu_{eg} |e\rangle \langle g|) \quad (1.59)$$

оператор поларизације, чисто електронске природе. Величине $\mu_{ge} = \langle g|\hat{\mu}|e\rangle$ и $\mu_{eg} = \langle e|\hat{\mu}|g\rangle$ су матрични елементи оператора поларизације. Електромагнетно поље, дакле, индукује вертикалне електронске прелазе између основног $|g\rangle$ и побуђених стања $|e\rangle$.

Хамилтонијан резервоара се може раставити на чланове у којима фигуришу само основно, односно само побуђена стања:

$$\hat{H}_B = H_B |g\rangle \langle g| + H_B \sum_e |e\rangle \langle e| \quad (1.60)$$

Молекулски хамилтонијан се онда може прегруписати:

$$\hat{H}_{mol} = \hat{H}_S + \hat{H}_B + \hat{H}_{SB} = \hat{H}_g + \hat{H}_e \quad (1.61)$$

при чему члан се $\hat{H}_g$ односи само на основно стање:

$$\hat{H}_g = H_B |g\rangle \langle g| \quad (1.62)$$

а члан $\hat{H}_e$ само на побуђена стања:

$$\hat{H}_e = H_B \sum_e |e\rangle \langle e| + \hat{H}_S + \hat{H}_{SB} \quad (1.63)$$

Спектроскопски експерименти се обично описују коришћењем семикласичне апроксимације. Према овој апроксимацији, упадно електромагнетно поље, као и емитовани сигнал, посматрају се као класична (електрична) поља, док се молекуларни систем сматра квантним објектом. Овај опис се примењује на већину експерименталних ситуација, осим ако се квантна својства светлости експлицитно не истражују, што није случај за кохерентна поља која би се односила на овај рад. Унутар семикласичне апроксимације, експеримент се формално дели на две фазе. Најпре, квантни систем интерагује са долазећим пољем. Ова интеракција се описује помоћу оператора поларизације (или диполног момента прелаза). Под утицајем спољашњег поља, систем се помера из равнотежног стања и тиме ствара неравнотежну временски зависну поларизацију. У другој фази, очекивана вредност индуковане поларизације постаје извор поља сигнала[2].

Изучавање апсорпционог спектра открива, како својства прелаза (у погледу величина оператора поларизације μ_{eg} и фреквенције прелаза ω_{eg}), тако и својства његовог спрезања са околином (у погледу функције облика ширења линије $g(t)$). У електронској спектроскопији често се може претпоставити да систем у термалној равнотежи (у

којој се налази пре побуђивања спољашњим пољима) постоји искључиво у основном електронском стању $|g\rangle$, јер је термална енергија много мања од оптичког енергијског процепа. [2][4] Његов укупни оператор густине се у овом почетном равнотежном стању може представити као производ оператора густине резервоара и система:

$$\hat{W}^{eq} = \hat{\rho}_B^{eq} |g\rangle \langle g| \quad (1.64)$$

где је равнотежна матрица густина резервоара:

$$\hat{\rho}_B^{eq} = \frac{e^{-\beta \hat{H}_B}}{Z_B} = \frac{e^{-\beta \hat{H}_B}}{\text{Tr}_B e^{-\beta \hat{H}_B}} \quad (1.65)$$

У изучавању оваквих система, примењују се често две битне апроксимације, узете у обзир и у овом раду. Прва је та да се укупни оператор густине у било ком тренутку може факторизовати на две компоненте:

$$\hat{W}(t) \approx \hat{\rho}(t) \hat{\rho}_B^{eq} \quad (1.66)$$

где је $\hat{\rho}$ (редукована) матрица густине система, а $\hat{\rho}_B^{eq}$ матрица густине резервоара у равнотежном стању. Ова апроксимација се означава као Борнова апроксимација или *ansatz* сепарабилности. Као што је објашњено у поглављу 1.5.2, ово у општем случају не важи, зато се и уводи само као апроксимација. Друга апроксимација, која се до сада наслеђује поредећи једначине (1.66) и (1.64), јесте да резервоар све време у равнотежном стању, ρ_B^{eq} . [2]

1.7 Једначина кретања оператора густине

Приликом рада у репрезентацији оператора густине, јавља се потреба за описивањем временске еволуције истог, слично као у случају временски зависне Шредингерове једначине у репрезентацији вектора стања:

$$\frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} |\psi(t)\rangle \quad (1.67)$$

Као што је и описано у поглављу 1.5.1, преко дефиниције (1.29), укупни оператор густине, који описује систем у ширем смислу, дефинише се као:

$$\hat{W}(t) = |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)| \quad (1.68)$$

Полазећи од идеје да оператор густине диференцирамо по времену слично као вектор стања у Шредингеровој једначини, лако се показује, примењујући временски зависну Шредингерову једначину (1.67) и дефиницију укупног оператора густине (1.68), да важи:

$$\frac{\partial \hat{W}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{W}] \quad (1.69)$$

Ова једначина се назива Лиувил – фон Нојманова (*Liouville – von Neumann*, ЛфН) једначина.

Уводећи појам супероператора, ЛфН једначине се може записати и на следећи начин:

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{W}(t) = -\frac{i}{\hbar} \mathcal{L} \hat{W}(t) \quad (1.70)$$

где Лиувилев супероператор делује на произвољан оператор $\hat{A}$ као:

$$\mathcal{L} \hat{A} = [\hat{H}, \hat{A}] \quad (1.71)$$

Уместо рада у Лиувилевом простору, вратимо се на једначину (1.69) и препиши-мо сада проблем у интеракционој слици. Напоменимо да је ради једноставности при писању величина занемарана ознака за интеракциону слику I у суперскрипту, па се све величине односе на интеракциону слику, уколико другачије није назначено. Оператор густине испољава трансформацију:

$$\hat{W} = e^{-\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_S + \hat{H}_B)t} \hat{W}(t) e^{\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_S + \hat{H}_B)t} \quad (1.72)$$

Када се ова једначина диференцира по времену, изједначи се добијена десна страна са десном страном једначине (1.69):

$$\begin{aligned} -i [\hat{H}_S + \hat{H}_B, \hat{W}] &= e^{-\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_S + \hat{H}_B)t} \frac{d\hat{W}(t)}{dt} e^{\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_S + \hat{H}_B)t} \\ &- ie^{-\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_S + \hat{H}_B)t} (\hat{H}_S + \hat{H}_B) \hat{W}(t) e^{\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_S + \hat{H}_B)t} \\ &+ ie^{-\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_S + \hat{H}_B)t} \hat{W}(t) (\hat{H}_S + \hat{H}_B) e^{\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_S + \hat{H}_B)t} \end{aligned} \quad (1.73)$$

Множењем с лева оператором $e^{\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_S + \hat{H}_B)t}$ и с десна $e^{-\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_S + \hat{H}_B)t}$ добија се коначно:

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{W}(t) = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}_{SB}(t), \hat{W}(t)] \quad (1.74)$$

при чему је примењено својство да $e^{\pm \frac{i}{\hbar}(\hat{H}_S + \hat{H}_B)t}$ комутира са $\hat{H}_S + \hat{H}_B$, као и дописивање јединице у виду $e^{\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_S + \hat{H}_B)t} e^{-\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_S + \hat{H}_B)t}$ између оператора $\hat{H}_{SB}$ и $\hat{W}$. Ознака $\hat{H}_{SB}(t)$ представља хамилтонијан интеракције система и резервора у интеракционој слици:

$$\hat{H}_{SB}(t) = e^{\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_S + \hat{H}_B)t} \hat{H}_{SB} e^{-\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_S + \hat{H}_B)t} \quad (1.75)$$

Интеграција једначине (1.74) од почетног тренутка t_0 даје:

$$\hat{W}(t) = \hat{W}_0 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau [\hat{H}_{SB}(\tau), \hat{W}(\tau)] \quad (1.76)$$

где је:

$$\hat{W}_0 = \hat{W}(t_0) = |g\rangle \langle g| \hat{\rho}_B^{eq} \quad (1.77)$$

Уврстимо сада резултат (1.76) у десну страну једначине (1.74):

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{W}(t) = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}_{SB}(t), \hat{W}_0] - \frac{1}{\hbar^2} \int_{t_0}^t d\tau [\hat{H}_{SB}(t), [\hat{H}_{SB}(\tau), \hat{W}(\tau)]] \quad (1.78)$$

Напоменимо да до сада није коришћена никакаква апроксимација, па је израз (1.78) егзактан. Поједностављења се могу направити на овом месту базирајући се на два аргумента. Први је да се члан $\hat{W}(t_0)$ у једначини кретања (1.78) појављује линеарно. Ако претпоставимо да је систем дисипативан под утицајем резервоара, почетни услов после довољно великог времена ће бити „заборављен”. Други аргумент каже да овај почетни услов представља референтну тачку проблема. Под претпоставком да се резервоар састоји од хармонијских осцилатора и да је спрега између система и резервоара линеарна по координатама резервоара (једначина (1.57)), ти чланови ишчезавају приликом усредњавања по равнотежном стању резервоара, уколико густина W_0 за координате резервоара одговара канонском ансамблу (једначина (1.65)). Имајући то у виду, можемо оправдано занемарити почетни услов, поставити t_0 на негативну бесконачност, извршити операцију трага по резервоару и добити једначину кретања за редукovanу матрицу густине $\hat{\rho}(t) = \text{Tr}_B \hat{W}(\tau)$:

$$\frac{d}{dt} \hat{\rho}(t) = \int_{-\infty}^t d\tau \text{Tr}_B [\hat{H}_{SB}(t), [\hat{H}_{SB}(\tau), \hat{W}(\tau)]] \quad (1.79)$$

Ова једначина кретања је непертурбативна и обично се поједностављује коришћењем различитих апроксимација. Стандардне процедуре подразумевају коришћење Борнове апроксимације (једначина (1.66) у поглављу 1.6).

У егзактну једначину (1.78) применимо следећи апроксимативни поступак, систематично разложен у наставку. Ако се у дефиницији укупног оператора густине у интеракционој слици, (1.68) замени таласна функција у интеракционој слици, (1.17), добија се:

$$\hat{W}(t) = \hat{U}'(t) \hat{W}(t_0) \hat{U}'^\dagger(t) \quad (1.80)$$

где је $|\psi_S(t_0)\rangle \langle \psi_S(t_0)| \stackrel{\text{def}}{=} \hat{W}(t_0) \equiv \hat{W}_0$. Оператор еволуције $\hat{U}'(t)$, по једначини (1.14), бива:

$$\hat{U}'(t) = \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t ds \hat{H}_{SB}(s) \right) \quad (1.81)$$

што је, када се развије у ред, приближно једнако:

$$\hat{U}'(t) \approx 1 + \left(-\frac{i}{\hbar} \right) \int_{t_0}^t ds_1 \hat{H}_{SB}(s_1) + \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_{t_0}^t ds_1 \int_{t_0}^{s_1} ds_2 \hat{H}_{SB}(s_1) \hat{H}_{SB}(s_2) \quad (1.82)$$

На овом месту применимо следећу апроксимацију. Посматрајмо само прва два члана у развоју за оператор еволуције у претходној једначини. На тај начин оператор густине

из израза (1.80) се трансформише у:

$$\begin{aligned}\hat{W}(t) &= \left(1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t ds_1 \hat{H}_{SB}(s_1)\right) \hat{W}_0 \left(1 + \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t ds_1 \hat{H}_{SB}(s_1)\right) \\ &= \hat{W}_0 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t ds [\hat{H}_{SB}(s), \hat{W}_0]\end{aligned}\quad (1.83)$$

Сада можемо поредити егзактно (1.76) и приближно (1.83) решење за једначину кретања укупног оператора у интеракционој слици.

До сада је пертурбација читавог система представљала интеракцију система (у ужем смислу) и резервоара. Сада у систем уведемо и интеракцију са електромагнетним зрачењем, односно у укупан хамилтонијан укључимо и $\hat{H}_{rad}$. ЛфН једначина у случају интеракције система са светлошћу постаје:

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{W}(t) = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}_{rad}(t), \hat{W}(t)] \quad (1.84)$$

при чему је извршена иста аналогија извођења као за једначину (1.74). Вођени идејом о узимању само појединих чланова из развоја оператора $\hat{U}'(t)$ у једначини (1.82) (а потом и у једначини (1.83)), односно узимању појединих чланова у једначини (1.76), укупни оператор густине записујемо као:

$$\hat{W}(t) = \hat{W}_0 + \hat{W}^{(1)}(t) + \hat{W}^{(2)}(t) + \dots \quad (1.85)$$

где и даље важи једначина (1.77). У раду ћемо узети у обзир само прва два члана из једначине (1.85). Разлог за то је што се у експериментима који би описивали овај рад узимају само линеарни оптички ефекти. Као што се може закључити из једначина (1.84), (1.85) и (1.77), члан $\hat{W}^{(1)}(t)$ управо зависи линеарно од хамилтонијана интеракције молекулског система и светлости:

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{W}^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}_{rad}(t), \hat{W}_0] \quad (1.86)$$

при чему је сабирак $-\frac{i}{\hbar} [\hat{H}_{rad}(t), \hat{W}^{(1)}(t)]$ занемарен. Ова једначина је добијена аналогно једначини (1.83) где је посматран други сабирак за оператор $\hat{W}^{(1)}(t)$, а може се добити и узимањем првог сабирка из једначине аналогне (1.78). У оба ова случаја се уместо пертурбације у облику хамилтонијана $\hat{H}_{SB}$ записује хамилтонијан $\hat{H}_{rad}$. Интегрирамо сада једначину (1.86):

$$\hat{W}^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t ds [\hat{H}_{rad}(t), \hat{W}_0] \quad (1.87)$$

Дакле, укупни оператор густине из (1.85), у оквиру линеарних ефеката у оптици, можемо записати коначно као:

$$\hat{W}(t) = \hat{W}_0 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t ds [\hat{H}_{rad}(t), \hat{W}_0] \quad (1.88)$$

Генерални проблем ЛфН једначине је што она не важи у општем случају, дакле када уместо укупног оператора густине $\hat{W}$ фигурише редуковани оператор $\hat{\rho}$.

1.8 Грине функције и каузалност

У многим случајевима је прикладније радити пре у фреквентом домену него у временском и рачунати Фуријеову трансформацију временског оператора еволуције, $\hat{U}(t, t_0)$. Ово се проводи увођењем Грине функције³.

Разматрајмо најпре пропагацију напред у времену (случај када је $t > t_0$):

$$\hat{G}(t - t_0) \equiv -i\theta(t - t_0)\hat{U}(t, t_0) = -i\theta(t - t_0)e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)} \quad (1.89)$$

где је:

$$\theta(t - t_0) \equiv \begin{cases} 1 & t > t_0 \\ 0 & t < t_0 \end{cases} \quad (1.90)$$

Хевисајд (*Heavyside*) степ функција. Напоменимо да се по неким дефиницијама изоставља $-i$ фактор[13]. У овом раду ћемо се придржавати конвенције (1.89). Додатно, ограничавамо даљу дискусију на временски независан хамилтонијан. Уколико у последњој једнакости из (1.89) применимо спектралну декомпозицију оператора еволуције $e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_S t}$ у својственој ексцитонској бази хамилтонијана система, добијамо:

$$\hat{G}(t) = -i\theta(t) \sum_x e^{-i\omega_x t} |x\rangle \langle x| \quad (1.91)$$

где је у последњој једнакости примењена спектрална декомпозиција оператора еволуције $e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_S t}$ у својственој ексцитонској бази хамилтонијана система. Фуријеова трансформација на Гринев оператор $\hat{G}(t)$ је:

$$\hat{G}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \hat{G}(t) = -i \sum_x |x\rangle \langle x| \int_0^{\infty} dt e^{it(\omega - \omega_x)} \quad (1.92)$$

Интеграл у овој једначини дивергира за дате границе, због чега се спроводи метода аналитичког продужења где променљива тежи $\omega \rightarrow \omega + i\eta$, при чему је η инфинитезимални реални број:

$$\hat{G}(\omega) = -i \sum_x |x\rangle \langle x| \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{e^{it(\omega - \omega_x)} e^{-\eta t}}{i(\omega - \omega_x + i\eta)} \Big|_0^{\infty} \quad (1.93)$$

Како је леви експонент у последњој једначини заправо осцилаторна тригонометријска функција, вредност лimesа одређује други експонент, $e^{-\eta t}$, па се добија:

$$\hat{G}(\omega) = \sum_x \frac{|x\rangle \langle x|}{\omega - \omega_x + i\eta} \quad (1.94)$$

³Напоменимо да Гринева функција није заправо функција по математичкој природи, већ оператор

што можемо записати у компактнијој форми:

$$\hat{G}(\omega) = \frac{1}{\omega - \omega_x + i\eta} \quad (1.95)$$

Често се уместо у фреквентном, претходна дефиниција записује у енергетском домену:

$$\hat{G}(E) = \frac{1}{E - \hat{H} + i\epsilon} \quad (1.96)$$

Примећује се да смо у претходним редовима били слободни да не водимо стриктно рачуна о писању јединичног оператора на потребним местима, како се на тај начин не смањује праћење и разумевање.

Гринова функција (1.96) представља пропагацију напред у времену и означава се ретардована (енгл. *retarded*) Гринова функција. Сличним поступком, само посматрајући пропагацију уназад у времену, добија се напредна (или авансирања, енгл. *advanced*) Гринова функција:

$$\hat{G}(E) = \frac{1}{E - \hat{H} - i\epsilon} \quad (1.97)$$

Преобликујмо функцију у имениоцу у једначини (1.95) као:

$$f(\omega + i\eta) = \frac{1}{\omega - \omega_x + i\eta} = \frac{\omega - \omega_x - i\eta}{(\omega - \omega_x)^2 + \eta^2} \quad (1.98)$$

а потом узмемо њен имагинарни део:

$$-\frac{1}{\pi} \text{Im} f(\omega + i\eta) = \frac{1}{\pi} \frac{\eta}{\eta^2 + (\omega - \omega_x)^2} \quad (1.99)$$

што је препознатљив облик Лоренцијанске функције:

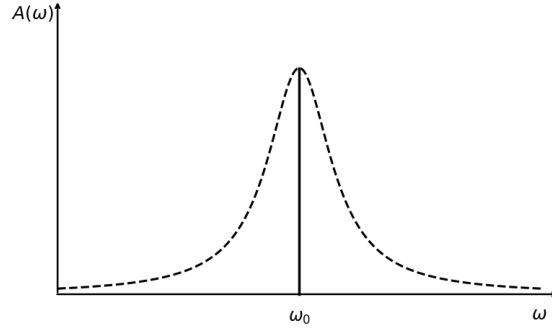
$$\mathcal{L}(x) = \frac{1}{\pi} \frac{\frac{\Gamma}{2}}{\left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2 + (x - x_0)^2} \quad (1.100)$$

која је нормализована:

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \left(-\frac{1}{\pi} \text{Im} f(\omega + i\eta) \right) = 1 \quad (1.101)$$

Управо ће на овакав начин бити дефинисана функција облика спектралне линије (поглавље 2.4). Лоренцијан је један од начина да се дефинише делта функција,

$$A(\omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \left(-\frac{1}{\pi} \text{Im} f(\omega + i\eta) \right) = \delta \left(\omega - \frac{\epsilon_x}{\hbar} \right) \quad (1.102)$$



Слика 2. Облик апсорпционе линије у виду делта функције за случај неукључивања интеракције са резервоаром (пуна линија) и у виду Лоренцијанске функције за случај када постоји интеракција са резервоаром (испрекидана линија).

где се $A(\omega)$ означава као спектрална функција, која се даље може повезати са густином стања, односно дистрибуцијом вероватноће јер и за њу важи нормализациони услов:

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega A(\omega) = 1 \quad (1.103)$$

Нормализациони услови приказаних функција, које можемо на овом месту означити спектралним функцијама јер се њима конструишу спектри, могу се тумачити на следећи начин. Површина испод графика спектралног сигнала мора бити јединична. Уколико се на неки други начин дефинише спектрална функција, нормализациони услов више не важи.

Идеални апсорпциони спектар без интеракције система са резервоаром би изгледао као делта функција (при чему не узимамо у обзир друге врсте ширења, попут природног и других), дакле без ширења линије. Са друге стране, у реалистичном случају, као што је познато, јављају се различити облици ширења линије, које у овом случају прати Лоренцијански облик, Слика 2.

