

OPTIČKE OSOBINE BIMOLEKULSKIH FILMOVA

Siniša M. Vučenočić, *Medicinski fakultet, Univerzitet u Banjoj Luci, Republika Srpska, BiH*
 Jovan P. Šetrajić, *Departman za fiziku PMF, Univerzitet u Novom Sadu, Vojvodina – SCG*
 Dejan Raković, *Elektrotehnički fakultet, Univerzitet u Beogradu, SCG*

Sadržaj – U ovom radu je teorijski istraživano ponašanje eksitona – elektroneutralnih kvazičestica u molekulkim kristalnim ultratankim filmovima tipa NaCl, koje ćemo nazvati bimolekulski filmovi. Analizirani su uticaji prisustva graničnih perturbacionih parametara filma, kao i odnosa energija na čvoru molekula a i molekula b , na energetski spektar eksitona (eksitonski zakon disperzije), na prostornu distribuciju eksitona po slojevima filma, sa posebnim akcentom na pojavu lokalizovanih (Tamovskih) eksitonskih stanja. Ispitane su optičke osobine ovih struktura, tj. određivana je njihova dielektrična permitivnost, koja, kao jedna makroskopska fizička veličina, na slikovit način pokazuje uticaj kvantnih efekata. Svi rezultati su upoređivani sa odgovarajućim rezultatima za idealne beskonačne kristale, kao i za monomolekulске filmove (čiji su slojevi sačinjeni isključivo od molekula iste vrste), da bi se na osnovu toga uočile najbitnije razlike ova tri sistema.

1. UVOD

Materijali koji su se pokazali veoma pogodnim prilikom apsorpcije svjetlosti (ili konverzije energije fotona u neki drugi vid energije) su molekulkim kristali. Naime, unutar takvih materijala, koji se nađu unutar elektromagnetnog polja, dolazi do generisanja optičkih eksitacija – eksitona. Ove kvazičestice predstavljaju elektrostatički vezano stanje elektrona i šupljine. Energije eksitona u balku uzimaju praktično kontinualne vrijednosti, u skladu sa zakonima održanja, što znači da će balk molekulkim kristala apsorbovati onaj kontinuum energetskih vrijednosti koji je potreban za generisanje eksitona. Pošto su ove činjenice odavno poznate, mi ćemo se okrenuti teorijskom proučavanju iste vrste materijala, ali sada sa narušenom simetrijom, tj. ultratankim bimolekulskim filmovima – strukturama kod kojih je jedna dimenzija konačnih i malih dimenzija, a druge dve dimenzije su praktično beskonačne. Ultratanki filmovi ne prelaze 20 atomskih slojeva. Elementarna ćelija kod bimolekulskih kristala je kompleksna i čine je naizmjenično poredani molekuli tipa a i tipa b (tip NaCl). Cilj ovog rada je ispitivanje prostorne ograničenosti na optičke osobine bimolekulskih ultratankih filmova.

Eksitonski hamiltonijan je dobro poznat [1-4]:

$$H = \sum_{\vec{n}} \Delta_{\vec{n}}^{a,b} P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{n}} + \sum_{\vec{n}, \vec{m}} X_{\vec{n}\vec{m}}^{a,b} P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{m}} + \sum_{\vec{n}, \vec{m}} Y_{\vec{n}\vec{m}}^{a,b} P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{m}}^+ P_{\vec{m}}^+ P_{\vec{n}}^+, \quad (1)$$

gdje $\Delta_{\vec{n}}^{a,b}$ označava eksitonsku energiju izolovanog molekula a ili b lokalizovanog na čvoru $\vec{n} \equiv (n_x, n_y, n_z)$, a $X_{\vec{n}\vec{m}}^{a,b}$ i $Y_{\vec{n}\vec{m}}^{a,b}$ su matrični elementi dipol-dipol interakcije. $P_{\vec{n}}^+$ i $P_{\vec{n}}$ su Pauli-operatori kreacije i anihilacije eksitona na čvoru. Za male koncentracije eksitona u aproksimaciji druge kvantizacije i najbližih susjeda moguće je preći sa

nepraktične Pauli – statistike na Boze – statistiku, tako da sada Hamiltonijan uzima sljedeći oblik [5,6]:

$$H = \sum_{\vec{n}} \Delta_{\vec{n}}^{a,b} B_{\vec{n}}^+ B_{\vec{n}} + \sum_{\vec{n}, \vec{\lambda}} X_{\vec{n}, \vec{n}+\vec{\lambda}}^{a,b} B_{\vec{n}}^+ B_{\vec{n}+\vec{\lambda}}. \quad (2)$$