1.9 Осцилатор у термалној равнотежи

Хамилтонијан једнодимензионог квантног осцилатора дат је као:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}\hat{x}^2 \quad (1.104)$$

где су $\hat{p}$ и $\hat{x}$ оператори импулса и координата. Приступачније је ове операторе записати преко лествичастих оператора креације $\hat{b}^\dagger$ и анихилације $\hat{b}$:

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{b}^\dagger + \hat{b}) , \quad \hat{p} = i\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}} (\hat{b}^\dagger - \hat{b}) \quad (1.105)$$

на основу којих хамилтонијан из (1.104) поприма познат облик:

$$\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{b}^\dagger \hat{b} + \frac{1}{2} \right) = \hbar\omega \left(\hat{n} + \frac{1}{2} \right) \quad (1.106)$$

Лестичасти оператори су дефинисани деловањем на стање $|n\rangle$ на следећи начин:

$$\hat{b}^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle, \quad \hat{b} |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle \quad (1.107)$$

Најпогоднији начин да се опишу флукуације резервоара је увођење двоструке корелационе функције за равнотежне флукуације између система и резервоара на константној температури. Она ће у даљем тексту, који се ослања на литературу [2], бити означена као фононска корелациона функција за самостални једнодимензиони квантни осцилатор,

$$C_{\hat{x}\hat{x}}(t) \equiv \langle \hat{x}(t) \hat{x}(0) \rangle \equiv \text{Tr}_B \{ \hat{x}(t) \hat{x}(0) \hat{\rho}_B^{eq} \} \quad (1.108)$$

где је оператор густине резервоара у равнотежном стању:

$$\hat{\rho}_B^{eq} = \frac{e^{-\beta \hat{H}_B}}{Z_B} = \frac{e^{-\beta \hat{H}_B}}{\text{Tr}_B e^{-\beta \hat{H}_B}} \quad (1.109)$$

Уколико операторе положаја изразимо преко лествичастих оператора $\hat{b}$ и $\hat{b}^\dagger$ по дефиницији (1.105), корелациона функција поприма следећи облик:

$$\begin{aligned} C_{\hat{x}\hat{x}}(t) &\equiv \frac{\hbar}{2m\omega} \text{Tr}_B \left\{ \left[\hat{b}^\dagger(t) \hat{b}^\dagger(0) + \hat{b}^\dagger(t) \hat{b}(0) + \hat{b}(t) \hat{b}^\dagger(0) + \hat{b}(t) \hat{b}(0) \right] \hat{\rho}_B^{eq} \right\} \\ &= \frac{\hbar}{2m\omega} \text{Tr}_B \left\{ \left[\hat{b}^\dagger(t) \hat{b}(0) + \hat{b}(t) \hat{b}^\dagger(0) \right] \hat{\rho}_B^{eq} \right\} \end{aligned} \quad (1.110)$$

при чему су корелационе функције $\langle \hat{b}^\dagger \hat{b}^\dagger \rangle = 0$ и $\langle \hat{b} \hat{b} \rangle = 0$ једнаке нули, јер не одржавају број честица. У циљу проналажења горе дефинисане корелационе функције, могу се решавати посебно два сабирка која се природно издвајају у последњем реду једначине (1.110). Прва оваква функција је

$$\begin{aligned} C_{\hat{b}^\dagger \hat{b}}(t) &= \text{Tr}_B \left\{ \hat{b}^\dagger(t) \hat{b}(0) \hat{\rho}_B^{eq} \right\} = e^{i\omega t} \sum_{n=0}^{\infty} \langle n | \hat{n} \frac{e^{-\beta \hbar \omega n}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega n}} | n \rangle \\ &= e^{i\omega t} \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\beta \hbar \omega n}}{\sum_{m=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega m}} = e^{i\omega t} \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \end{aligned} \quad (1.111)$$

при чему су примењене Хајзенбергове једначине кретања за лествичасте операторе (1.25) и (1.26), дефиниција трага по којој се он у овом случају развија у бази резервоара (Додатак А), дефиниција оператора броја попуњености $\hat{n} = \hat{b}^\dagger \hat{b}$ и хамилтонијан

(1.106), дефиниција оператора густине резервоара у равнотежном стању (1.65) и карактеристике низова у математици (Додатак Б). Слично, добијена је и корелациона функција $C_{\hat{b}\hat{b}^\dagger} = \langle \hat{b}(t)\hat{b}^\dagger(0) \rangle$:

$$\begin{aligned} C_{\hat{b}\hat{b}^\dagger} &= \text{Tr}_B \left\{ \hat{b}(t)\hat{b}^\dagger(0) \rho_B^{eq} \right\} = e^{-i\omega t} \langle n | (1 + \hat{b}^\dagger \hat{b}) \rho_B^{eq} | n \rangle \\ &= e^{-i\omega t} + e^{-i\omega t} \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\beta \hbar \omega n}}{\sum_{m=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega m}} = e^{-i\omega t} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \end{aligned} \quad (1.112)$$

при чему је поред осталих дефиниција, у првом реду коришћена и дефиниција комутатора лествичастих оператора⁴. Коначно се корелациона функција за један једнодимензиони квантни осцилатор записује као:

$$\begin{aligned} C_{\hat{x}\hat{x}}(t) &= \frac{\hbar}{2m\omega} \left(e^{i\omega t} \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} + e^{-i\omega t} \frac{e^{\beta \hbar \omega}}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \right) \\ &= \frac{\hbar}{2m\omega} \frac{\cos(\omega t) + i \sin(\omega t) + (\cos(\omega t) - i \sin(\omega t)) e^{\beta \hbar \omega}}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \\ &= \frac{\hbar}{2m\omega} \left[\cos(\omega t) \cdot \coth \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) - i \sin(\omega t) \right] \end{aligned} \quad (1.113)$$

Уколико се на претходну једначину примени Фуријеова трансформација у облику $C_{\hat{x}\hat{x}}(\omega) = \int dt e^{i\omega t} C_{\hat{x}\hat{x}}(t)$, добија се:

$$\begin{aligned} C_{\hat{x}\hat{x}}(\omega) &= \frac{\hbar}{2m\omega} \coth \left(\frac{\beta \hbar \omega_0}{2} \right) \int dt e^{i\omega t} \cos(\omega_0 t) - \frac{\hbar}{2m\omega} \int dt e^{i\omega t} \sin(\omega_0 t) \\ &= \frac{\hbar \pi}{2m\omega} \left\{ \coth \left(\frac{\beta \hbar \omega_0}{2} \right) [\delta(\omega - \omega_0) + \delta(\omega + \omega_0)] - [\delta(\omega - \omega_0) - \delta(\omega + \omega_0)] \right\} \end{aligned} \quad (1.114)$$

где је фреквенција ω из једначине (1.116) замењена ознаком ω_0 . Функција $C_{\hat{x}\hat{x}}(\omega)$ је реална функција. Ако се дефинише непарни део корелационе функције као:

$$C_{xx}''(\omega) = \frac{\hbar \pi}{2m\omega} [\delta(\omega - \omega_0) - \delta(\omega + \omega_0)] \quad (1.115)$$

онда се укупна корелациона функција може записати и на следећи начин:

$$C_{xx}(\omega) = C_{xx}''(\omega) \left[\coth \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) + 1 \right] \quad (1.116)$$

Аналогно непарном, дефинише се и парни део корелационе функције:

$$C_{\hat{x}\hat{x}}'(\omega) = \frac{\hbar \pi}{2m\omega} \coth \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) [\delta(\omega - \omega_0) + \delta(\omega + \omega_0)] \quad (1.117)$$

⁴Из дефиниције комутатора лествичастих оператора се добија следеће: $[\hat{b}, \hat{b}^\dagger] = 1$, $\hat{b}\hat{b}^\dagger - \hat{b}^\dagger\hat{b} = 1$, $\hat{b}\hat{b}^\dagger = 1 + \hat{b}^\dagger\hat{b}$.

Непарни и парни део корелационе функције су тако названи јер први потиче од Фуријеове трансформације синусне функције која је непарна, а други од косинусне функције која је парна. Како непарна функција није зависна од температуре, она се стога и више користи у поређењу са парном корелационом функцијом. Због њене веће практичности и заступљености, назива се чешће као функција спектралне густине, $J(\omega)$. Пошто је функција $\coth$ непарна и важи особина делта функције $f(x)\delta(x \mp x_0) = f(\pm x_0)\delta(x \mp x_0)$, $C'_{\hat{x}\hat{x}}(\omega)$ из једначине (1.117) постаје

$$C'_{\hat{x}\hat{x}}(\omega) = C''_{xx}(\omega) \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \quad (1.118)$$

Неке од карактеристика корелационе функције за линерани хармонијски осцилатор су:

$$\begin{aligned} C''_{\hat{x}\hat{x}}(\omega) &= -C''_{\hat{x}\hat{x}}(-\omega) \\ C_{\hat{x}\hat{x}}(t) &= -C^*_{\hat{x}\hat{x}}(-t) \end{aligned} \quad (1.119)$$

Истовремене корелационе функције лествичастих оператора се могу препознати из горњег рачуна корелационих функција хармонијског осцилатора:

$$\begin{aligned} \langle \hat{b}^\dagger \hat{b} \rangle &\equiv n_{BE}(\omega, T) = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} = \frac{1}{2} \left[\coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) - 1 \right] \\ \langle \hat{b} \hat{b}^\dagger \rangle &\equiv 1 + n_{BE}(\omega, T) = \frac{1}{1 - e^{\beta\hbar\omega}} = \frac{1}{2} \left[\coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) + 1 \right] \end{aligned} \quad (1.120)$$

где је n_{BE} функција позната још и као Бозе-Ајнштајнов број.

2 Уводна извођења

2.1 Међусобно независни осцилатори у термалној равнотежи

У поглављу 1.9 показали смо како је дефинисана фононска корелациона функција за један, дакле независни, линеарни хармонијски осцилатор. Непарни део ове корелационе функције, записан у облику датом једначином (1.115), дефинисан је као делта функција. У случају када не постоји један хармонијски осцилатор, већ бесконачна сума међусобно независних осцилатора, сума делта функција ће дати континуалну функцију. Ово је управо релевантно за наш случај, па ће у овом поглављу управо бити описана корелациона функција за међусобно независне осцилаторе који су у контакту са термалним резервоаром.

Утицај средине на динамику система може бити описан у потпуности преко корелационе функције резервоара.

У изразу (1.57) за хамилтонијан интеракције система и резервоара $\hat{H}_{SB}$, оператор координата $q_{n\xi}$ можемо представити преко лествичастих оператора (једначина (1.105)), па временски зависан $\hat{H}_{SB}(t)$ бива:

$$\hat{H}_{SB}(t) = \sum_{n,\xi} g_{n\xi} e^{i\frac{\hat{H}_S}{\hbar}t} |n\rangle \langle n| e^{-i\frac{\hat{H}_S}{\hbar}t} (\hat{b}_{n\xi}(t) + \hat{b}_{n\xi}^\dagger(t)) = \sum_n \hat{V}_n(t) \hat{B}_n(t) \quad (2.1)$$

где су $\hat{B}_n$ и $\hat{V}_n$ оператор резервоара и оператор система, респективно:

$$\hat{B}_n(t) = \sum_{\xi} g_{n\xi} (\hat{b}_{n\xi}(t) + \hat{b}_{n\xi}^{\dagger}(t)) \quad \hat{V}_n(t) = e^{i\frac{\hat{H}_S}{\hbar}t} |n\rangle \langle n| e^{-i\frac{\hat{H}_S}{\hbar}t} \quad (2.2)$$

Корелациона функција оператора резервоара је:

$$\begin{aligned} \langle \hat{B}_{n_2}(t) \hat{B}_{n_1}(s) \rangle_B &= \sum_{\xi_1, \xi_2} g_{n_2\xi_2} g_{n_1\xi_1} \langle (\hat{b}_{n_2\xi_2} e^{-i\omega_{\xi_2}t} + \hat{b}_{n_2\xi_2}^{\dagger} e^{i\omega_{\xi_2}t}) \times \\ &\quad \times (\hat{b}_{n_1\xi_1} e^{-i\omega_{\xi_1}s} + \hat{b}_{n_1\xi_1}^{\dagger} e^{i\omega_{\xi_1}s}) \rangle_B \end{aligned} \quad (2.3)$$

За међусобно независне осцилаторе ће у општем запису важити корелациона функција лествичастих оператора која одржава број фонона:

$$\langle \hat{b}_{n_1\xi_1}^{\dagger} \hat{b}_{n_2\xi_2} \rangle = \delta_{n_1n_2} \delta_{\xi_1\xi_2} n_{BE, \xi_1} \quad (2.4)$$

па ће, користећи ову релацију, једначина (2.3) бити:

$$\begin{aligned} \langle \hat{B}_{n_2}(t) \hat{B}_{n_1}(s) \rangle_B &= \sum_{\xi_1, \xi_2} g_{n_2\xi_2} g_{n_1\xi_1} \left[e^{-i\omega_{\xi_2}t} e^{i\omega_{\xi_1}s} \frac{\delta_{n_2n_1} \delta_{\xi_2\xi_1}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_{\xi_1}}} + \right. \\ &\quad \left. + e^{i\omega_{\xi_2}t} e^{-i\omega_{\xi_1}s} \frac{\delta_{n_2n_1} \delta_{\xi_2\xi_1}}{e^{\beta\hbar\omega_{\xi_1}} - 1} \right] \\ &= \delta_{n_2n_1} \sum_{\xi} g_{n_1\xi}^2 \left[\frac{e^{-i\omega_{\xi}(t-s)}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_{\xi}}} + \frac{e^{i\omega_{\xi}(t-s)}}{e^{\beta\hbar\omega_{\xi}} - 1} \right] \end{aligned} \quad (2.5)$$

Препознајмо да израз у средњој загради у последњем реду претходне једначине изгледа као корелациона функција резервоара за један осцилатор, без одговарајућих мултипликативних константи (први ред у једначини (1.116)). У овом случају се пак ова заграда сумира по модама ξ јер оперирамо сада са, не само једним осцилатором, већ бесконачно много њих. Корелациону функцију за међусобно независне осцилаторе $\langle \hat{B}_{n_2}(t) \hat{B}_{n_1}(s) \rangle_B$ можемо стога записати у скраћеном облику

$$\langle \hat{B}_{n_2}(t) \hat{B}_{n_1}(s) \rangle_B = C_{n_2n_1}(t-s) = \delta_{n_2n_1} C_{n_1}(t-s) \quad (2.6)$$

Фуријеова трансформација корелационе функције за међусобно независне осцилаторе је изведена на следећи начин:

$$C_{n_2n_1}(\omega) = \int d\tau e^{i\omega\tau} C_{n_2n_1}(\tau) = 2\pi\delta_{n_2n_1} \sum_{\xi} g_{n_1\xi}^2 \left[\frac{\delta(\omega - \omega_{\xi})}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_{\xi}}} + \frac{\delta(\omega + \omega_{\xi})}{e^{\beta\hbar\omega_{\xi}} - 1} \right] \quad (2.7)$$

Применом једнакости (1.120), можемо записати као:

$$C_{n_2n_1}(\omega) = \pi\delta_{n_2n_1} \left[\coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) + 1 \right] \sum_{\xi} g_{n_1\xi}^2 [\delta(\omega - \omega_{\xi}) - \delta(\omega + \omega_{\xi})] \quad (2.8)$$

Дефинишимо на овом месту функцију спектралне густине као:

$$J_{n_1}(\omega) = \pi \sum_{\xi} g_{n_1\xi}^2 [\delta(\omega - \omega_{\xi}) - \delta(\omega + \omega_{\xi})] \quad (2.9)$$

па се једначина (2.8) може записати на краћи начин, као што је то урађено код корелационе функције за један осцилатор (једначина (1.116)):

$$C_{n_2n_1}(\omega) = \delta_{n_2n_1} \left[\coth \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) + 1 \right] J_{n_1}(\omega) \quad (2.10)$$

У овом раду је претпостављено да се спектрална густина понаша као функција коју су предложили Друде (*Drude*) и Лоренц (*Lorentz*):

$$J(\omega) = \frac{2\lambda\omega\gamma}{\omega^2 + \gamma^2} \quad (2.11)$$

где је λ реорганизациона енергија. Овај параметар, као што је објашњено у 1.2 одређује јачину спрезања система са резервоаром. Она карактерише промену вибрационог окружења услед преласка система из једног електронског стања у друго. Већа вредност λ одговара јачем спрезању електронског система са околином и израженијем утицају вибрационих флукуација на електронску динамику. Реорганизациона енергија је енергија коју резервоар мора да расипа да би се релаксирао до нове равнотеже у побуђеном стању $|n\rangle$, што се може добити интегрисањем преко спектралне густине J [3]:

$$\lambda = \int_0^{\infty} \frac{d\omega}{\pi} \frac{C''(\omega)}{\omega} \quad (2.12)$$

Величина γ има значење брзине релаксације резервоара после електронског побуђења система (односно γ^{-1} представља време релаксације резервоара после електронског побуђења система). Јединице за γ су инверзно време. Назива се још и пригушујући параметар (енгл. *damping parameter*) и представља ширину спектралне расподеле. Вредности од интереса код фотосинтетичких комплекса су око $\gamma^{-1} \approx 100$ fs и $\lambda \approx 50$ cm⁻¹ [2].

Обе ове величине у општем случају зависе од индекса молекула n , међутим, овде је узето да су оне идентичне за сваки молекул.

У идеалном случају, непригушена (енгл. *undamped*) вибрација има добро дефинисану фреквенцију и њена спектрална густина може се представити δ -функцијом, описано у поглављу 1.9. Међутим, у реалним системима вибрациони модови интерагују са околином, услед чега долази до дисипације енергије и опадања временске корелације. Као последица тога, спектрална густина више није локализована на једној фреквенцији, већ показује фреквенцијско ширење. У граници јаког пригушења, односно у брзо релаксирајућем режиму (енгл. *overdamped*), добија се спектрална густина која описује брзе, нискофреквентне флукуације молекулског окружења. Најчешће коришћен облик такве спектралне густине је управо Друде-Лоренцова функција.

Уколико сада применимо инверзну Фуријеову трансформацију на горе добијену једначину (2.10), користећи једнакост (1.120) добија се временска зависност корелационе функције:

$$\begin{aligned} C_{n_2 n_1}(t) &= \int \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega t} C_{n_2 n_1}(\omega) \\ &= \int \frac{d\omega}{\pi} \delta_{n_2 n_1} \frac{e^{-i\omega t}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} J_{n_1}(\omega) \end{aligned} \quad (2.13)$$

Последња једначина се често означава као флукутационо-дисипациона теорема.

2.2 Поларизација у апроксимацији ротирајућег таласа

Електрично поље се, као реална величина, може разложити на две компоненте:

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}^{(+)}(t) + \mathbf{E}^{(-)}(t) \quad (2.14)$$

где се прва компонента означава као позитивно, а друга као негативно фреквентна. Позитивна фреквентна компонента садржи одговарајуће доприносе са временском зависношћу $e^{-i\omega t}$ за $\omega > 0$, док негативна фреквентна компонента садржи одговарајуће доприносе са $e^{-i\omega t}$ за $\omega < 0$. Ове две компоненте се могу записати преко својих Фуријеових амплитуда:

$$\mathbf{E}^{(+)}(t) = \int_0^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega t} \mathbf{E}(\omega) \quad (2.15)$$

$$\mathbf{E}^{(-)}(t) = \int_{-\infty}^0 \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega t} \mathbf{E}(\omega) \quad (2.16)$$

и важи: $(\mathbf{E}^{(+)}(t))^* = \mathbf{E}^{(-)}(t)$. Уводећи смену $\omega' = -\omega$ и користећи важење $\mathbf{E}^*(\omega) = \mathbf{E}(-\omega)$ једначина (2.16) може се записати као:

$$\mathbf{E}^{(-)}(t) = \int_0^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} e^{i\omega t} \mathbf{E}^*(\omega) \quad (2.17)$$

Расписујући чланове по једначини (1.58), добија се хамилтонијан са четири сабирка:

$$\hat{H}_{rad} = -\hat{\mu}_{eg} E^{(+)}(t) - \hat{\mu}_{ge} E^{(+)}(t) - \hat{\mu}_{eg} E^{(-)}(t) - \hat{\mu}_{ge} E^{(-)}(t) \quad (2.18)$$

при чему одговарајући вектори од ове једначине до краја овог поглавља нису записани болдованим писмом. Чланови оператора поларизације, према једначини (1.59), померају се дефиницији за прелазак у интеракциону слику:

$$\hat{\mu}_{eg}(t) = e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_S t} \hat{\mu}_{eg} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_S t} = e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_S t} \sum_n \mu_n |n\rangle \langle g| e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_S t} \quad (2.19)$$

И на овом месту се оператори у интеракционој слици обележавају као зависни од времена. Како је енергија основног стања узета за нулту, претходни израз бива једнак:

$$\hat{\mu}_{eg}(t) = \sum_n e^{i\omega_n t} \mu_n |n\rangle \langle g| \quad (2.20)$$

За један молекул, претходни израз се трансформише у:

$$\hat{\mu}_{eg}(t) = e^{i\omega_n t} \mu_n |n\rangle \langle g| \quad (2.21)$$

Слично важи и за други члан оператора поларизације:

$$\hat{\mu}_{ge}(t) = \mu_n |g\rangle \langle n| e^{-i\omega_n t} \quad (2.22)$$

Анализирајмо сада сабирке из једначине (2.18) али у интеракционој слици. Први бива једнак:

$$\hat{\mu}_{eg}E^{(+)}(t) = e^{i\omega_n t} \mu_n |n\rangle \langle g| \int_0^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega t} E(\omega) \quad (2.23)$$

Два експонента из претходне једначине се могу спојити у један експонент под интегралом, $e^{i(\omega_n - \omega)t}$. Како је $\omega_n \approx \omega$, овај експонент се понаша као споро осцилујућа, односно у резонантном случају као неосцилујућа функција времена. Са друге стране, трећи сабирак из једначине (2.18), $-\hat{\mu}_{eg}E^{(-)}(t)$, садржи експонент $e^{i(\omega_n + \omega)t} \approx e^{i2\omega_n t}$ и због тога брзо осцилује у времену. Слична анализа се примени на преостала два сабирка. На основу овог понашања могу се издвојити споро и брзо осцилујући чланови интеракције. У оквиру апроксимације ротирајућег таласа (енгл. *rotating-wave approximation*, RWA), брзо осцилујући чланови се занемарују, јер њихов допринос временском интегралу укупне амплитуде услед брзих осцилација остаје мали. На тај начин се хамилтонијан пертурбације који описује интеракцију светлости са системом, дат једначином (??), своди на:

$$\hat{H}_{rad}(t) \stackrel{RWA}{\approx} -\hat{\mu}_{eg}E^{(+)}(t) - \hat{\mu}_{ge}E^{(-)}(t) \quad (2.24)$$

Очекивана вредност поларизације у Шредингеровој слици се може записати као[2]:

$$\vec{P}(t) = \text{Tr}\{\vec{\mu}\hat{W}(t)\} \quad (2.25)$$

Вектор поларизације се може записати у облику суме, слично укупном оператору густине по једначини (1.85):

$$\vec{P}(t) = \vec{P}_0(t) + \vec{P}_1(t) + \dots \quad (2.26)$$

Уколико се посматрају линеарни оптички ефекти, претходна сума се може у тој апроксимацији свести на прва два сабирка.