Uzimamo da je film konačnih dimenzija duž z -pravca, a praktično beskonačan duž ostala dva pravca: $n_z=0, 1, 2, \dots, N$; $N \sim 10$; $n_{x/y} \in [-N_{x/y}/2, +N_{x/y}/2]$, $N_{x/y} \sim 10^8$. Ovakva prostorna ograničenost filma duž jednog pravca definiše određene granične uslove koji se nameću kako na eksitonsku energiju izolovanog čvora, tako i na transfer energije između graničnih slojeva (tj. između granične površi i susjedne najbliže površi unutar filma duž z -pravca) [7-10]:

$$\begin{aligned} \Delta_{\vec{n}}^{a,b} &\equiv \Delta_{a,b} \left(1 + \varepsilon_0^{a,b} \delta_{n_z,0} + \varepsilon_N^{a,b} \delta_{n_z,N} \right); \\ X_{n_z, n_z+1}^{a,b} &\equiv X_z \left(1 + x_0^{a,b} \delta_{n_z,0} + x_N^{b,a} \delta_{n_z, N-1} \right); \\ X_{n_z, n_z-1}^{a,b} &\equiv X_z \left(1 + x_0^{a,b} \delta_{n_z,1} + x_N^{b,a} \delta_{n_z, N} \right). \end{aligned} \quad (3)$$

U narednim izračunavanjima ćemo koristiti metod Grinovich funkcija [6,7], koje zadovoljavaju pripadajuću jednačinu kretanja. Uvrštavanjem u jednačinu kretanja uslove (3) i izvršavanjem potpunog vremenskog, ali djelimičnog prostornog Furije – transformacija (zbog ograničenosti filma duž jednog pravca), za bimolekulski film dobijamo 2 seta jednačina od kojih svaki set sadrži 2 sistema od $2(N+1)$ nehomogenih algebarsko-diferencijalnih jednačina, u kojima figurišu Grinove funkcije $G_{n_z, m_z}^{a,b}$. Ova dva seta su ekvivalentna u odnosu na transformaciju $a \leftrightarrow b$. Oba seta grade determinantu sistema koja se može napisati u obliku:

$$D = \begin{vmatrix} \hat{D}_{N+1}^1 & \hat{R}_{N+1} \\ \hat{R}_{N+1} & \hat{D}_{N+1}^2 \end{vmatrix}_{2(N+1)}, \quad \text{gdje } \hat{D}_{N+1}^1 \text{ i } \hat{D}_{N+1}^2 \text{ predstavljaju prvi}$$

i drugi set jednačina, a $\hat{R}_{N+1} = R \cdot \hat{I}_{N+1}$; gdje je član

$$R = 2 \frac{X_x \cos a_x k_x + X_y \cos a_y k_y}{X_z}.$$

U pisanju ovih komplikovanih jednačina pojavljuju se bezdimenzioni parametri ρ i χ :

$$\rho = \frac{\hbar\omega - \Delta_a}{X_z}; \quad \chi = \frac{\Delta_b}{\Delta_a} \quad \text{gdje prvi određuje spektar}$$

eksitonskih energija, a drugi odnos energija na čvoru a i b . Eksitonski spektar je definisan polovima Grinovich funkcija [8-10], te je za izračunavanje spektra dovoljno naći korijene determinante sistema, tj. izjednačiti determinantu sistema sa nulom: $D_{2(N+1)} \equiv 0$. Ovaj postupak se gotovo uvijek radi numeričkim metodama i uz pomoć računara. Korijeni determinante sistema su ρ_ν , $\nu = 1, 2, 3, \dots, 2(N+1)$, te se njihovim uvrštavanjem u izraz za parametar ρ može dobiti spektar eksitonskih energija u tankom bimolekulskom filmu.