Када се уместо укупног оператора у једначини (2.25) запише апроксимативни израз укупног оператора густине по једначини (1.88), добија се пројекција вектора поларизације на произвољно изабрани јединични вектор $\vec{e}$:

$$\vec{P}(t) \cdot \vec{e} \equiv P(t) = \text{Tr}\{\hat{\mu}\hat{W}_0\} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t ds \text{Tr}\left\{\left[\hat{\mu}(t-s), \hat{H}_{rad}(s)\right] \hat{W}_0\right\} \quad (2.27)$$

при чему је извршена трансформација са трагом:

$$\begin{aligned}\mathrm{Tr} \left\{ \hat{\mu} [\hat{H}, \hat{W}] \right\} &= \mathrm{Tr} \left\{ \hat{\mu} \hat{H} \hat{W} \right\} - \mathrm{Tr} \left\{ \hat{\mu} \hat{W} \hat{H} \right\} = \mathrm{Tr} \left\{ \hat{\mu} \hat{H} \hat{W} \right\} - \mathrm{Tr} \left\{ \hat{H} \hat{\mu} \hat{W} \right\} \\ &= \mathrm{Tr} \left\{ [\hat{\mu}, \hat{H}] \hat{W} \right\}\end{aligned}\quad (2.28)$$

Из једначине (2.27), поларизациони члан $\vec{P}_1(t)$ се може, користећи (2.24), преписати у следећем облику:

$$\begin{aligned}P_1(t) &= \frac{i}{\hbar} \int_0^{t-t_0} ds' \mathrm{Tr} \left\{ [\hat{\mu}(s'), \mu_{eg} E^{(+)}(t-s')] \hat{W}_0 \right\} + \\ &+ \frac{i}{\hbar} \int_0^{t-t_0} ds' \mathrm{Tr} \left\{ [\hat{\mu}(s'), \mu_{ge} E^{(-)}(t-s')] \hat{W}_0 \right\}\end{aligned}\quad (2.29)$$

при чему је узета смена $s' = t - s$. Уколико се пусти да $t_0 \rightarrow -\infty$, границе интеграла бивају од 0 до $+\infty$. Постављање доње границе интеграла, односно почетног услова на $-\infty$ је оправдано, из разлога који су наведени у поглављу 1.7. У наставку, уместо ознаке s' користимо s због лакоће означавања. Скалари $E^{(+)}(t-s)$ и $E^{(-)}(t-s)$ могу изаћи ван дејства трага. Расписујући оператор поларизације $\hat{\mu}$ по дефиницији (1.59), добијају се четири сабирка која садрже комутаторе: $[\hat{\mu}_{eg}(s), \hat{\mu}_{eg}]$, $[\hat{\mu}_{ge}(s), \hat{\mu}_{eg}]$, $[\hat{\mu}_{eg}(s), \hat{\mu}_{ge}]$ и $[\hat{\mu}_{ge}(s), \hat{\mu}_{ge}]$. Укупни оператор густине у почетном тренутку $\hat{W}_0$ се може записати по једначини (1.64). Даље, траг по укупном систему (свету) се може преписати користећи парцијалне трагове као:

$$\begin{aligned}\mathrm{Tr} \left\{ [\hat{\mu}_{xy}(s), \hat{\mu}_{xy}] |g\rangle \langle g| \hat{\rho}_B^{eq} \right\} &= \mathrm{Tr}_S \left\{ \mathrm{Tr}_B \left\{ [\hat{\mu}_{xy}(s), \hat{\mu}_{xy}] |g\rangle \langle g| \hat{\rho}_B^{eq} \right\} \right\} \\ &= \mathrm{Tr}_S \left\{ [\hat{\mu}_{xy}(s), \hat{\mu}_{xy}] |g\rangle \langle g| \right\} \\ &= \langle g| [\hat{\mu}_{xy}(s), \hat{\mu}_{xy}] |g\rangle \langle g| g\rangle + \sum_e \langle e| [\hat{\mu}_{xy}(s), \hat{\mu}_{xy}] |g\rangle \langle g| e\rangle \\ &= \langle g| [\hat{\mu}_{xy}(s), \hat{\mu}_{xy}] |g\rangle\end{aligned}\quad (2.30)$$

где су $\hat{\mu}_{xy}$ сабирци оператора поларизације у све четири могуће комбинације споменуте горе, при чему дакле важи $x \in \{g, e\}$, $y \in \{g, e\}$, $x \neq y$. У претходном изразу је коришћено својство да је траг (овде: по бази резервоара) оператора густине (овде: резервоара) јединични. По већ поменутој дефиницији (1.59) важе изрази: $\hat{\mu}_{eg} = \sum_e \mu_{eg} |e\rangle \langle g|$ и $\hat{\mu}_{ge} = \sum_e \mu_{ge} |g\rangle \langle e|$. Када се у једначини, полазећи од једначине (2.29), сада распису комутатори као што је то приказано у (2.30), од осам сабирака добиће се само два нунулта:

$$P_1(t) = \frac{i}{\hbar} \int_0^\infty ds \langle \hat{\mu}_{ge}(s) \hat{\mu}_{eg}(0) \rangle E^{(+)}(t-s) - \frac{i}{\hbar} \int_0^\infty ds \langle \hat{\mu}_{ge}(0) \hat{\mu}_{eg}(s) \rangle E^{(-)}(t-s)\quad (2.31)$$

Као што се види, расписивање трага по (2.30) је служило као помоћни показатељ да се види који чланови из почетне, главне једначине (2.29) бивају нунулта. При томе је

примењена дефиниција двоструке корелационе функције важи:

$$\langle \hat{\mu}_{ge}(s) \hat{\mu}_{eg}(0) \rangle = \text{Tr} \{ \hat{\mu}_{ge}(s) \hat{\mu}_{eg}(0) \hat{W}_0 \} \quad (2.32)$$

Оператор $\hat{\mu}_{eg} = \sum_e \mu_{eg} |e\rangle \langle g|$ се може записати у интеракционој слици по (2.19), при чему експоненти бивају једнаки јединици за време $t = 0$.

У једначину (2.31) се могу увести додатне промене, као што је укључивање Хевисајд степ функције $\int_0^{+\infty} dx f(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \theta(x) f(x)$. Додатно, како су елементи електричног поља $E^{(-)}$ и $E^{(+)}$ међусобно конјуговане функције, једначину (2.31) можемо записати као:

$$P_1(t) = -\frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} ds (-i) \theta(s) \langle \hat{\mu}_{ge}(s) \hat{\mu}_{eg}(0) \rangle E^{(+)}(t-s) + c.c. \quad (2.33)$$

где ознака $c.c.$ стоји за комплексно конјуговани елемент.

2.3 Веза микроскопских величина са сусцептибилношћу

Поларизација средине првог реда, $P_1(t)$, уско је повезана са једноставним спектроскопским експериментима, као што је линеарна апсорпција, при којој се мери апсорпциони коефицијент $\kappa_a(\omega)$. Ово израчунавање је базирано на Ламбер — Беровом (*Lambert — Beer*) закону:

$$I(\omega) = I_0(\omega) e^{-\kappa_a(\omega)h} \quad (2.34)$$

при чему је $I_0(\omega)$ интензитет упадног електромагнетног таласа фреквенције ω , док је $I(\omega)$ интензитет таласа након проласка кроз узорак дебљине h .

Сада, повежимо сусцептибилност, χ , као одзив система на упадно зрачење, са поларизацијом првог реда у временском домену:

$$P_1(t) = \epsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} ds \chi(s) E^{(+)}(t-s) + \epsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} ds \chi^*(s) E^{(-)}(t-s) \quad (2.35)$$

Издвојмо, рецимо, позитивно фреквентну компоненту поларизације (аналогно важи и за негативну):

$$P_1^{(+)}(t) = \epsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} ds \chi(s) E^{(+)}(t-s) \quad (2.36)$$

Како је у временском домену поларизација представљена конволуцијом, једначина (2.36), у фреквентном домену ће она бити производ одговарајућих Фуријеових амплитуда:

$$P_1^{(+)}(\omega) = \epsilon_0 \chi(\omega) \vec{E}^{(+)}(\omega) \quad (2.37)$$

Из (2.33) следи:

$$P_1^{(+)}(t) = -\frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} ds (-i) \theta(s) \langle \hat{\mu}_{ge}(s) \hat{\mu}_{eg}(0) \rangle E^{(+)}(t-s) \quad (2.38)$$

При поређењу једначина (2.36) и (2.38), закључује се да је суспенцибилност:

$$\chi(t) = -\frac{1}{\epsilon_0 \hbar} (-i) \theta(t) \langle \hat{\mu}_{ge}(t) \hat{\mu}_{eg}(0) \rangle \quad (2.39)$$

односно у фреквентном домену, применом Фуријеове трансформације:

$$\chi(\omega) = -\frac{1}{\epsilon_0 \hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} ds e^{i\omega s} (-i) \theta(s) \langle \hat{\mu}_{ge}(s) \hat{\mu}_{eg}(0) \rangle \quad (2.40)$$

Наредни циљ је повезати линеарну суспенцибилност са линеарним апсорпционим коефицијентом. Даља анализа у овом поглављу прати главну мисао дату у референци [2]. Како смо заинтересовани за пропагацију таласног поља $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ кроз медијум без слободних наелектрисања, наше даље извођење базирамо на (2.25). Равни таласи:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{e} \mathcal{E}(\mathbf{r}, t) e^{-i\omega t + ik(\omega) \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}} + c.c. \quad (2.41)$$

су могуће решење једначине (2.25), где је $\mathbf{s}$ неки јединични вектор. Таласни вектор $\mathbf{k} = (\omega/c) \mathbf{s}$ има правац простирања равноталаса, и ово опстаје и у случају када се уместо константне амплитуде E_0 узме споро мењајућа енvelope $\mathcal{E}(t)$ све док је задовољено $|\frac{\partial \mathcal{E}(t)}{\partial t}| \ll \omega \mathcal{E}(t)$. Почећемо са електричним пољем у облику једног снопа са датом фреквенцијом. Стога користимо следећи *ansatz* за позитивну компоненту (негативни део је комплексно конјугован):

$$\mathbf{E}^{(+)}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{e} \mathcal{E}(\mathbf{r}, t) e^{ik(\omega) \mathbf{s} \cdot \mathbf{r} - i\omega t} \quad (2.42)$$

$$\mathbf{P}^{(+)}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{e} \mathcal{P}(\mathbf{r}, t) e^{ik(\omega) \mathbf{s} \cdot \mathbf{r} - i\omega t} \quad (2.43)$$

Поставимо вектор $\mathbf{s}$ дуж z -осе, па $\mathbf{r}$ заменимо са z . Из основних једначина електродинике, важи:

$$\Delta \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) \quad (2.44)$$

Употребљујући претходне једначине, добијамо:

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} (\mathcal{E}(\mathbf{r}, t) e^{-i\omega t + ik(\omega) z} + c.c.) - \frac{\omega^2}{c^2} \mathcal{E}(\mathbf{r}, t) e^{-i\omega t + ik(\omega) z} = -\mu_0 \omega^2 \mathcal{P} e^{-i\omega t + ik(\omega) z} \quad (2.45)$$

Занемарили смо све временске изводе обеју енvelope из једначина (2.42) и (2.43), због њихове споре промене у времену. Претходна једначина даље бива:

$$\partial_z^2 \mathcal{E}(\mathbf{r}, t) + 2ik(\omega) \partial_z \mathcal{E}(\mathbf{r}, t) + \left(-k(\omega) + \frac{\omega^2}{c^2} \right) \mathcal{E}(\mathbf{r}, t) = -\mu_0 \omega^2 \mathcal{P} e^{-i\omega t + ik(\omega) z} \quad (2.46)$$

Занемарујемо двоструки извод по просторним координатама, али очекивана је слаба апсорпција која ће начинити малу промену у $\mathcal{E}(\mathbf{r}, t)$ дуж z -осе:

$$\partial_z \mathcal{E}(\mathbf{r}, t) + \frac{i}{2} \left(k(\omega) - \frac{\omega^2}{k(\omega) c^2} \right) \mathcal{E}(z, t) = \frac{i\mu_0 \omega^2}{2k(\omega)} \mathcal{P}(z, t) \quad (2.47)$$

Имагинарни део горње једначине даје:

$$k^2\omega - \frac{\omega^2}{c^2} = \mu_0\omega^2 \operatorname{Re} \left[\frac{\mathcal{P}(z, t)}{\mathcal{E}(z, t)} \right] \quad (2.48)$$

Делећи једначину (2.43) са једначином (2.42), добија се да је $\frac{\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)}{\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)} = \frac{\mathcal{P}(z, t)}{\mathcal{E}(z, t)}$. Како се линеарна поларизација и електрично поље линеарно односе у фреквентном домену као:

$$\mathbf{P}^{(1)}(\omega) = \epsilon_0\chi(\omega)\mathbf{E}(\omega) \quad (2.49)$$

у апроксимацији монохроматског таласа када је енvelope споро мењајућа се претходна једначина може применити у временској анализи. Једначина (2.48) постаје:

$$n^2(\omega) - 1 = \mu_0 c^2 \epsilon_0 \operatorname{Re}[\chi(\omega)] \quad (2.50)$$

при чему је извршена замена $k(\omega) = \frac{\omega n(\omega)}{c}$ на основу формуле за индекс преламања светлости $n(\omega) = \frac{c}{v(\omega)} = \frac{c}{\lambda\nu(\omega)} = \frac{ck(\omega)}{\omega}$. Коначно, индекс преламања је:

$$n(\omega) = \sqrt{1 + \chi'(\omega)} \quad (2.51)$$

где је са χ' означен реални део сусцептибилности.

Реални део једначине (2.47) даје:

$$\frac{\partial \mathcal{E}(z, t)}{\partial z} = -\frac{\mu_0\omega^2}{2k(\omega)} \operatorname{Im}\mathcal{P}(z, t) \quad (2.52)$$

Примењујући важење $c^2 = \frac{1}{\mu_0\epsilon_0}$ и $k(\omega) = \frac{\omega n(\omega)}{c}$ добија се:

$$\frac{\partial \mathcal{E}(z, t)}{\partial z} = -\frac{\omega}{2\epsilon_0 cn(\omega)} \operatorname{Im}\mathcal{P}(z, t) \quad (2.53)$$

Заменујући $\mathcal{P}$ из једначине (2.49) и множећи претходни израз са $\mathcal{E}(z, t)$, добија се:

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathcal{E}^2(z, t) = -\frac{\omega}{\epsilon_0 cn(\omega)} \epsilon_0 \chi'' \mathcal{E}^2(z, t) \quad (2.54)$$

при чему је χ'' означава имагинарни део сусцептибилности.

Како је интензитет светлости пропорционалан квадрату енvelope, из једначине (2.54) се закључује следеће:

$$\frac{\partial}{\partial t} I(z, t) = -\frac{\omega}{\epsilon_0 cn(\omega)} \epsilon_0 \chi'' I(z, t) \quad (2.55)$$

односно:

$$\frac{\partial}{\partial z} (\ln I(z, t)) = -\frac{\omega}{cn(\omega)} \chi'' \quad (2.56)$$

Комбинујући претходну једначину и Ламбер — Беров закон апсорпције светлости при приласку кроз средину (2.34), следи:

$$\kappa_a(\omega) = \frac{\omega}{n(\omega)c} \chi'' \quad (2.57)$$

2.4 Гринев оператор и функција облика апсорпционе линије

Један од приступа изучавања оваквих система је помоћу функције одзива (енгл. *response function*), која се може записати преко временске корелације оператора поларизације, која је приказана и у овом поглављу, па одатле, између осталог, и њен значај. Функција одзива првог реда је[2]:

$$S^{(1)}(t_1) = \frac{i}{\hbar} \theta(t) [J_1(t) - J_1^*(t)] \quad (2.58)$$

$$J_1(t) \equiv \text{Tr}\{\hat{\mu}(t)\hat{\mu}(0)\hat{\rho}_{eq}\} \quad (2.59)$$

Други приступ који је и коришћен у овом раду представља изучавање система преко Гриновог оператора.

Суцептибилност χ се може дефинисати на следећи начин:

$$\chi(\omega) = -\frac{1}{\epsilon_0 \hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} (-i) \theta(t) \langle \hat{\mu}_{ge}(t) \hat{\mu}_{eg}(0) \rangle \quad (2.60)$$

Како суцептибилност представља величину којом се мери реакција система на спољашње побуђење, а самим тим бива повезана са макроскопским величинама попут коефицијента апсорпције (једначина (2.57)), у великом интересу нам је да проучимо корелациону функцију $\langle \hat{\mu}_{ge}(t) \hat{\mu}_{eg}(0) \rangle$ која фигурише у претходној дефиницији. Узимајући дефиницију корелационе функције $\langle \hat{A}(t) \hat{B}(0) \rangle = \text{Tr}\{\hat{A}(t) \hat{B}(0) \hat{W}_0\}$, расписујући операторе $\hat{\mu}_{ge}(t)$ и $\hat{\mu}_{eg}(0)$ дате у Хајзеберговој слици натраг у Шредингерову (по принципу описаном у 1.4) и користећи формулу, диполна корелациона функција поприма облик:

$$\langle \hat{\mu}_{ge}(t) \hat{\mu}_{eg}(0) \rangle = \text{Tr} \left\{ e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_{mol} t} \sum_n (\vec{\mu}_n \cdot \vec{e}) |g\rangle \langle n| e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_{mol} t} \sum_{\bar{n}} (\vec{\mu}_{\bar{n}} \cdot \vec{e}) |\bar{n}\rangle \langle g| \hat{W}_0 \right\} \quad (2.61)$$

односно:

$$\langle \hat{\mu}_{ge}(t) \hat{\mu}_{eg}(0) \rangle = \frac{1}{3} \sum_{n, \bar{n}} (\vec{\mu}_n \cdot \vec{\mu}_{\bar{n}}) \text{Tr} \left\{ e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_{mol} t} |g\rangle \langle n| e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_{mol} t} |\bar{n}\rangle \langle g| \hat{W}_0 \right\} \quad (2.62)$$

где је примењено усредњавање диполних момената по свим орјентацијама (Додатак В):

$$\langle \vec{\mu}_n \vec{\mu}_{\bar{n}} \rangle = \frac{1}{3} (\vec{\mu}_n \cdot \vec{\mu}_{\bar{n}})_{or} \quad (2.63)$$

Одговарајући оператори поларизације су дефинисани као:

$$\hat{\mu}_{eg} = \sum_n (\vec{\mu}_n \cdot \vec{e}) |n\rangle \langle g| \quad \text{и} \quad \hat{\mu}_{ge} = \sum_n (\vec{\mu}_n \cdot \vec{e}) |g\rangle \langle n| \quad (2.64)$$

Додатно, узимајући репрезентацију броја попуњености за почетни укупни оператор густине: $\hat{W}_0 = |g\rangle \langle g| \hat{\rho}_B^{eq}$, и растављајући траг на парцијалне трагове система и резервоара, претходни израз се може записати као:

$$\begin{aligned} \langle \hat{\mu}_{ge}(t) \hat{\mu}_{eg}(0) \rangle &= \frac{1}{3} \sum_{n, \bar{n}} (\vec{\mu}_n \cdot \vec{\mu}_{\bar{n}}) \text{Tr}_B \left\{ \text{Tr}_S \left\{ e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_{mol} t} |g\rangle \langle n| e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_{mol} t} |\bar{n}\rangle \langle g| \hat{\rho}_B^{eq} \right\} \right\} \\ &= \frac{1}{3} \sum_{n, \bar{n}} (\vec{\mu}_n \cdot \vec{\mu}_{\bar{n}}) \text{Tr}_B \left\{ \langle g| e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_{mol} t} |g\rangle \langle n| e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_{mol} t} |\bar{n}\rangle \hat{\rho}_B^{eq} \right\} \end{aligned} \quad (2.65)$$

У последњем реду је искоришћена дефиниција трага (Додатак А), при којој се парцијални траг по систему састоји од чланова који усредњавају по основном стању и свим побуђеним стањима, односно $\langle g| \dots |g\rangle + \sum_e \langle e| \dots |e\rangle$. При овом разлагању допринос од побуђених стања бива једнак нули јер важи $\langle g| e\rangle = 0$.

Даље се израз (2.65) преводи у:

$$\langle \hat{\mu}_{ge}(t) \hat{\mu}_{eg}(0) \rangle = \frac{1}{3} \sum_{n, \bar{n}} (\vec{\mu}_n \cdot \vec{\mu}_{\bar{n}}) \text{Tr}_B \left\{ e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_B t} \langle n| e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_e t} |\bar{n}\rangle \hat{\rho}_B^{eq} \right\} \quad (2.66)$$

На векторе стања $\langle n|$ и $|\bar{n}\rangle$ не утиче парцијални траг па се могу поставити и ван њега. Део тако добијеног израза можемо дефинисати као ретардовани Гринов оператор у временском домену:

$$\hat{G}(t) = -i\theta(t) \text{Tr}_B \left\{ e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_B t} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_e t} \hat{\rho}_B^{eq} \right\} \quad (2.67)$$

Једначина (2.66) се онда може записати, поштујући дефиницију (2.67) за $t > 0$, на краћи начин:

$$\langle \hat{\mu}_{ge}(t) \hat{\mu}_{eg}(0) \rangle = \frac{1}{3} \sum_{n, \bar{n}} (\vec{\mu}_n \cdot \vec{\mu}_{\bar{n}}) iG_{n\bar{n}}(t) \quad (2.68)$$

где је $G_{n\bar{n}}(t) \equiv \langle n| \hat{G}(t) |\bar{n}\rangle$ матрични елемент Гриновог оператора $\hat{G}(t)$.

Дефинишимо сада функцију преко које ће се упоређивати апсорпциони спектри добијени у овом раду. Најпре, прикажимо део десне стране претходне једначине у виду функције:

$$L_{\mu\mu}^A(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left[\frac{1}{3} \sum_{n, \bar{n}} (\vec{\mu}_n \cdot \vec{\mu}_{\bar{n}}) i\hat{G}_{n\bar{n}}(\omega) \right] \quad (2.69)$$

Како ће у раду бити акценат на поређе методе развијене у овом раду и егзактне методе, префактор $\sum_{n, \bar{n}} (\vec{\mu}_n \cdot \vec{\mu}_{\bar{n}})$ ће бити урачунат у функцију $L_{\mu\mu}^A(\omega)$. Дакле, заинтересовани смо за сам облик апсорпционе линије, па ћемо стога дефинисати истоимену функцију облика апсорпционе линије:

$$L^A(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{n\bar{n}}(\omega) \quad (2.70)$$

На овај начин графици који буду добијени цртањем $L^A(\omega)$ не представљају реалне апсорпционе спектре, који би се пак добили укључивањем одређених префактора. За теоријско изучавање методе, проналазимо да функција $L^A(\omega)$ представља добру поредбену величину.

Размотримо најпре гранични случај у којем нема интеракције између система и околине, односно $\hat{H}_{SB} = 0$. Тада је Гринов оператор из (2.67):

$$\hat{G}_0(t) = -i\theta(t)\text{Tr}_B \left\{ e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_B t} e^{-\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_S + \hat{H}_B)t} \hat{\rho}_B^{eq} \right\} \quad (2.71)$$

У претходној формули експоненти који садрже хамилтонијан резервоара, могу да замене место са експонентом који садржи хамилтонијан система, јер хамилтонијан система $\hat{H}_S$ и хамилтонијан резервоара $\hat{H}_B$ међусобно комутирају. Парцијални траг по околини сада делује само на оператор густине за резервоар $\hat{\rho}_B^{eq}$ и он даје јединицу јер је дефинисан у истом векторском потпростору као парцијални траг. Претходна једначина стога добија облик:

$$\hat{G}_0(t) = -i\theta(t)e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_S t} \quad (2.72)$$

што је дефиниција ретардоване Грине функције (поглавље 1.8).

2.5 Квантна мастер једначина

Препишимо на овом месту поново једначину (2.62):

$$\langle \hat{\mu}_{ge}(t) \hat{\mu}_{eg}(0) \rangle = \frac{1}{3} \sum_{n, \bar{n}} (\vec{\mu}_n \cdot \vec{\mu}_{\bar{n}}) \text{Tr} \left\{ e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_{mol} t} |g\rangle \langle n| e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_{mol} t} |\bar{n}\rangle \langle g| \hat{W}_0 \right\} \quad (2.73)$$

и запишимо је на другачији начин:

$$\langle \hat{\mu}_{ge}(t) \hat{\mu}_{eg}(0) \rangle = \frac{1}{3} \sum_{n, \bar{n}} (\vec{\mu}_n \cdot \vec{\mu}_{\bar{n}}) \text{Tr} \left\{ |g\rangle \langle n| \hat{W}_{\bar{n}g}(t) \right\} \quad (2.74)$$

при чему је:

$$\hat{W}_{\bar{n}g}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_{mol} t} \hat{W}_{\bar{n}g}(0) e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_{mol} t} \quad (2.75)$$

Приметимо да је у изразу (2.73) примењено својство цикличности трага (Додатак А). Оператор $\hat{W}_{\bar{n}g}(0)$ је као што се види из почетне једначине (2.62):

$$\hat{W}_{\bar{n}g}(0) = |\bar{n}\rangle \langle g| \hat{\rho}_B^{eq} \quad (2.76)$$

Оператор $\hat{W}_{\bar{n}g}$ не представља прави оператор густине, јер се лако види да због дела који припада систему, $|\bar{n}\rangle \langle g|$, овај оператор неће бити ермитски, па аутоматски не испуњава услов да буде оператор густине (поглавље 1.5.1). Задржавамо ознаку $\hat{W}$ за овај оператор јер његов облик (2.76) личи на израз за прави оператор густине (1.64).

Пошто смо корелациону функцију сада записали помоћу оператора $\hat{W}_{\bar{n}g}(t)$, анализирајмо даље његову динамику. Слично изразу (1.74), оператор $\hat{W}_{\bar{n}g}(t)$ се померава ЛфН једначини:

$$\partial_t \hat{W}_{\bar{n}g}(t) = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}_{SB}(t), \hat{W}_{\bar{n}g}(t)] \quad (2.77)$$

Анализом као у поглављу 1.7, једначина (1.76), добија се:

$$\hat{W}_{\bar{n}g}(t) = \hat{W}_{\bar{n}g}(0) - \frac{i}{\hbar} \int_0^t ds [\hat{H}_{SB}(s), \hat{W}_{\bar{n}g}(s)] \quad (2.78)$$

Када се једначина (2.78) уврсти у десну страну једначине (2.77) добија се:

$$\partial_t \hat{W}_{\bar{n}g}(t) = -\frac{i}{\hbar} \hat{H}_{SB}(t) \hat{W}_{\bar{n}g}(0) + \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t ds \hat{H}_{SB}(t) \hat{H}_{SB}(s) \hat{W}_{\bar{n}g}(s) \quad (2.79)$$

Сада се по претходној једначини делује парцијалним трагом по резервоару:

$$\begin{aligned} \partial_t \hat{\rho}_{\bar{n}g}(t) = & \underbrace{-\frac{i}{\hbar} \text{Tr}_B \{ \hat{H}_{SB}(t) \hat{W}_{\bar{n}g}(0) \}}_{I_1} + \\ & + \underbrace{\left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t ds \text{Tr}_B \{ \hat{H}_{SB}(t) \hat{H}_{SB}(s) \hat{W}_{\bar{n}g}(s) \}}_{I_2} \end{aligned} \quad (2.80)$$

Први сабирок са десне стране једначине (2.80), замењујући једначине (2.1) и (2.76) за $\hat{H}_{SB}$ и $\hat{W}_{\bar{n}g}(0)$ редом, као и Хајзенбергове једначине кретања за креациони и аниhilациони оператор (поглавље 1.4), постаје:

$$I_1 = -\frac{i}{\hbar} \text{Tr}_B \left\{ \sum_{n,\xi} g_{n\xi} \hat{V}_n \left(\hat{b}_{n\xi} e^{-i\omega_{n\xi}t} + \hat{b}_{n\xi}^\dagger e^{i\omega_{n\xi}t} \right) |\bar{n}\rangle \langle g| \rho_B^{eq} \right\} = 0 \quad (2.81)$$

Израз постаје једнак нули јер парцијални трагови $\text{Tr}_B \{ \hat{b}_{n\xi} \rho_B^{eq} \}$ и $\text{Tr}_B \{ \hat{b}_{n\xi}^\dagger \hat{\rho}_B^{eq} \}$ бивају једнаки нули. Да би смо ово показали узмемо у обзир дефиницију оператора $\hat{\rho}_B^{eq}$ (1.65). Пошто је $\hat{\rho}_B^{eq}$ дијагоналан у базису резервоара $\{|\alpha\rangle\}$, $\hat{\rho}_B^{eq} |\alpha\rangle = A_\alpha |\alpha\rangle$, траг даје:

$$\text{Tr}_B \{ \hat{b}_{n\xi}^\dagger \hat{\rho}_B^{eq} \} = \sum_\alpha A_\alpha \langle \alpha | \hat{b}_{n\xi}^\dagger | \alpha \rangle \quad (2.82)$$

На основу (1.107), лако се закључује да траг из претходне једначине бива једнак нули. На сличан начин се показује нулта вредност трага $\text{Tr}_B \{ \hat{b}_{n\xi} \hat{\rho}_B^{eq} \}$.

Други сабирок са десне стране једначине (2.80) је решен примењујући *ansatz* се-парабилности:

$$\hat{W}_{\bar{n}g}(s) \approx \hat{\rho}_{\bar{n}g}(s) \hat{\rho}_B^{eq} \quad (2.83)$$

Стога, други интеграл из (2.80) је онда решаван на следећи начин:

$$\begin{aligned} I_2 &= \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t ds \sum_{n_1, n_2} \text{Tr}_B \left\{ \hat{V}_{n_2}(t) \hat{B}_{n_2}(t) \hat{V}_{n_1}(s) \hat{B}_{n_1}(s) \hat{\rho}_{\bar{n}g}(s) \hat{\rho}_B^{eq} \right\} \\ &= \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t ds \sum_{n_1, n_2} \hat{V}_{n_2}(t) \hat{V}_{n_1}(s) \hat{\rho}_{\bar{n}g}(s) \text{Tr}_B \left\{ \hat{B}_{n_2}(t) \hat{B}_{n_1}(s) \hat{\rho}_B^{eq} \right\} \end{aligned} \quad (2.84)$$

при чему су замењена места оператора $\hat{B}_{n_2}(t)$ и $\hat{V}_{n_1}(s)$ јер они делују на различитим потпросторима: $\hat{B}_{n_2}(t)$ на потпростор стања резервоара и $\hat{V}_{n_1}(s)$ на потпростор стања система, што се јасно види из једначина (2.2). Такође, парцијални траг по околини не мења операторе система, због чега су они записани испред трага. Из другог реда израза (2.84) може се уочити дефиниција корелационе функције дефинисана у (2.6):

$$\langle \hat{B}_{n_2}(t) \hat{B}_{n_1}(s) \rangle \stackrel{\text{def}}{=} \text{Tr}_B \left\{ \hat{B}_{n_2}(t) \hat{B}_{n_1}(s) \hat{\rho}_B^{eq} \right\} = \delta_{n_2 n_1} C_{n_1}(t-s) \quad (2.85)$$

Ова функција се назива корелациона функција слободног резервоара (енгл. *free-bath correlation function*), где је $C_{n_1}(t-s)$ већ дефинисана корелациона функција за међусобно независне осцилаторе, једначина (2.13). Једначина (2.86) онда постаје:

$$\partial_t \hat{\rho}_{\bar{n}g}(t) = \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t ds \sum_{n_1, n_2} \hat{V}_{n_2}(t) C_{n_1}(t-s) \hat{V}_{n_1}(s) \hat{\rho}_{\bar{n}g}(s) \quad (2.86)$$

Коначно, за решавање израза (2.80) искоришћен је прелазак из интеракционе у Шредингерову слику:

$$\hat{V}_n(t) = e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_S t} \hat{V}_n e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_S t} \quad (2.87)$$

при чему је у експоненту изостављен сабирак $\hat{H}_B$ јер $\hat{V}_n(t)$ делује само у потпростору стања, односно комутира са $\hat{H}_B$. као и:

$$\hat{\rho}_{\bar{n}g}(t) = e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_S t} \hat{\rho}_{\bar{n}g}^S(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_S t} = e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_S t} \hat{\rho}_{\bar{n}g}^S(t) \quad (2.88)$$

Слично као за једначину (2.87), занемарен је хамилтонијан $\hat{H}_B$. У Шредингеровој слици редуковани оператор $\hat{\rho}_{\bar{n}g}^S(t)$ који личи на редуковани оператор густине зависиће од времена. Такође, у последњој једнакости је занемарен експонент са десне стране, јер $\hat{\rho}_{\bar{n}g}(t)$ садржи $\langle g|$, а својствена вредност хамилтонијана $\hat{H}_S$ у основном стању је постављена на референтну нулту вредност. Примењујемо парцијални извод по времену на једначину (2.88):

$$\partial_t \hat{\rho}_{\bar{n}g}(t) = \frac{i}{\hbar} e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_S t} \hat{\rho}_{\bar{n}g}^S(t) + e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_S t} \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_{\bar{n}g}^S(t) \quad (2.89)$$

Примењујући (2.87), једначина (2.86) постаје:

$$\partial_t \hat{\rho}_{\bar{n}g}(t) = \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t ds \sum_n e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_S t} \hat{V}_n e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_S (t-s)} \hat{V}_n \hat{\rho}_{\bar{n}g}^S(s) C_{n_1}(t-s) \quad (2.90)$$

Када се горње једначине, (2.89) и (2.90), помноже са $e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_S t}$ и изједначе десне стране ових једначина, може се добити израз облика:

$$\partial_t \hat{\rho}_{ng}^S(t) = -\frac{i}{\hbar} \hat{H}_S \hat{\rho}_{ng}^S(t) - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t ds \sum_n \hat{V}_n e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_S(t-s)} \hat{V}_n \hat{\rho}_{ng}^S(s) C_n(t-s) \quad (2.91)$$

Уколико дефинишемо величину:

$$\hat{\kappa}^{(2)}(t-s) = \sum_n \hat{V}_n e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_S(t-s)} \hat{V}_n C_n(t-s) \quad (2.92)$$

једначина (2.91) постаје:

$$\partial_t \hat{\rho}_{ng}^S(t) = -\frac{i}{\hbar} \hat{H}_S \hat{\rho}_{ng}^S(t) - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t ds \hat{\kappa}^{(2)}(t-s) \hat{\rho}_{ng}^S(s) \quad (2.93)$$

Величина $\hat{\kappa}^{(2)}(t-s)$ се у литератури често означава као меморијски кернел. Мотивација да се ова величина овако назове може се извести посматрајући израз (2.93). Наиме, извод оператора $\partial_t \hat{\rho}_{ng}^S(t)$ зависи не само од стања у времену t , већ и од $\partial_t \hat{\rho}_{ng}^S(s)$ за све претходне тренутке $0 \leq s \leq t$. Описно интерпретирано, систем „памти” боравак у својим претходним стањима. Управо се та улога приписује $\hat{\kappa}^{(2)}(t-s)$. Ознака (2) у суперскрипту $\hat{\kappa}^{(2)}(t-s)$ означава ред теорије пертурбације до на који је кернел изведен. Наиме, меморијски кернел садржи два оператора $\hat{V}_n$, једначина (2.92), па је то допринос другог реда по интеракцији система са резервоаром.

Једначина (2.93) се означава као временска нелокална квантна мастер једначина (енгл. *time non-local quantum master equation*), за чије извођење се користи аналитичка Фуријеова трансформација.

2.6 Дајсонова једначина

Препишимо једначину (2.74) на следећи начин:

$$\langle \hat{\mu}_{ge}(t) \hat{\mu}_{eg}(0) \rangle = \frac{1}{3} \sum_{n, \bar{n}} (\vec{\mu}_n \cdot \vec{\mu}_{\bar{n}}) \text{Tr}_S \{ |g\rangle \langle n| \text{Tr}_B \hat{W}_{ng}(t) \} \quad (2.94)$$

Уочимо да нам овом месту можемо дефинисати ретардовани Гринов оператор, односно његов матрични елемент, слично као код (2.68), на следећи начин:

$$\langle n | \hat{G}(t) | \bar{n} \rangle = -i\theta(t) \text{Tr}_S \{ |g\rangle \langle n | \hat{\rho}_{ng}(t) \} \quad (2.95)$$

при чему важи $\hat{\rho}_{ng}(t) = \text{Tr}_B \hat{W}_{ng}(t)$. Уколико сада на матрични елемент применимо парцијални извод по времену, добиће се:

$$\partial_t \langle n | \hat{G}(t) | \bar{n} \rangle = -i\delta(t) \text{Tr}_S \{ |g\rangle \langle n | \rho_{ng}(t) \} - i\theta(t) \text{Tr}_S \{ |g\rangle \langle n | \partial_t \rho_{ng}(t) \} \quad (2.96)$$

при чему је извод Хевисајд функције делта функција. Једначина (2.96) се уз коришћење (2.93), може разложити на следеће чланове:

$$\begin{aligned} \partial_t \langle n | \hat{G}(t) | \bar{n} \rangle &= -i\delta(t) \text{Tr}_S \{ |g\rangle \langle n | \hat{\rho}_{\bar{n}g}(t) \} \\ &\quad - i\theta(t) \text{Tr}_S \{ |g\rangle \langle n | (-\frac{i}{\hbar}) \hat{H}_S \hat{\rho}_{\bar{n}g}(t) \} \\ &\quad - i\theta(t) \text{Tr}_S \{ |g\rangle \langle n | (-\frac{i}{\hbar^2}) \int_0^t ds \hat{\kappa}(t-s) \\ &\quad \hat{\rho}_{\bar{n}g}(s) \} \end{aligned} \quad (2.97)$$

Први сабирак (2.97) је једнак:

$$I_1 = -i\delta(t) \delta_{n\bar{n}} \quad (2.98)$$

при чему је искоришћено правило: $\delta(t)f(t) = \delta(t)f(0)$, а потом и:

$$\hat{\rho}_{\bar{n}g}(0) = \text{Tr}_B \hat{W}_{\bar{n}g}(0) = \text{Tr}_B \{ |\bar{n}\rangle \langle g | \hat{\rho}_B^{eq} \} = |\bar{n}\rangle \langle g | \text{Tr}_B \hat{\rho}_B^{eq} = |\bar{n}\rangle \langle g | \quad (2.99)$$

где је примењено правило јединичног трага $\text{Tr}_B \hat{\rho}_B^{eq} = 1$ и $\text{Tr} \{ |u\rangle \langle v | \} = \langle v | u \rangle$ (Додатак А).

Уколико у други члан једначине (2.97) уврстимо разлагање јединице $\sum_m |m\rangle \langle m|$ у потпростору вектора система, добија се:

$$\begin{aligned} I_2 &= -\frac{1}{\hbar} \theta(t) \sum_m \text{Tr}_S \{ |g\rangle \langle n | \hat{H}_S |m\rangle \langle m| \hat{\rho}_{\bar{n}g}(t) \} \\ &= -\frac{i}{\hbar} \sum_m \langle n | \hat{H}_S |m\rangle \langle m | \hat{G}(t) | \bar{n} \rangle \end{aligned} \quad (2.100)$$

Трећи сабирак једначине (2.97) се решава исто додавањем разлагања јединице по потпростору стања система између $\hat{\kappa}^{(2)}(t-s)$ и $\hat{\rho}_{\bar{n}g}(s)$:

$$\begin{aligned} I_3 &= \frac{1}{\hbar^2} \theta(t) \int_0^t ds \sum_m \langle n | \hat{\kappa}^{(2)}(t-s) |m\rangle (-i)\theta(s) \text{Tr}_S \{ |g\rangle \langle m | \hat{\rho}_{\bar{n}g}(s) \} \\ &= -\frac{i}{\hbar^2} \sum_m \int_{-\infty}^{\infty} ds (-i)\theta(t-s) \langle n | \hat{\kappa}^{(2)}(t-s) |m\rangle \langle m | \hat{G}(s) | \bar{n} \rangle \end{aligned} \quad (2.101)$$

Дакле, једначина (2.96), представљена за матричне елементе, за операторе сада изгледа:

$$\partial_t \hat{G}(t) = -i\delta(t) \hat{1} - \frac{i}{\hbar} \hat{H}_S \hat{G}(t) - \frac{i}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} ds \hat{\Sigma}^{(2)}(t-s) \hat{G}(s) \quad (2.102)$$

где је:

$$\hat{\Sigma}^{(2)}(t-s) = -i\theta(t-s) \hat{\kappa}^{(2)}(t-s) \quad (2.103)$$

величина која се означава као сопствена енергија (енгл. *self-energy*). Она описује утицај који интеракције система и резервоара има на динамику читавог система. Наиме, у одсуству интеракције са околином, временска еволуција Гриновог оператора одређена је само Хамилтонијаном система $\hat{H}_S$. Међутим, присуство околине доводи до тога да систем може да размени енергију и кохеренцију са својим резервоаром, што резултује додатним, временски нелокалним чланом у једначини кретања. Управо тај утицај околине обухваћен је сопственом енергијом $\hat{\Sigma}^{(2)}(t-s)$.

Ако запишемо инверзну Фуријеову трансформацију у енергији уместо фреквенције ретардованог Гриновог оператора,

$$\hat{G}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dE}{2\pi\hbar} e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \hat{G}(E) \quad (2.104)$$

парцијални извод по времену Грине функције након инверзне Фуријеове трансформације бива:

$$\partial_t \hat{G}(t) = \int \frac{dE}{2\pi\hbar} \left(-i\frac{E}{\hbar} \right) e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \hat{G}(E) \quad (2.105)$$

Уколико се примени инверзна Фуријеова трансформација на све временски зависне функције у једначини (2.102), добија се следеће:

$$\partial_t \hat{G}(t) = -i \int \frac{dE}{2\pi\hbar} e^{-i\frac{E}{\hbar}t} - \frac{i}{\hbar} \hat{H}_S \int \frac{dE}{2\pi\hbar} e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \hat{G}(t) - \frac{i}{\hbar^2} \int \frac{dE}{2\pi\hbar} e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \hat{\Sigma}(E) \hat{G}(E) \quad (2.106)$$

где су:

$$\delta(t) = \int \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega t} = \int \frac{dE}{2\pi\hbar} e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \quad (2.107)$$

Уколико се изједначе десне стране једначина (2.102) и (2.105), а потом примени Фуријеова трансформација, добија се израз:

$$\begin{aligned} \int dt e^{i\frac{E'}{\hbar}t} \int dE \left(-i\frac{E}{\hbar} \right) e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \hat{G}(E) &= -i \int dt e^{i\frac{E'}{\hbar}t} \int dE e^{-i\frac{E}{\hbar}t} - \\ &- \frac{i}{\hbar} \hat{H}_S \int dt e^{i\frac{E'}{\hbar}t} \int dE e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \hat{G}(E) - \frac{i}{\hbar^2} \int dt e^{i\frac{E'}{\hbar}t} \int dE e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \hat{\Sigma}(E) \hat{G}(E) \end{aligned} \quad (2.108)$$

Примењујући даље примењена дефиницију Фуријеове трансформације делта функције, као и одлика делта функције $\delta\left(\frac{E'-E}{\hbar}\right) = \hbar\delta(E'-E)$, претходни израз бива:

$$\begin{aligned} \int dE E \hat{G}(E) \delta(E'-E) &= \hbar \int dE \delta(E'-E) + \\ &+ \hat{H}_S \int dE \hat{G}(E) \delta(E'-E) + \frac{1}{\hbar} \int dE \hat{\Sigma}(E) \hat{G}(E) \delta(E'-E) \end{aligned} \quad (2.109)$$

Даље се добија:

$$E' \hat{G}(E') = \hbar + \hat{H}_S \hat{G}(E') + \frac{1}{\hbar} \hat{\Sigma}(E') \hat{G}(E') \quad (2.110)$$

Када се одавде експлицитно изрази Гринов оператор, добија се позната Дајсонова једначина:

$$\hat{G}(E) = \frac{\hat{1}}{\frac{E\hat{1}}{\hbar} - \frac{\hat{H}_S}{\hbar} - \frac{\hat{\Sigma}(E)}{\hbar^2}} \quad (2.111)$$

често записана у облику у коме се не поштују стриктно јединични оператори:

$$\hat{G}(E) = \frac{1}{\frac{E}{\hbar} - \frac{\hat{H}_S}{\hbar} - \frac{\hat{\Sigma}(E)}{\hbar^2}} \quad (2.112)$$

Простудирајмо Дајсонову једначину из угла димензионе анализе. Из овако записане једначине, закључујемо да је димензија $\hat{G}(E)$ *време* (s), а $\hat{\Sigma}(t)$ *енергија* $\times$ *време*² (Js^2).

Уколико обе стране Дајсонове једначине (2.112) помножимо са $\hbar$ и уведемо нове ознаке $\hat{G}'(E) = \hbar\hat{G}(E)$ $\hat{\Sigma}'(t) = \frac{\hat{\Sigma}(t)}{\hbar}$, овакву Дајсонову једначину записујемо као:

$$\hat{G}'(E) = \frac{1}{E - \hat{H}_S - \hat{\Sigma}'(E)} \quad (2.113)$$

где су из естетских разлога једноставности уклоњене ознаке прим, ', у $\hat{G}'(E)$ и $\hat{\Sigma}'(t)$. При овоме су сада димензије $\hat{G}'(E)$ реципрочна енергија, сопствена енергија $\hat{\Sigma}'(t)$ дефинисана на овај начин има димензије енергије, што одговара и самом њеном називу. У овом раду су током израчунавања коришћење фреквенције за одговарајуће енергије (међусобна линеарна зависност помоћу $\hbar$), па за лакше даље праћење пишемо и израз:

$$\hat{G}(\omega) = \frac{1}{\omega - \omega_{eg} - \hat{\Sigma}(\omega)} \quad (2.114)$$

3 Методе

У овом раду коришћена је Борнова апроксимација као почетни корак за успостављање самоусаглашене методе, тзв. самоусаглашене Борнове апроксимације (СЦБА; енгл. *Self-Consistent Born Approximation, SCBA*). Рачун је одрађен нумерички у програмском језику C.

3.1 Борнова апроксимација за мономер

Егзактна ретардована Гринова функција је[4]:

$$G_{exact}^R(t) = -i\theta(t)e^{-i\omega_{eg}t}e^{-g(t)} \quad (3.1)$$

где је функција $g(t)$ функција облика ширења спектралне линије дефинисана као:

$$g(t) = \int_0^t ds_2 \int_0^{s_2} ds_1 C(s_2 - s_1) \quad (3.2)$$

У циљу конструисања апсорпционог спектра, односно облика апсорпционе линије, једначина (2.70), потребно је пронаћи ретардовану Гринову функцију у фреквентном домену, за коју важи Дајсонова једначина (2.113):

$$G^R(\omega) = \frac{1}{\omega - \omega_{eg} - \Sigma^{(2)}(\omega)} \quad (3.3)$$

где је ω_{eg} фреквенција која одговара енергији, односно својственој вредности хамилтонијана $\hat{H}_S$. За ω_{eg} је узета вредност од 800 nm ($= 12500 \text{ cm}^{-1}$). Како посматрамо једноструко побуђено стање, и то још у случају мономера, ω_{eg} бива једина својствена вредност $\hat{H}_S$.

За проналажење ове Гринове функције види се да је прво потребна сопствена енергија $\Sigma^{(2)}(\omega)$. Проналажење функција сопствене енергије, а потом и облика ширења спектралне линије, приказано је у погављима која следе.

3.1.1 Функција облика ширења спектралне линије

Да би се израчунало егзактно решење за мономер, односно Гринова функција (3.1), потребно је одредити функцију облика ширења апсорпционе линије, $g(t)$ преко формуле (3.2). У том циљу, вратимо се на корелациону функцију резервоара у поглављу 2.1 где је показано да је она дефинисана као:

$$C(t) = \int \frac{d\omega}{\pi} 2\lambda \frac{\omega\gamma}{\omega^2 + \gamma^2} \frac{e^{-i\omega t}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \quad (3.4)$$

Посматрајући једначину (3.4), примећује се да постоји више простих полова (вредности променљиве ω за коју функција $C(t)$ испољава сингуларитете). Означавајмо на даље променљиву ω са z , а подинтегралну функцију унутар (3.4) са $f(z)$. Полови функције $C(t)$ су:

$$z = 0 ; \quad z_{\text{Drude}} = \pm i\gamma ; \quad z_{\text{Mats}} = \pm i \frac{2\pi n}{\beta\hbar} \quad (3.5)$$

где су супскрипти „*Drude*” и „*Mats*” ознаке за Друдеоуе (*Drude*) и Мацубарине (*Matsubara*) полове. Када пустимо да $z \rightarrow 0$, Тејлоров развој даје $1 - e^{-\beta\hbar z} \approx 1 - (1 - \beta\hbar z) = \beta\hbar z$, па подинтегрална функција „губи” пол $z = 0$ јер долази до поништавања овако добијеног z у имениоцу једначине (3.4) са ω у бројиоцу.

Друдеоу допринос

Посматрајмо експонент у имениоцу главне функције (3.4): e^{-izt} и представимо га као:

$$e^{-izt} = e^{-i(z' + iz'')t} = e^{-iz't} e^{z''t} \quad (3.6)$$

Да би корелациона функција $C(t)$ опадала са временом ($t > 0$) у експоненцијалном тренду, реални део мора да одржава ово опадање, односно $z'' < 0$. Због тога код анализирања Друдеоуог пола бирамо доњу комплексну полураван, а самим тим и Друдеоу

пол са знаком минус, једначина (3.5):

$$z_D = -i\gamma \quad (3.7)$$

Функцију од интереса из (3.4) факторизујемо као:

$$\frac{1}{z^2 + \gamma^2} = \frac{1}{(z + i\gamma)(z - i\gamma)} = -\frac{1}{2i\gamma} \frac{1}{(z + i\gamma)} + \frac{1}{2i\gamma} \frac{1}{(z - i\gamma)} \quad (3.8)$$

Резидуо који потиче од Друдеовог пола је онда израчунат по формули за рачунање резидуа у простом полу:

$$\text{Res } f(z) = \lim_{z \rightarrow z_0} (z - z_0) f(z) \quad (3.9)$$

па ће у нашем случају бити:

$$\begin{aligned} \text{Res}_{z_D = -i\gamma} f(z) &= \lim_{z \rightarrow z_D} \left[(z + i\gamma) \frac{2\lambda}{\pi} \frac{z\gamma}{(z + i\gamma)(z - i\gamma)} \frac{e^{-izt}}{1 - e^{-\beta\hbar z}} \right] \\ &= \frac{2\lambda}{\pi} \frac{e^{-\gamma t}}{1 - e^{i\beta\hbar\gamma}} \end{aligned} \quad (3.10)$$

Користећи математички идентитет (1.120) преласка са експонената у функцију хиперболичног котангеса, а потом, уз помоћ Ојлерове формуле, и трансформацију:

$$\coth(ix) = \frac{e^{ix} + e^{-ix}}{e^{ix} - e^{-ix}} = \frac{2 \cos x}{2i \sin x} = -i \cot x \quad \text{за } x \in \mathbb{R} \quad (3.11)$$

добиа се Друдеов резидуо, сада у облику:

$$\text{Res}_{\text{Drude}} f(z) = \frac{\lambda\gamma}{2\pi} \left[1 + i \cot \left(\frac{\beta\hbar\gamma}{2} \right) \right] e^{-\gamma t} \quad (3.12)$$

Друдеов допринос корелационој функцији је, дакле:

$$\left[C(t) \right]_{\text{Drude}} = -2\pi i \text{Res}_{\text{Drude}} = \lambda\gamma \left[\cot \left(\frac{\beta\hbar\gamma}{2} \right) - i \right] e^{-\gamma t} \quad (3.13)$$

Полазећи од (3.2), функција ширења спектралне линије која потиче само од решавања Друдеовог пола, је:

$$[g(t)]_{\text{Drude}} = \int_0^t ds_2 \int_0^{s_2} ds_1 [C(t)]_{\text{Drude}} = \frac{\lambda}{\gamma} \left[\cot \left(\frac{\beta\hbar\gamma}{2} \right) - i \right] (e^{-\gamma t} - 1 + \gamma t) \quad (3.14)$$

Мацубарин допринос

Посматрајмо функцију $1 - e^{-\beta\hbar z}$ у једначини (3.4). У циљу налажења другог, Мацубариног пола (формуле (3.5)), функција $1 - e^{-\beta\hbar z}$ је изједначена са нулом. Потом

је узета смена $x = -\frac{\beta\hbar z}{i}$ и из те једначине је добијено: $\cos x + i \sin x = 1$. Да би ово важило мора бити $x = 2\pi m$. Одатле се види да је Мацубарин пол:

$$z_M = -i \frac{2\pi m}{\beta\hbar} \quad (3.15)$$

Функција $\frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}$ (3.4) се може развити у израз:

$$\frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{1}{\beta\hbar z} + \frac{1}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{\beta\hbar\omega - i2\pi n} + \frac{1}{\beta\hbar\omega + i2\pi n} \right) \quad (3.16)$$

Даље, нађен је резидуо подинтегралне функције из једначине (3.4) користећи формулу (3.9):

$$\begin{aligned} \text{Res}_{z_M = -\frac{2\pi m}{\beta\hbar}} f(z) = \lim_{z \rightarrow z_M} & \left\{ \left(z_0 + \frac{i2\pi n}{\beta\hbar} \right) \frac{2\lambda}{\pi} \frac{z\gamma}{z^2 + \gamma^2} e^{-izt} \times \right. \\ & \times \left[\frac{1}{\beta\hbar z} + \frac{1}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{\beta\hbar z - i2\pi n} + \frac{1}{\beta\hbar z + i2\pi n} \right) \right] \left. \right\} \end{aligned} \quad (3.17)$$

при чему је примењен развој (3.16). Након множења члана с леве стране средње заграде са члановима унутар средње заграде и рачунања лимеса, преостане један члан:

$$\text{Res}_{\text{Mats}} f(z) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\lambda\gamma}{\pi\beta\hbar} \frac{-i\nu_n e^{-\nu_n t}}{-\nu_n^2 + \gamma^2} \quad (3.18)$$

где је

$$\nu_n = \frac{2\pi n}{\beta\hbar} \quad (3.19)$$

Мацубарина фреквенција.

Коначно се добија Мацубара допринос корелационој функцији резервоара:

$$[C(t)]_{\text{Mats}} = -2\pi i \text{Res}_{\text{Mats}} = \frac{4\lambda\gamma}{\beta\hbar} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\nu_n e^{-\nu_n t}}{\nu_n^2 - \gamma^2} \quad (3.20)$$

Мацубарин допринос функцији облика ширења спектралне линије је онда:

$$[g(t)]_{\text{Mats}} = \int_0^t ds_2 \int_0^{s_2} ds_1 [C(t)]_{\text{Mats}} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4\lambda\gamma}{\beta\hbar} \frac{1}{\nu_n(\nu_n^2 - \gamma^2)} (e^{-\nu_n t} - 1 + \nu_n t) \quad (3.21)$$

Функција облика спектралне линије је збир претходно израчуната два доприноса:

$$g(t) = [g(t)]_{\text{Drude}} + [g(t)]_{\text{Mats}} \quad (3.22)$$

односно примењујући једначине (3.14) и (3.21):

$$g(t) = \frac{\lambda}{\gamma} \left[\cot \left(\frac{\beta \hbar \gamma}{2} \right) - i \right] (e^{-\gamma t} + \gamma t - 1) + \frac{4\lambda\gamma}{\beta \hbar} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-\nu_n t} + \nu_n t - 1}{\nu_n(\nu_n^2 - \gamma^2)} \quad (3.23)$$

Потребно је издвојити реални део функције $g(t)$:

$$\text{Re}[g(t)] = \frac{\lambda}{\gamma} \cot \left(\frac{\beta \hbar \gamma}{2} \right) (e^{-\gamma t} + \gamma t - 1) + \frac{4\lambda\gamma}{\beta \hbar} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-\nu_n t} + \nu_n t - 1}{\nu_n(\nu_n^2 - \gamma^2)} \quad (3.24)$$

као и имагинарни део:

$$\text{Im}[g(t)] = -\frac{\lambda}{\gamma} (e^{-\gamma t} + \gamma t - 1) \quad (3.25)$$

Добијена формула за функцију $g(t)$, као и оне за њен реални и имагинарни део, поклапају се са формулама у [13].

3.1.2 Маџубарин експанзиони метод

Слично као у раду [3] примењен је Маџубарин експанзиони метод који се односи на корелациону функцију резервоара:

$$C(t) = \sum_n c_n e^{-\nu_n t} \quad (3.26)$$

Упоређујући Маџубарин експанзиони израз са корелационом функцијом резервоара добијеном преко контурног интеграла (Друдеов допринос у једначини (3.13) и Маџубарин допринос у једначини (3.20)):

$$C(t) = \lambda\gamma \left[\cot \left(\frac{\beta \hbar \gamma}{2} \right) - i \right] e^{-\gamma t} + \frac{4\lambda\gamma}{\beta \hbar} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\nu_n e^{-\nu_n t}}{\nu_n^2 - \gamma^2} \quad (3.27)$$

закључује се да су коефицијенти из једначине (3.26):

$$c_0 = \lambda\gamma \left[\cot \left(\frac{\beta \hbar \gamma}{2} \right) - i \right], \quad c_n = \frac{4\lambda\gamma}{\beta \hbar} \frac{\nu_n}{\nu_n^2 - \gamma^2} \quad (3.28)$$

$$\nu_0 = \gamma, \quad \nu_n = \nu_n^{Mats} = \frac{2\pi n}{\beta \hbar} \quad (3.29)$$

3.1.3 Сопствена енергија

У случају мономера, једначина (2.92) по којој је дефинисан меморијски кернел постаје:

$$\hat{\kappa}^{(2)}(t) = C(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_S t} \quad (3.30)$$

Стога, функција сопствена енергија из једначине (2.103) поприма за случај мономера следећи облик:

$$\Sigma^{(2)}(t) = -i\theta(t)C(t)e^{-i\omega_{eg}t} \quad (3.31)$$

Запишимо Фуријеову трансформацију сопствене енергије:

$$\Sigma^{(2)}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \Sigma^{(2)}(t) \quad (3.32)$$

Сада, замењујући корелациону функцију са Мацубариним експанзионим изразом (3.26) у израз (3.31), и при томе користећи карактеристику Хевисајд функције, добија се сопствена енергија у фреквентном домену:

$$\Sigma^{(2)}(\omega) = -i \sum_{m=0}^{\infty} c_m \int_0^{\infty} dt e^{i(\omega - \omega_{eg})t} e^{-\nu_m t} \quad (3.33)$$

Користећи смену $\omega' = \omega - \omega_{eg}$ интеграл из претходне једначине је решен једноставно:

$$I = \int_0^{\infty} dt e^{(-\nu_m + i\omega')t} = \frac{1}{-\nu_m + i\omega'} \left[\lim_{t \rightarrow \infty} e^{(-\nu_m + i\omega')t} - 1 \right] = \frac{1}{\nu_m - i\omega'} \quad (3.34)$$

што важи за позитвине Мацубарине фреквенције, што је свакако задовољено по дефиницији (3.19). Сопствена енергија, замењујући овако добијен интеграл у (3.33), постаје:

$$\Sigma^{(2)}(\omega') = -i \sum_{m=0}^{\infty} c_m \frac{1}{\nu_m - i\omega'} \quad (3.35)$$

Када се у претходни израз замене коефицијенти по дефиницијама (3.28), добија се:

$$\begin{aligned} \Sigma^{(2)}(\omega') &= -i \left[\frac{c_0}{\nu_0 - i\omega'} + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{c_m}{\nu_m - i\omega'} \right] \\ &= -i \left[\lambda\gamma \left(\cot\left(\frac{\beta\hbar\gamma}{2}\right) - i \right) \frac{1}{\gamma - i\omega'} + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{4\lambda\gamma}{\beta\hbar} \frac{\nu_m}{\nu_m^2 - \gamma^2} \frac{1}{\nu_m - i\omega'} \right] \end{aligned} \quad (3.36)$$

Овако израчуната сопствена енергија се комбинује са Дајсоновом једначином, (2.114), и добија се Гринова функција у Борновој апроксимацији за мономер. Како се у једначини (3.36) сумира по Мацубариним половима до бесконачности, приликом рачуна, односно примене у коду, било је потребно изабрати одговарајући коначан број Мацубариних полова. Испоставља се да узимање више чланова ове суме изнад одређеног броја не доприноси бољим резултатима, односно прецизније је рећи да на нивоу значајних цифара које су посматране приликом рачуна не долази до промена у њиховим вредностима. Коначно, одлучено је да се за даљи рад користи сума првих десет Мацубариних полова.

3.2 Самоусаглашен метод исправке за мономер

У самоусаглашеном методу исправке Гринове функције у овом раду као први корак у рачуну коришћен је резултат добијен Борновом апроксимацијом (БА), поглавље 3.1. На овом месту препишимо већ, на више места спомињану Дајсонову једначину:

$$G(\omega) = \frac{1}{G_0^{-1}(\omega) - \Sigma(\omega)} \quad (3.37)$$

Подсетимо да је сопствена енергија $\Sigma(\omega)$ у Борновој апроксимацији рачуната по формули (3.36). Сада је циљ да се спроведе корекција на сопствену енергију, и да се самим тим добије и коригована вредност за $G(\omega)$ користећи све време Дајсонову једначину. Функција $G_0^{-1}(\omega)$ означава израз $\omega - \omega_{eg}$, једначина (2.114). Овај процес је детаљно објашњен у наставку.

Из дефиниција за сопствену енергију (2.103) и меморијски кернел (2.92), следи:

$$\hat{\Sigma}(t) = \sum_n \hat{V}_n C_n(t) \hat{G}(t) \hat{V}_n \quad (3.38)$$

Расписујући дефиницију за оператор $\hat{V}_i$ (једначина (2.2)) у случају мономера даље се добија:

$$\hat{\Sigma}(t) = |e\rangle \langle e| C(t) \hat{G}(t) |e\rangle \langle e| \quad (3.39)$$

где су $|e\rangle$ вектори стања хамилтонијана система у базису чворова, а Гринов оператор $\hat{G}(t)$ је дефинисан као:

$$\hat{G}(t) = -i\theta(t)e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_S t} \quad (3.40)$$

Примењујући спектралну декомпозицију хамилтонијана система $\hat{H}_S$, једначина (1.54), добија се матрични елемент који се јавља у једначини (3.39) у облику:

$$\langle i| e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_S t} |i\rangle = \langle i| \sum_x |x\rangle e^{-i\omega_x t} \langle x|i\rangle = \sum_x |\langle i|x\rangle|^2 e^{-i\omega_x t} \quad (3.41)$$

где вектори стања $|i\rangle$ припадају базису чворова, а вектори ексцитонском базису $|\alpha\rangle$. Важи $\langle x|i\rangle = \langle i|x\rangle^*$. Примењујући горња разматрања, сопствена енергија из (3.39) добија облик:

$$\hat{\Sigma}(t) = C(t)G(t) |e\rangle \langle e| \quad (3.42)$$

што се у запису скаларних функција може означити као:

$$\Sigma(t) = C(t)G(t) \quad (3.43)$$

Како једначина (3.43) представља производ функција у временском домену, у фреквентном домену ће ово бити конволуција. Када се на сопствену енергију из једначине

(3.43) примени Фуријеова трансформација $\Sigma(\omega) = \int dt e^{i\omega t} \Sigma(t)$, фононска корелациона функција замени по једначини (2.13), а на $G_0(t)$ примени инверзна Фуријеова трансформација $G(t) = \int \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega t} G(\omega)$, добија се израз:

$$\begin{aligned} \Sigma(\omega) &= \int dt e^{i\omega t} \int \frac{d\omega_2}{\pi} \int d\omega_1 \frac{J(\omega_2)}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_2}} G(\omega_1) e^{-i(\omega_2 + \omega_1)t} \\ &= \int \frac{d\omega_2}{\pi} \int \frac{d\omega_1}{2\pi} \frac{J(\omega_2)}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_2}} G(\omega_1) 2\pi \delta(\omega - \omega_2 - \omega_1) \end{aligned} \quad (3.44)$$

где је $\int dt e^{i\omega t} e^{-i(\omega_2 + \omega_1)t} = 2\pi \delta(\omega - \omega_2 - \omega_1)$ Фуријеова трансформација делта функције. До сада нису писане границе интеграције, како оне бивају подразумевано бесконачне за Фуријеову трансформацију. Сада их због дељења интеграције запишимо:

$$\begin{aligned} \Sigma(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega_2}{\pi} \frac{J(\omega_2)}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_2}} G(\omega - \omega_1) \\ &= \int_{-\infty}^0 \frac{d\omega_2}{\pi} \frac{J(\omega_2)}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_2}} G(\omega - \omega_1) + \int_0^{\infty} \frac{d\omega_2}{\pi} \frac{J(\omega_2)}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_2}} G(\omega - \omega_1) \end{aligned} \quad (3.45)$$

где $\omega_1 = \omega - \omega_2$ унутар $G(\omega_1)$ следи после примене делта функције. Уколико се у првом интегралу узме смена $\omega_2^{novo} = -\omega_2^{staro}$, а знајући да је $J(\omega)$ непарна функција, долази се до израза:

$$\Sigma(\omega) = \int_0^{\infty} \frac{d\omega_2}{\pi} J(\omega_2) \left[\frac{G(\omega + \omega_2)}{e^{\beta\hbar\omega_2} - 1} + \frac{G(\omega - \omega_2)}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_2}} \right] \quad (3.46)$$

У првом кораку рачунања у самоусаглашеној методи, Гринова функција $G^{(1)}(\omega)$ је израчуната по формули (3.37) помоћу сопствене енергије (3.46) у којој је фигулисала Гринова функција израчуната у БА, $G(\omega) \equiv G^{BA}(\omega)$. У другом кораку рачунања у самоусаглашеној методи, прво се рачуна $\Sigma(\omega)$ по једначини (3.46) у којој сада Гринова функција бива она израчуната у претходном кораку, $G(\omega) \equiv G^{(1)}(\omega)$. Овако добијена друга преправка сопствене енергије улази у Дајсонов израз (3.37) како би се израчунала друга корекција Гринове функције $G^{(2)}(\omega)$. Процедура се наставља док се не испуни услов конвергенције. Због природе оваквог процеса, ову методу ћемо управо називати самоусаглашена преправка Борнове апроксимације.

У коду је интеграл из израза (3.46) рачунат методом трапезоидног правила, односно:

$$\Sigma(\omega) = \sum_{j=0}^{N_{\omega}-1} w_j \frac{J(\omega_j)}{\pi} \left[\frac{G(\omega + \omega_j)}{e^{\beta\hbar\omega_j} - 1} + \frac{G(\omega - \omega_j)}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_j}} \right] \Delta\omega \quad (3.47)$$

где су w_j тежине интеграције:

$$w_j = \begin{cases} \frac{1}{2}, & \text{за } j = 0 \text{ или } j = N_{\omega} - 1, \\ 1, & \text{иначе} \end{cases} \quad (3.48)$$

Услов конвергенције је постављен тако да се последња и тренутна вредност сопствене енергије не разликују више од 10^{-10} . У том случају, рачун излази из петље и даље се рачунају потребне величине ($G(\omega)$ и $L^A(\omega)$).

3.3 Димер и агрегати вишег реда

Главна предност саме природе геометрије комплекса ЛХ2 је цикличност, што омогућава употребу симетрије. Идеја за проучавање комплекса који садржи више од једног молекула, односно од 2 до 9 молекула, полази из Блохове (*Bloch*) једначине и периодичних граничних услова.

У ексцитонском базису, Блохов талас можемо записати као:

$$|k\rangle = \sum_n^N \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ikn} |n\rangle \quad (3.49)$$

где је таласни вектор електрона, односно ексцитона:

$$k = \frac{2\pi i}{Na} \quad (3.50)$$

где је узета јединична вредност међумолекулског растојања a . Број N представља број молекула (2-9), а цели број i је рачунат на следећи начин:

$$i = \begin{cases} -\frac{N}{2} + 1, \dots, \frac{N}{2} & \text{за парне } N \\ -\frac{N-1}{2}, \dots, \frac{N-1}{2} & \text{за непарне } N \end{cases} \quad (3.51)$$

Вектори $|n\rangle$ су локализовани вектори стања система (у базису чворова). Извршимо сада инверзни прелазак из базе ексцитона у базу чворова:

$$|n\rangle = \sum_k \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-ikn} |k\rangle \quad (3.52)$$

односно после адјунговања биће:

$$\langle n| = \sum_l \frac{1}{\sqrt{N}} e^{iln} \langle l| \quad (3.53)$$

Коефицијенти из претходних једначина се у краћем облику могу записати као:

$$c_{nk} = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ikn} \quad (3.54)$$

Трансформишимо оператор система изражен у базису чворова из (2.2) у ексцитонски базис, користећи се претходним једначинама:

$$\hat{V}_n = |n\rangle \langle n| = \sum_{k,l} c_{nk}^* c_{nl} |k\rangle \langle l| \quad (3.55)$$

Елемент из једначине (2.92):

$$\begin{aligned}
\sum_n \hat{V}_n e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_S(t-s)} \hat{V}_n &= \sum_n \sum_{k,l} \sum_{q,m} c_{nk}^* c_{nl} c_{nq}^* c_{nm} |k\rangle \langle l| e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_S(t-s)} |q\rangle \langle m| \\
&= \sum_n \sum_{k,l} \sum_{q,m} c_{nk}^* c_{nl} c_{nq}^* c_{nm} e^{-i\omega_q(t-s)} |k\rangle \langle m| \delta_{lq} \\
&= \frac{1}{N} \sum_q e^{-i\omega_q(t-s)} \sum_{k,m} \sum_n \frac{1}{N} e^{-i(k-m)n} |k\rangle \langle m|
\end{aligned} \tag{3.56}$$

Како важи $\sum_n \frac{1}{N} e^{-i(k-m)n} |k\rangle \langle m| = \delta_{km}$, кернел претходно дефинисан у (2.92) постаје:

$$\hat{\kappa}^{(2)}(t-s) = C_n(t-s) \frac{1}{N} \sum_q e^{-i\omega_q(t-s)} \hat{\mathbb{1}} \tag{3.57}$$

где јединични оператор потиче од $\hat{\mathbb{1}} = \sum_k |k\rangle \langle k|$.

Посматрајући последњи израз из (3.56), као што је то пре урађено у случају мономера, можемо дефинисати ретардовану Гринову функцију:

$$G_0(q, t-s) = -i\theta(t-s) e^{-i\omega_q(t-s)} \tag{3.58}$$

Као што се види, ова функција зависи од таласног вектора q , то јест односи се само на један q таласни вектор. Зато, дефинишимо такозвану локалну ретардовану Гринову функцију, која ће узимати у суштини средњу вредност ове Гринове функције по свим таласним векторима:

$$G_{0,loc}(t-s) = \frac{1}{N} \sum_q G_0(q, t-s) \tag{3.59}$$

Сопствена енергија ће примењујући дефиницију (2.103) и једначину (3.57) бити:

$$\hat{\Sigma}^{(2)}(t-s) = C(t-s) G_0(q, t-s) \hat{\mathbb{1}} \tag{3.60}$$

где се потреба за дефиницијом (3.59) сама намеће, како би остао да важи општи израз (3.43).

Израз за Дајсонову једначину за рачунање Гринове функције $G(k, t-s)$ зависне по таласном вектору k је:

$$G(k, t-s) = \frac{1}{\omega - \omega_k - \Sigma(\omega)} \tag{3.61}$$

при чему је фреквенција ω_k којој одговара енергија ϵ_k рачуната по формули:

$$\epsilon_k = -2J \cos k + \omega_{eg} \tag{3.62}$$

Овде је коришћен још један „трик” из физике чврстог стања — апроксимација јаке везе (енгл. *tight-binding*) између молекула у прстену. Величина J је амплитуда прескока

(енгл. *hopping*) ексцитона са једног молекула на други. При томе, прелазак ексцитона са једног чвора (молекула) је само на суседне, што је по дефиницији теорије о чврстом везивању. У овом раду коришћена је вредност од $J = 20 \text{ cm}^{-1}$ [1]. Приметимо да у формули (3.62) није укључено међумолекулско растојање унутар косинусне функције, $\epsilon_k = -2J \cos(k) + \omega_{eg}$, јер је a постављено на јединицу за све агрегате. Уколико желимо да будемо прецизни у вези димензионе анализе, момент k ће бити бездимензионо дефинисан, односно укључићиваће у себе дељење са a . На овом месту треба бити опрезан и у вези дефинисања дисперзионе релације (3.62) у случају димера. Потребно је *hopping* члан у овој једначини поделити са два, како се не би двоструко урачунавала интеракција између та два молекула,

$$\epsilon_k = -J \cos k + \omega_{eg} \quad (3.63)$$

Такође, поменута *hopping* константа је у овом случају иста за све агрегате, независно на број молекула у њима. Није било нужно водити рачуна о томе да ли се задржавају исте вредности за a и J , јер је за описивање квалитета развијене методе примарно вршено поређење са егзактним методама. Слична дискусија је изведена у вези префактора $\frac{\mu^2}{3N}$ унутар функције облика линије апсорпционог спектра.

Како би се израчунао апсорпциони спектар за Борнову апроксимацију, потребно је најпре израчунати сопствену енергију из (3.61). У ту сврху, решена је једначина (3.60) по принципу у поглављу 3.1.3. Добијен је сличан израз:

$$\Sigma^{(2)}(\omega) = -\frac{i}{N} \sum_k \left[\lambda \gamma \left(\cot \left(\frac{\beta \hbar \gamma}{2} \right) - i \right) \frac{1}{\gamma - i \omega_k'} + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{4 \lambda \gamma}{\beta \hbar} \frac{\nu_m}{\nu_m^2 - \gamma^2} \frac{1}{\nu_m - i \omega_k'} \right] \quad (3.64)$$

где је $\omega_k' = \omega - \omega_{eg}$.

Након уврштавања овако добијене сопствене енергије у (3.61), израчуната је локална Гринова функција преко (3.59). Овако израчуната Гринова функција улази у израз за рачунање функције облика апсорпционе линије (2.70).

Први корак при рачунању спектра у самоусаглашеној Борновој апроксимацији је рачунање прве поправке сопствене енергије $\Sigma^{(2)}(\omega)$ преко поступка објашњеног почев од једначине (3.43), односно крајњим изразом (3.46). Тако добијена $\Sigma^{(2)}(\omega)$ се замењује у Дајсонову једначину за Гринову функцију зависну од таласног вектора, једначина (3.61). Потом се рачуна локална Гринова функција по (3.59). Поступак се понавља док не дође до нумеричке конвергенције.

Напоменимо да смо код дефинисања функције облика апсорпционе линије $L^A(\omega)$ (2.70) нагласили да ћемо унутар величине $L^A(\omega)$ урачунавати фактор $\frac{\mu^2}{3}$. Даље, како постоји бесконачно много комбинација релативне усмерености вектора диполног момента свих молекула унутар агрегатног прстена, изабраћемо на овом месту да проучавамо две специфичне орјентације. Прва је случај када су сви вектори диполних момената постављени у истом смеру нормално на раван прстена, и ову орјентацију ћемо

даље означавати као ортогоналну. Други случај испитиван у овом раду је подразумева тангенцијалну оријентацију када су сви вектори усмерени као тангенте на кружницу агрегата, при чему су смерови вектора усмерени циклично заредом. Анализом представљеном у наставку текста, испоставља се да у случају обе оријентације, само одређена вредност таласног вектора k доприноси ненулној вредности Гринове функције. Покажимо ово најпре за прву, ортогоналну оријентацију.

Посматрајмо решавање једначине (2.66), али сада изразимо векторе стања у базису чворова, $\langle n|$ и $|\bar{n}\rangle$, преко једначина (3.52) и (3.53). Сличним поступком добиће се:

$$\langle \hat{\mu}_{ge}(t) \hat{\mu}_{eg}(0) \rangle = c_k^* c_q \text{Tr}_B \left\{ e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_B t} \langle k | e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_e t} | \bar{q} \rangle \hat{\rho}_B^{eq} \right\} \quad (3.65)$$

при чему су коефицијенти:

$$c_k^* c_q = \frac{N\mu^2}{3} \sum_{n\bar{n}} e^{ikn} e^{-iq\bar{n}} \quad (3.66)$$

при чему је сума по скаларном производу вектора диполних момената узета да је $N^2\mu^2$ због изабране оријентације у истом смеру и правцу, као и истог интензитета за све молекуле унутар агрегата. Сума по експонентима је заправо коначна сума геометријског реда (Додатак Б), која ће бити једнака нули за све вредности сем када је $K = 0$ из $k = \frac{2\pi K}{N}$, односно самим тим када је таласни вектор $k = 0$, због важења идентитета $e^{i2\pi K} = 1$ који се појављује у бројиоцу геометријског реда. У том случају се добија префактор $c_k^* c_q = \frac{N\mu^2}{3}$.

За тангенцијалну оријентацију дефинишимо најпре углове под којима се налазе вектори диполних момената:

$$\phi_m = \frac{2\pi m}{N} \quad (3.67)$$

где је $m = |n - \bar{n}|$. Даље, уведимо Декартов координатни систем са центром у прстену и z -осом нормалном на прстен. Запишимо диполни момент молекула n преко орта изабраних x - и y -оса као: $\vec{\mu}_n = \mu(-\sin \phi_n, \cos \phi_n, 0)$. Једначина (3.66) ће дати:

$$\begin{aligned} c_k^* c_q &= \frac{\mu^2}{3N} \sum_{n\bar{n}} \frac{1}{2} (e^{i(\phi_n - \phi_{\bar{n}})} + e^{-i(\phi_n - \phi_{\bar{n}})}) e^{ikn} e^{-iq\bar{n}} \\ &= \frac{\mu^2}{6N} \left[\sum_{n=1}^N e^{i\frac{2\pi}{N}(K+1)n} \sum_{\bar{n}=1}^N e^{-i\frac{2\pi}{N}(Q+1)\bar{n}} + \sum_{n=1}^N e^{i\frac{2\pi}{N}(K-1)n} \sum_{\bar{n}=1}^N e^{-i\frac{2\pi}{N}(Q-1)\bar{n}} \right] \end{aligned} \quad (3.68)$$

где је коришћена формула (3.67) и $k = \frac{2\pi K}{N}$, $q = \frac{2\pi Q}{N}$. Анализом претходних сума као геометријских редова, проистиче закључак да вредности природних коефицијената K и Q могу бити само у комбинацијама: $K = -1$, $Q = -1$ и $K = 1$, $Q = 1$. Моменти таласног вектора су онда: $k = \frac{2\pi}{N}$, $q = \frac{2\pi}{N}$ и $k = -\frac{2\pi}{N}$, $q = -\frac{2\pi}{N}$. У том случају се онда добија префактор $c_k^* c_q = \frac{N\mu^2}{6}$.

Напоменимо да приликом рачунања функције облика апсорпционе линије L^A опет нису узимани у обзир префактори $\frac{N\mu^2}{3}$ и $\frac{N\mu^2}{6}$ (слично објашњење дато приликом дефинисања $L^A(\omega)$ (2.70)).

4 Резултати и дискусија

За квантитативно мерење поклапања спектра у Борновој апроксимацији (БА), односно самоусаглашеној Борновој апроксимацији (СЦБА), са егзактно добијеним спектром коришћен је модел по којем је израчунат интеграл минималне функције између функције облика апсорпционе линије у БА (односно СЦБА) и егзактном случају, као и интеграл максималне функције између две поменуте функције облика апсорпционе линије. Однос ова два броја, односно интеграла, је у овом раду означен као фактор квалитета, Q :

$$Q = \frac{\int d\omega \min\{L_A^{(2)}, L_A^{exact}\}}{\int d\omega \max\{L_A^{(2)}, L_A^{exact}\}} \quad (4.1)$$

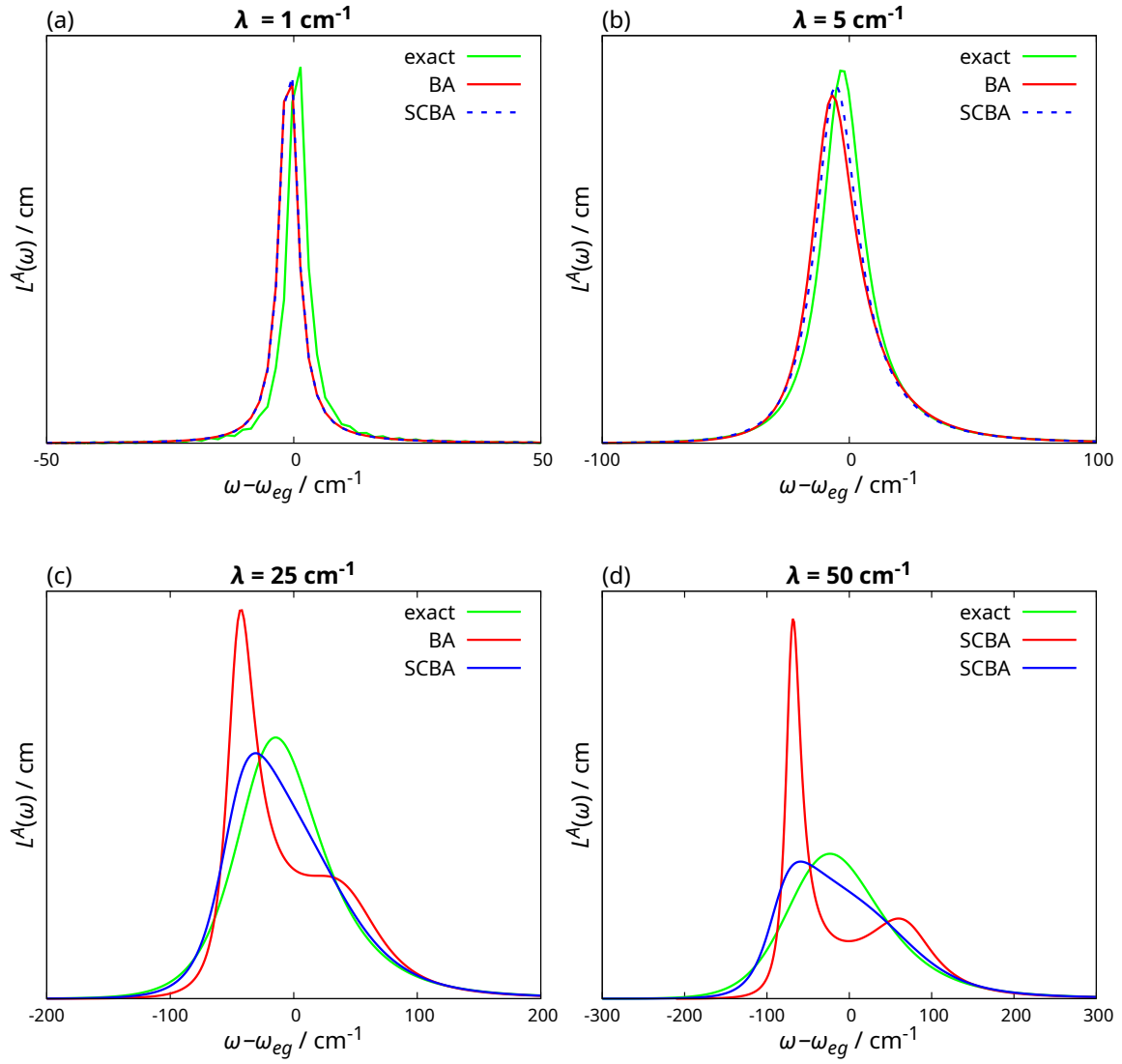
Јасно је да Q -фактор овако дефинисан може имати вредности од 0 до 1, при чему би вредност $Q = 1$ представљала савршено поклапање два поредбена модела. Интеграли су израчунати нумерички трапезоидном методом.

4.1 Резултати за мономер

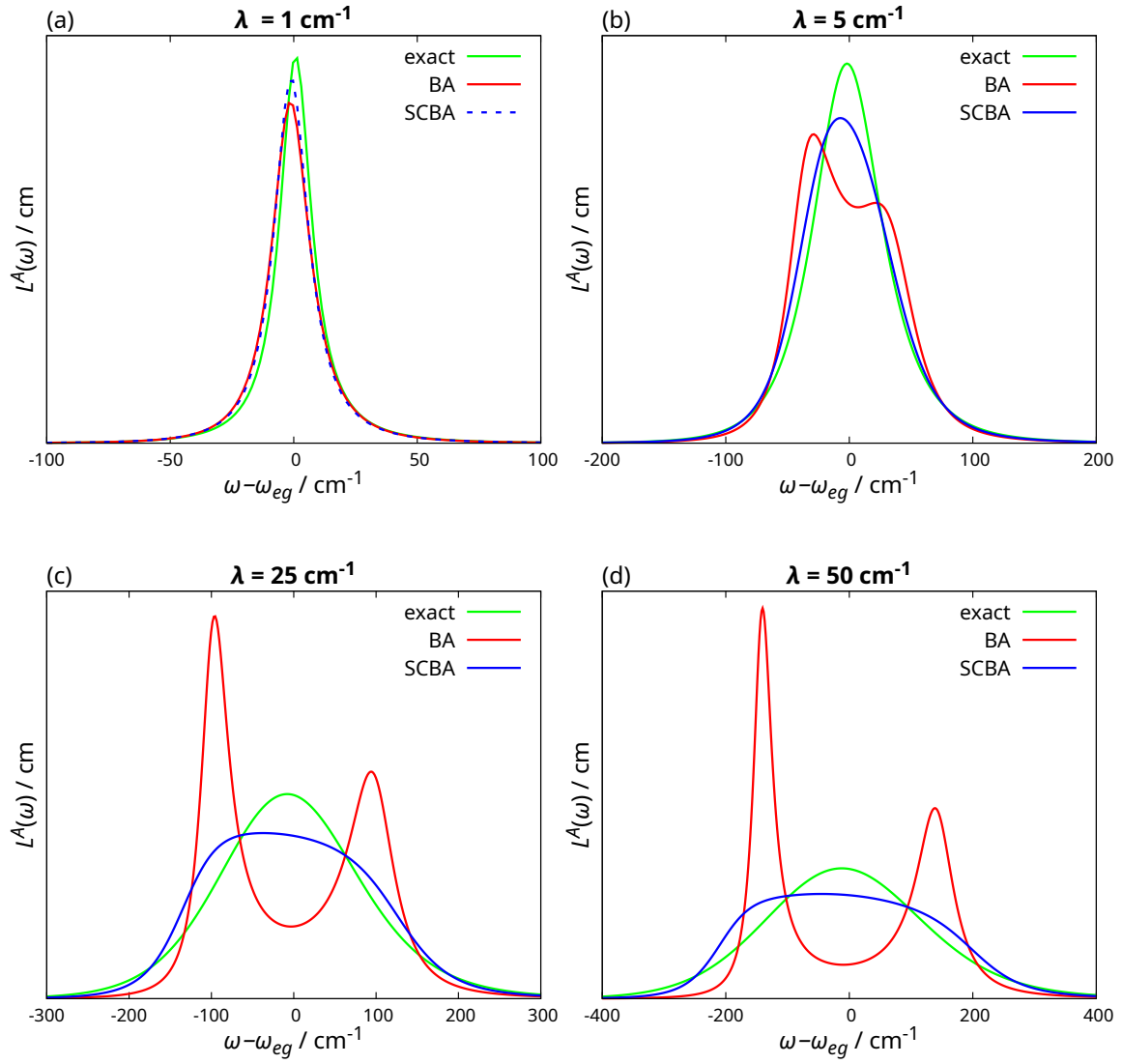
По једначини (2.70) израчунате су вредности функције облика апсорпционе линије, $L^A(\omega)$, при чему је површина испод графика јединична. На сликама 3 и 4 могуће је видети изглед апсорпционог спектра за егзактну методу, БА и СЦБА за различите температуре. За БА уочавају се нефизички пикови при већим λ вредностима, што се не запажа код егзактне и СЦБА методе, што у самом почетку представља преправку базне методе. За проверу ових резултата послужио је рад [5].

Како се експерименти повезани за овај рад често спроводе на ниским температурама (најчешће на температури течног азота), поред температуре од 300 К, иначе релевантне за биолошке системе, за претходна рачунања изабрана је вредност од 77 К. Разлика у температури код СЦБА апсорпционог спектра са параметрима $\lambda = 25 \text{ cm}^{-1}$ и $\gamma = 35 \text{ cm}^{-1}$ приказана је на слици 5. На овом графику се може директно упоредити разлика у изгледу спектра при различитим температурама. Иста правила се могу закључити и са претходних слика, 3 и 4. Као што је и очекивано, на вишим температурама се уочава „размазивање“ графика услед попуњености, сада виших, вибрационих нивоа, а самим тим и смањење висине пика спектра.

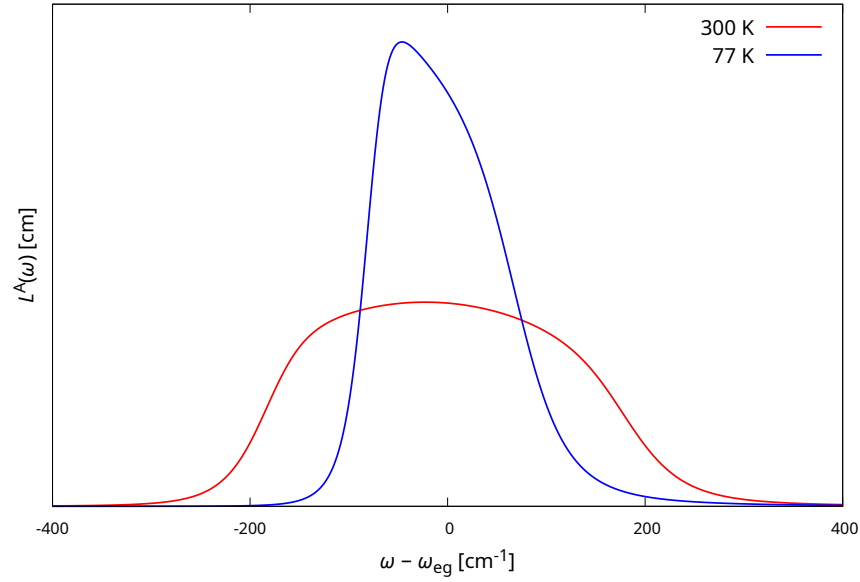
На графику 6 је приказана вредност Q -фактора преко топлотне карте, на којој се може пратити за које комбинације вредности λ и γ се јавља најбоље слагање модела у БА (СЦБА) са егзактним решењем. Спектар по СЦБА методи показује видно веће слагање са егзактним решењем од БА. На графику топлотне мапе, слика 7 приказу-



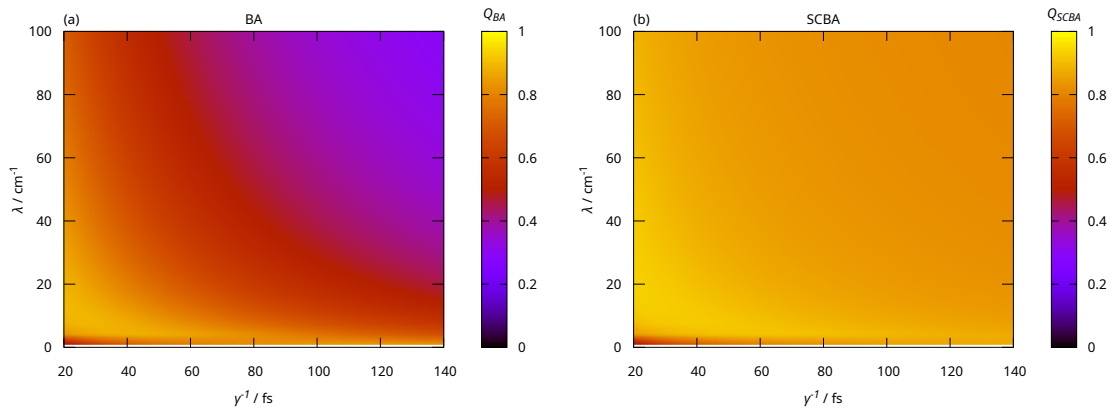
Слика 3. Апсорпциони спектар мономера за $\gamma^{-1} = 100 \text{ fs}$ за све три методе на 77 K .



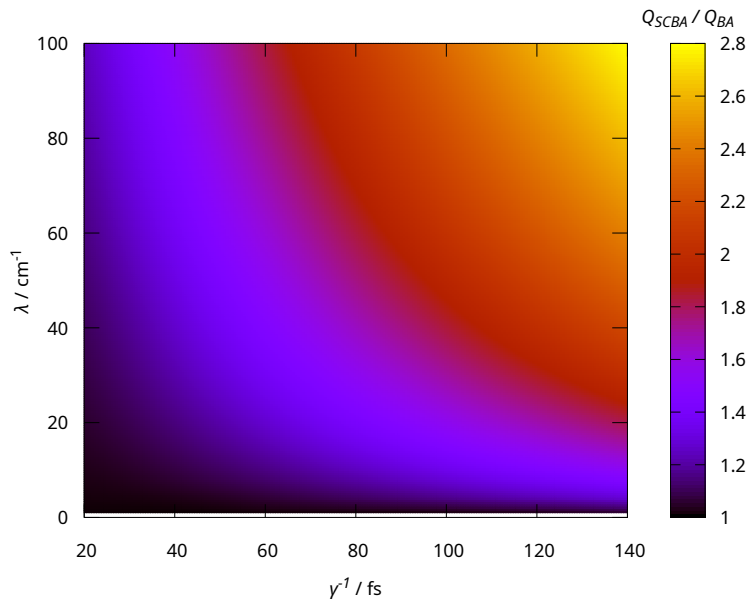
Слика 4. Апсорпциони спектар мономера за $\gamma^{-1} = 100 \text{ fs}$ за све три методе на 300 K .



Слика 5. Апсорпциони спектар самоконзистентне Борнове апроксимације на температурама од 77 K и 300 K за параметре $\lambda = 35 \text{ cm}^{-1}$ и $\gamma = 35 \text{ cm}^{-1}$.



Слика 6. Топлотне мапе за: (а) Борнову апроксимацију и (б) самоконзистентну Борнову апроксимацију на температури од 300 K.



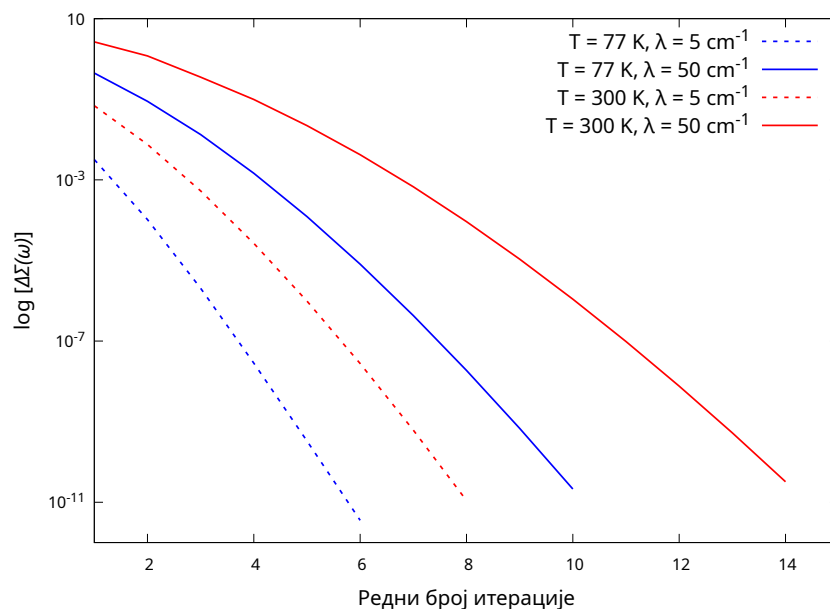
Слика 7. Топлотна мапа два односа квалитета самоконзистентне Борнове методе са обичном Борновом методом на температури од 300 K

је однос два фактора квалитета Q_{SCBA}/Q_{BA} , при чему за све вредности параметара, СЦБА метода показује боље слагање са егзактном методом, него што је то случај са БА. Дискретизација на обе осе на сликама 6 и 7 је по 30 корака, што даје укупно 900 тачака за које су израчунати и упоређени спектри.

Разлика у сопственој енергији у тренутно и последње мереној вредности као функција броја итерације за СЦБА за параметар $\gamma = 35 \text{ cm}^{-1}$ ($\approx 152 \text{ fs}$) дата је на слици 8 као пример рада итерације. Ове функције приказане су за две вредности λ (5 cm^{-1} и 50 cm^{-1}) и две температуре (77 K и 300 K). Број итерација је већи за веће вредности λ као и за више температуре. Интуитиван, пак разлог који произилази директно из начина рачунања у коду, можемо претпоставити посматрајући слике 3 и 4, где се уочава да је за веће λ вредности график мање „гладак”.

4.2 Резултати за димер и агрегате вишег реда

Прорачуни за агрегате који садрже од 2 до 9 молекула урађени су за фиксне вредности параметара: $\gamma = 35 \text{ cm}^{-1}$ и $\gamma = 35 \text{ cm}^{-1}$ за две температуре од 77 K и 300 K. Резултати су приказани за вредности таласних вектора $k = 0$ и $k = \pm \frac{2\pi}{N}$, односно коефицијената $K = 0$ и $K = \pm 1$ који њима одговарају, редом. Као референтна метода самоусаглашеној Борновој апроксимацији за агрегате са 2-9 молекула коришћена је



Слика 8. Итерација код самоконзистенте Борнове методе за параметре $\lambda = 25 \text{ cm}^{-1}$ и $\gamma = 35 \text{ cm}^{-1}$ на 77K.

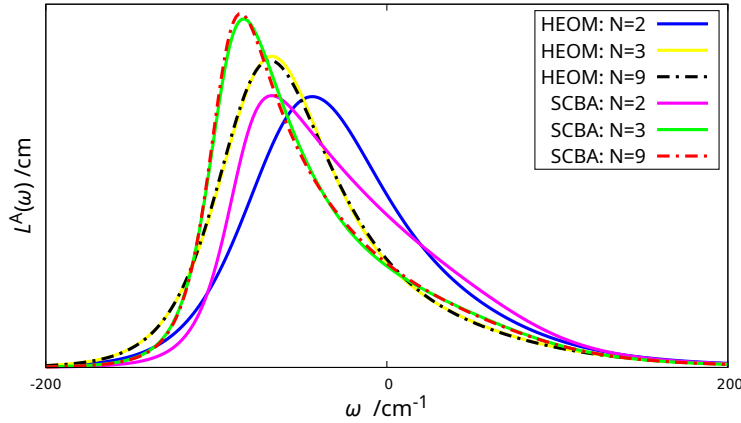
метода хијерархијских једначина кретања (ХЕОМ).⁵

За моменте којима одговара $K = 0$ примећено је да за $N \geq 4$ код обе, ХЕОМ и СЦБА, методе не долази до значајних промена у изгледу графика. Због тога на сликама 9 и 10 се може видети приказ графика за различите температуре само у случају димера, тримера и наномера. Ова врста сатурације је очекивана када се посматра дисперзиона релација (3.62). Примећује се поларонски помак који бива већи за већи број молекула и за све вредности N бива већи у односу на ХЕОМ случајеве. Код већине броја молекула на 77 K код СЦБА методе види се већи интензитет у односу на одговарајући пик ХЕОМ методе, што је обрнут случај на 300 K.

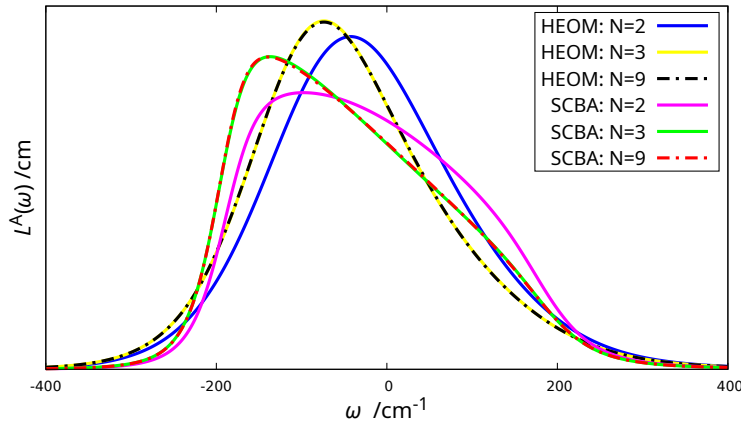
У случају $K = \pm 1$, оваква брза сатурација се не уочава ни код једне методе. На сликама 11 и 12 су приказани спектри за све бројеве молекула (2-9) за СЦБА методу на обе температуре, односно на сликама 13 и 14 за ХЕОМ методу. Пикови ових графика за ниске бројеве N показују померај ка позитивним релативним фреквенцама. То би значило да је поларон који се формира има мању енергију у поређењу са случајем $K = 0$, односно може се закључити да је тангенцијална орјентација мање погодна за формирање поларона. Ради директног поређења наше и егзактне методе, конструисани су графици 15 и 16.

Како је СЦБА метода преправка БА, на слици 17 је само репрезентативно приказан график за све три методе: БА, СЦБА и ХЕОМ, за одређене параметре ($K = \pm 1$, $N = 9$, $T = 300 \text{ K}$). Као што је био случај и код већине проучаваних комбинација параметара, БА даје нефизичке пикове. У поређењу са њом, квалитативном анализом се

⁵Подаци за ХЕОМ методу су добијени накнадно, односно њихов прорачун није био део овог рада.



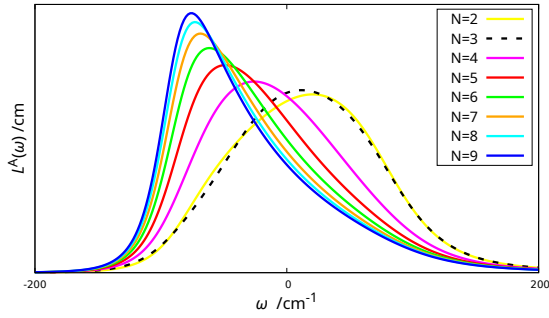
Слика 9. Апсорпциони спектар у случају $K = 0$ на 77 K за методе СЦБА и ХЕОМ.



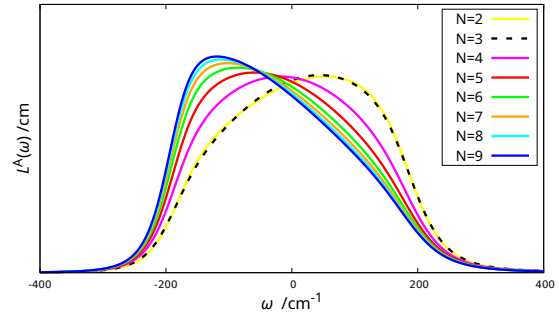
Слика 10. Апсорпциони спектар у случају $K = 0$ на 300 K за методе СЦБА и ХЕОМ.

закључује да СЦБА даје знатну поправку и физички смислене резултате и приближније егзактнима.

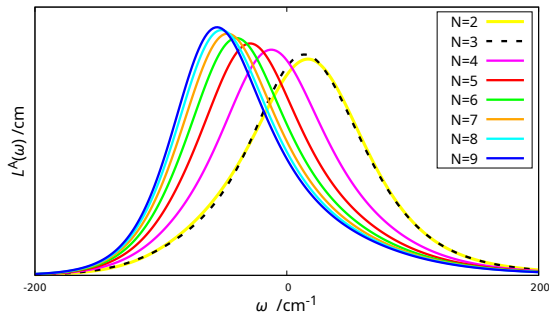
Квантитативна анализа је и овде урађена користећи фактор квалитета Q . На слици 18 приказане су вредности ових фактора, који је рачунат за СЦБА у односу на ХЕОМ и за БА у односу на ХЕОМ. У свким испитиваним комбинацијама запажа се знатно боље поклапање СЦБА са ХЕОМ методом, у поређењу БА са ХЕОМ. Забележава се мали пад у вредности овог интензитета како се иде ка већем броју молекула у агрегату. Пад је већи у случајевима $K = \pm 1$, док код $K = 0$ достиже прилично константну вредност.



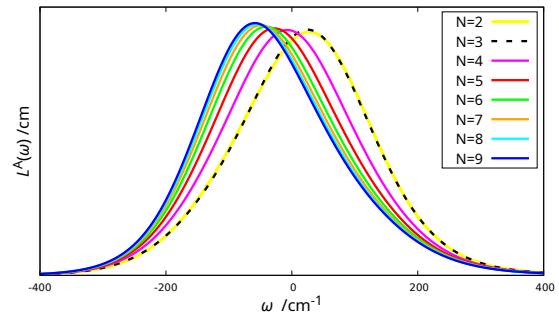
Слика 11. Апсорпциони спектар у случају $K = \pm 1$ за СЦБА методу на 77 К.



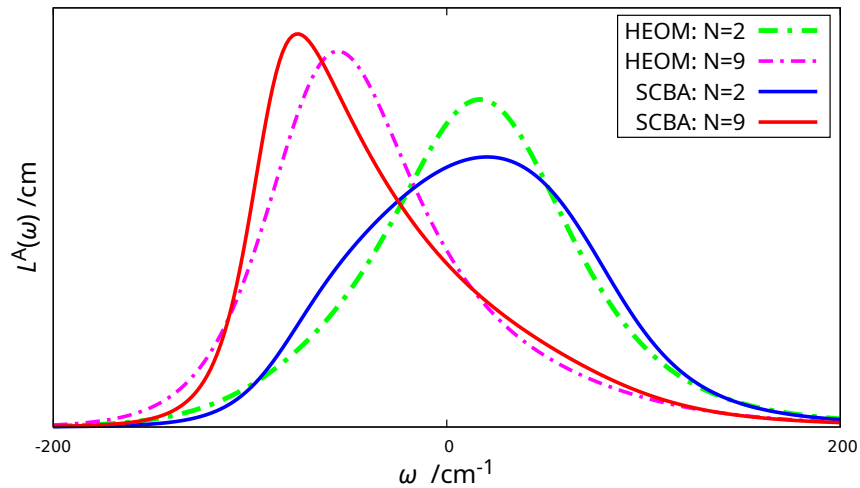
Слика 12. Апсорпциони спектар у случају $K = \pm 1$ за СЦБА методу на 300 К.



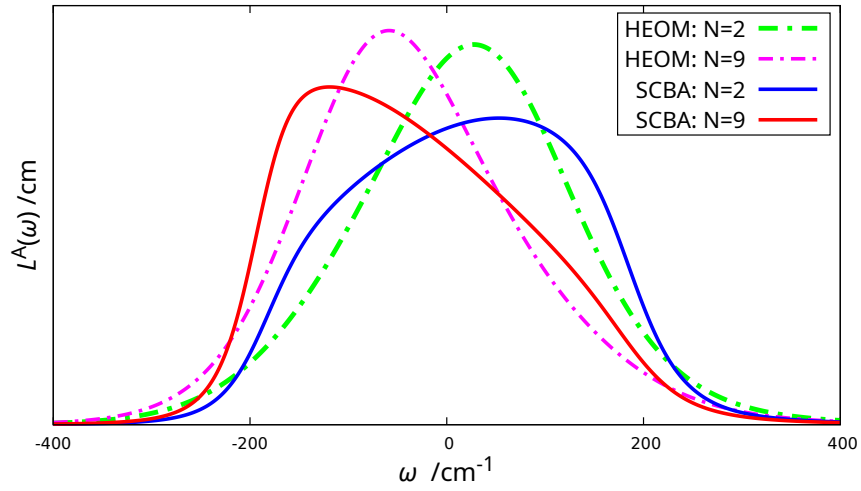
Слика 13. Апсорпциони спектар у случају $K = \pm 1$ за ХЕОМ методу на 77 К.



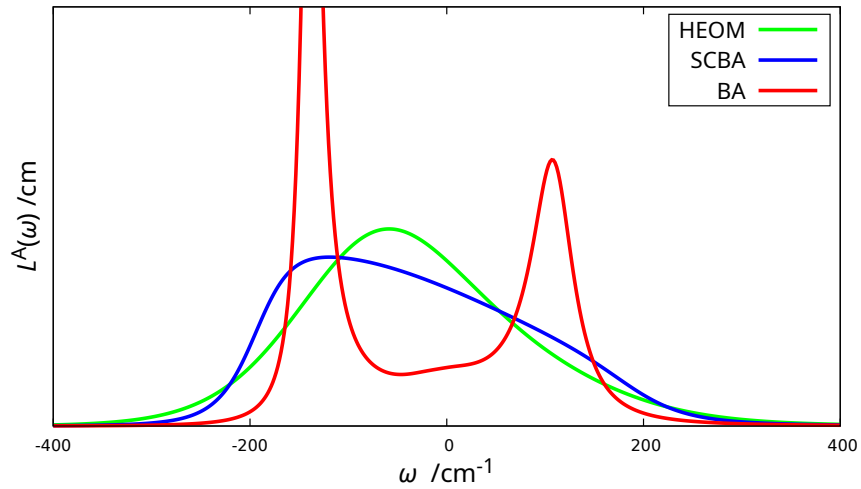
Слика 14. Апсорпциони спектар у случају $K = \pm 1$ за ХЕОМ методу на 300 К.



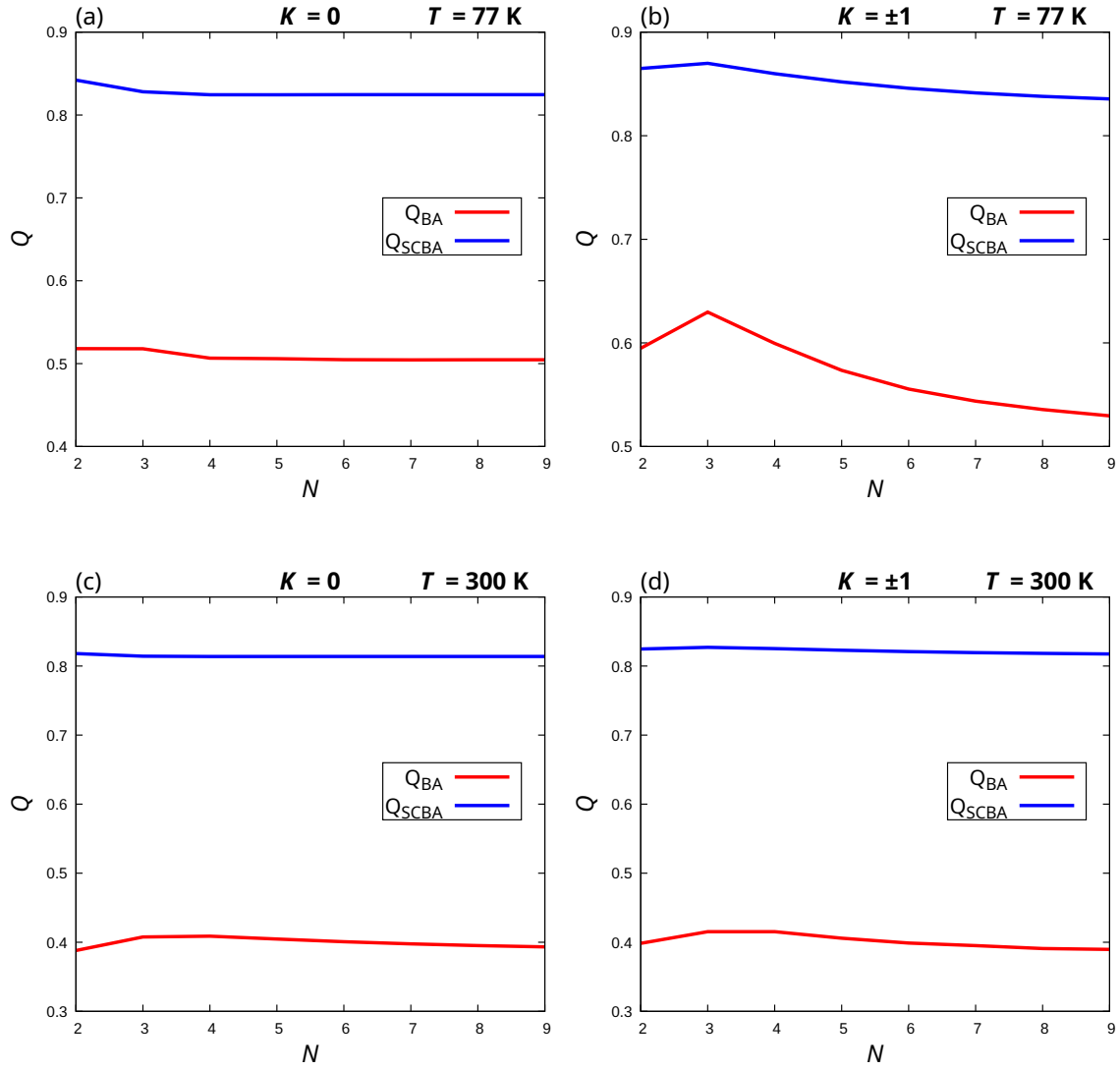
Слика 15. Апсорпциони спектар у случају $K = \pm 1$ за СЦБА и ХЕОМ методу на 77 К. Број молекула је 2 и 9.



Слика 16. Апсорпциони спектар у случају $K = \pm 1$ за СЦБА и ХЕОМ методу на 300 К. Број молекула је 2 и 9.



Слика 17. Апсорпциони спектар Борнове апроксимације, самоконзистентне Борнове апроксимације и егактног решења на температури од 300 К за 9 молекула.



Слика 18. Квантитативни фактор квалитета Q за обе температуре и за обе вредности таласног вектора. Фактор Q је рачунат за Борнову и самоконзистентну Борнову апроксимацију релативно на егзактни метод.

Закључак

У овом раду изучаван је апсорпциони спектар прстена Б800 у бактеријском пигмент-протеинском комплексу ЛХ2 применом самоусаглашене преправке Борнове апроксимације. Изучаван је случај мономера, као и прстен од 2 до 9 молекула. Релевантни параметри на којима је изучаван систем су температуре од 77 К и 300 К, као и реорганизациона енергија (око 35 cm^{-1}) и време релаксације (око 35 cm^{-1}). Самоусаглашена Борнова апроксимација (СЦБА) даје одлична побољшања у односу на Борнову апроксимацију (БА). Нефизички пикови који се појављују код БА се не јављају код СЦБА ни у једној комбинацији испитиваних параметара. Као временски мало захтевна метода, СЦБА даје поклапања са егзактним методама преко 80%, зависно од изабраних параметара. Проширења на овај рад могу обухватити шире упознавање са другим апроксимативним методама за изучавање спектара пигмент-протеинских комплекса и њихово директно поређење са СЦБА методом. Такође, како је у овом раду посматран само један процес приликом искоришћавања примљене светлости од стране комплекса за даље биолошке процесе, било би свеобухватније проучити и друге кораке процеса фотосинтезе у оваквим комплексима. Но, како је фокус овог рада био на развијању нове боље методе којом се може добити апсорпциони спектар, било би превасходно значајно пробати да се СЦБА метода примени и на другим сличним системима, као што је ФМО (енгл. *Fenna–Matthews–Olson*) комплекс. Код овог система не постоји ротациона симетрија, па би његово, сада матрично рачунање, захтевало веће компјутерске, односно временске ресурсе. Додатно, могло би се испитати добијање других, не само апсорпционих, спектара.

Додатак

Додатак А – Траг

Нека од главних својстава трага ће бити изложена у наставку, при томе се ослањајући на литературу [13].

Траг неког оператора представља суму његових дијагоналних елемената

$$\text{Tr} \hat{A} = \sum_n \langle n | \hat{A} | n \rangle = \sum_n A_{nn} \quad (\text{Д1})$$

Траг производа оператора је инваријантан на цикличну пермутацију

$$\text{Tr}(\hat{A}\hat{B}\hat{C}) = \text{Tr}(\hat{C}\hat{A}\hat{B}) = \text{Tr}(\hat{B}\hat{C}\hat{A}) \quad (\text{Д2})$$

Траг комутатора је нула

$$\text{Tr}[\hat{A}, \hat{B}] = 0 \quad (\text{Д3})$$

што следи из претходног својства о цикличности.

Траг је инваријантан на унитарну трансформацију. Ако је $\hat{S}$ унитарни оператор, онда

$$\text{Tr}(\hat{S}^\dagger \hat{A} \hat{S}) = \text{Tr} \hat{A} \quad (\text{Д4})$$

што опет следи из једначине (Д2)

Средња вредност оператора је

$$\langle \hat{B} \rangle = \text{Tr}\{\hat{B} \hat{\rho}(t)\} \quad (\text{Д5})$$

Додатак Б – Низови

Бесконачна сума $\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega n}$ је заправо геометријски низ:

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x} \quad (\text{Д6})$$

за $|x| < 1$. Стога сума од интереса постаје једноставно:

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega n} = \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \quad (\text{Д7})$$

Бесконачна сума $\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\beta \hbar \omega n}$ се може решити тако што се прво примени први извод на једначину дефиниције геомтријског реда (Д12),

$$\frac{d}{dx} \sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{d}{dx} \frac{1}{1-x} \quad (\text{Д8})$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} n x^{n-1} = \frac{1}{(1-x)^2} \quad (\text{Д9})$$

Када се претходна једначина помножи са x добија се

$$\sum_{n=0}^{\infty} n x^n = \frac{x}{(1-x)^2} \quad (\text{Д10})$$

односно сума од интереса постаје

$$\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\beta \hbar \omega n} = \frac{e^{-\beta \hbar \omega}}{(1 - e^{-\beta \hbar \omega})^2} \quad (\text{Д11})$$

Геометријски ред за коначну суму је:

$$\sum_{n=0}^N x^n = \frac{1 - x^{N+1}}{1 - x} \quad (\text{Д12})$$

Додатак В – Усредњавање по свим орјентацијама

Полазимо од израза:

$$(\vec{\mu}_n \cdot \vec{e})(\vec{\mu}_{\bar{n}} \cdot \vec{e}) = \sum_{\alpha, \beta} \mu_n^\alpha \mu_{\bar{n}}^\beta \langle e_\alpha e_\beta \rangle \quad (\text{Д13})$$

где су $\alpha, \beta = x, y, z$ орјентације у простору. Усредњавање по поларизационом вектору по свим орјентацијама се може показати на следећи начин. Узмимо z -осу код које у сферним координатама важи $e_z = \cos \theta$, па се решава израз:

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin \theta d\theta d\phi} = \frac{2\pi \int_0^{2\pi} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta}{-4\pi} \quad (\text{Д14})$$

Преостали интеграл се решава уводећи смену $u = \cos \theta$; $du = -\sin \theta d\theta$, па је коначно:

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{2\pi \cdot \frac{2}{3}}{4\pi} = \frac{1}{3} \quad (\text{Д15})$$

Код анизотропних система ниједан правац није повлашћен па мора важити:

$$\langle e_x^2 \rangle = \langle e_y^2 \rangle = \langle e_z^2 \rangle \quad (\text{Д16})$$

Лако се показује да за мешовите производе интеграл бива једнак нули. Општа формула је стога:

$$\langle e_\alpha e_\beta \rangle = \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \quad (\text{Д17})$$

Горњи израз усредњен по свим орјентацијама сада постаје:

$$\langle (\vec{\mu}_n \cdot \vec{e})(\vec{\mu}_{\bar{n}} \cdot \vec{e}) \rangle = \frac{1}{3} (\vec{\mu}_n \cdot \vec{\mu}_{\bar{n}}) \quad (\text{Д18})$$

Додатак Г – Електромагнетно поље

Тврдњу

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}^\dagger(t) \quad (\text{Д19})$$

односно

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}^*(t) \quad (\text{Д20})$$

с обзиром да $\mathbf{E}(t)$ није оператор, доказаћемо на следећи начин. Применимо инверзну Фуријеову трансформацију:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(t)^\dagger &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} e^{i\omega t} \mathbf{E}^\dagger(\omega) = \int_{+\infty}^{-\infty} \frac{-d\omega'}{2\pi} e^{-i\omega' t} \mathbf{E}^\dagger(-\omega') \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega'}{2\pi} e^{-i\omega' t} \mathbf{E}^\dagger(-\omega') \end{aligned} \quad (\text{Д21})$$

Упоредјујући последњи ред са наредном трансформацијом:

$$\mathbf{E}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega t} \mathbf{E}(\omega) \quad (\text{Д22})$$

закључује се да важи:

$$\mathbf{E}(\omega) = \mathbf{E}^\dagger(-\omega) \quad (\text{Д23})$$

односно

$$\mathbf{E}(-\omega) = \mathbf{E}^\dagger(\omega) . \quad (\text{Д24})$$

Референце

- [1] S.J. Jang, and B. Mennucci, “Delocalized excitons in natural light-harvesting complexes,” *Reviews of Modern Physics* 90(3), 035003 (2018).
- [2] L. Valkunas, D. Abramavicius, and T. Mancal, *Molecular Excitation Dynamics and Relaxation: Quantum Theory and Spectroscopy* (John Wiley Sons, 2013).
- [3] C. Kulkarni, H.Ó. Gestsson, L. Cupellini, B. Mennucci, and A. Olaya-Castro, “Theory of photosynthetic membrane influence on B800-B850 energy transfer in the LH2 complex,” *Biophysical Journal* 124(5), 722–739 (2025).
- [4] M. Mohseni, Y. Omar, G.S. Engel, and M.B. Plenio, *Quantum Effects in Biology* (Cambridge University Press, 2014).
- [5] A. Ishizaki, T.R. Calhoun, G.S. Schlau-Cohen, and G.R. Fleming, “Quantum coherence and its interplay with protein environments in photosynthetic electronic energy transfer,” *Physical Chemistry Chemical Physics* 12(27), 7319 (2010).
- [6] L. János, I. Kosztin, and A. Damjanović, “Theoretical prediction of spectral and optical properties of bacteriochlorophylls in thermally disordered LH2 antenna complexes,” *The Journal of Chemical Physics* 125(1), 014903 (2006).
- [7] M. Schröder, U. Kleinekathöfer, and M. Schreiber, “Calculation of absorption spectra for light-harvesting systems using non-Markovian approaches as well as modified Redfield theory,” *The Journal of Chemical Physics* 124(8), 084903 (2006).
- [8] A. Gelzinis, D. Abramavicius, and L. Valkunas, “Absorption lineshapes of molecular aggregates revisited,” *The Journal of Chemical Physics* 142(15), 154107 (2015).
- [9] J.A. Nöthling, T. Mančal, and T.P.J. Krüger, “Accuracy of approximate methods for the calculation of absorption-type linear spectra with a complex system–bath coupling,” *The Journal of Chemical Physics* 157(9), 095103 (2022).
- [10] L. Chen, R. Zheng, Q. Shi, and Y. Yan, “Optical line shapes of molecular aggregates: Hierarchical equations of motion method,” *The Journal of Chemical Physics* 131(9), 094502 (2009).
- [11] F. Herbut, *Kvantna Mehanika Za Istraživače* (Fizički fakultet, Univerzitet u Beogradu, 1999).
- [12] H. Bruus, and K. Flensberg, *Many-Body Quantum Theory in Condensed Matter Physics: An Introduction* (OUP Oxford, 2004).
- [13] S. Mukamel, *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy* (Oxford University Press, USA, 1995).

- [14] I. Živić, Statistička Mehanika (Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Kragujevcu, Kragujevac, 2006).