2. PERMITIVNOST BIMOLEKULSKOG FILMA

Za određivanje dinamičke permitivnosti koristimo formulu Djaložinskog i Pitajevskog [11-13], u kojoj figurišu Grinove funkcije $G_{n_z}^{a,b} \equiv G_{n_z, n_z}^{a,b}$:

$$\varepsilon_{n_z}^{-1}(\omega) = 1 - 2\pi S [G_{n_z}^a(\omega) + G_{n_z}^a(-\omega) + G_{n_z}^b(\omega) + G_{n_z}^b(-\omega)], \quad (4)$$

gdje S predstavlja konstantu za određeni tip kristala. Vidimo da permitivnost zavisi od podsloja po kojem se ona računa. Neophodno je i izračunati Grinove funkcije. One se mogu dobiti faktorizacijom na proste polove [5,8]:

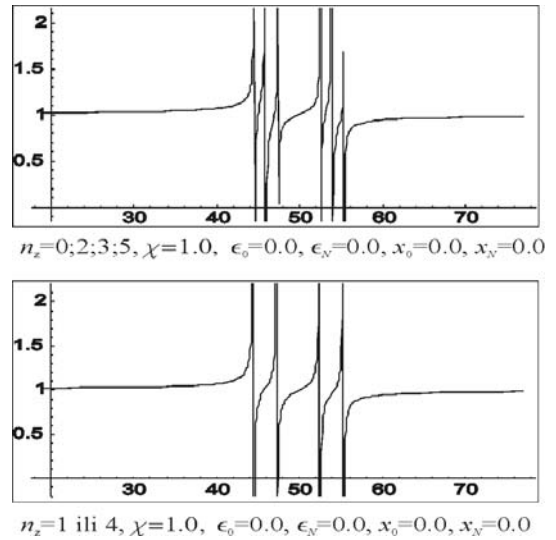
$$G_{n_z}^{a,b} = -\frac{i\hbar}{2\pi|X|} \sum_{\nu=1}^{N+1} \frac{g_{n_z}^{a,b}(\rho_\nu)}{\rho - \rho_\nu}, \quad (5)$$

gdje $g_{n_z}^{a,b}(\rho_\nu) = \frac{D_{n_z, n_z}^{a,b}(\rho_\nu)}{\left. \frac{d}{d\rho} D_{2(N+1)}(\rho) \right|_{\rho=\rho_\nu}}$ predstavlja spektralnu

težinu (vjerovatnoću nalaženja eksitona) na čvoru (sloju) n_z i pri energiji koja odgovara polu Grinove funkcije ρ_ν , a $D_{n_z, n_z}^{a,b}$ predstavljaju kofaktore determinante sistema.

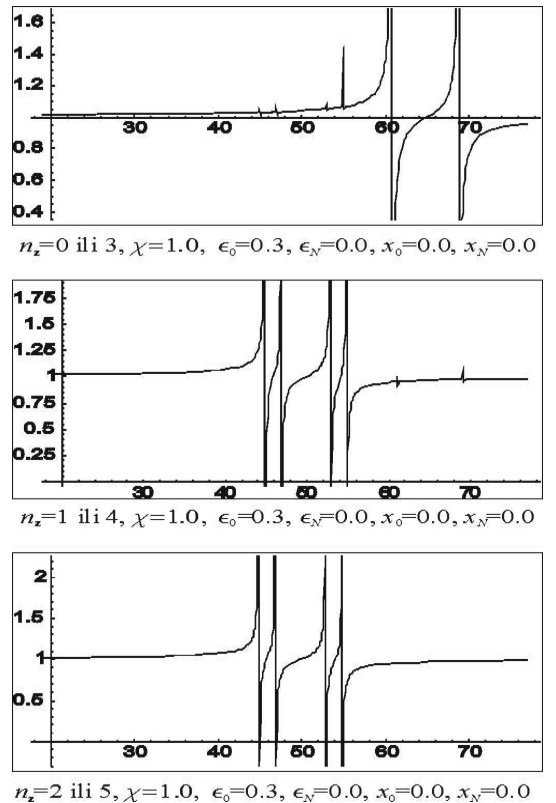
Gore izložena procedura za izučavanje optičkog odziva bimolekulskog filma na spoljašnje elektromagnetno polje, tj. izračunavanje permitivnosti, u opštem slučaju je kopljkovana i oslanja se na upotrebu računara i programskog paketa *Mathematica*. U ovom teorijskom istraživanju proučavan je uticaj graničnih parametara filma na permitivnost bimolekulskog filma, tj. perturbacionog parametra na energiju eksitona na čvoru rešetke $\varepsilon_{0,N}^{a,b}$ i transfer energije između površi $x_{0,N}^{a,b}$, kao i uticaj parametra χ , koji predstavlja odnos energija na čvoru a i čvoru b . Uticaj ovih parametara je prikazan u graficima zavisnost permitivnosti od redukovane relativne energije spoljašnjeg elektromagnetnog polja ($\tilde{\omega} \equiv \hbar\omega/|X|$). Dinamička permitivnost zavisi i od sloja za koji se računa, ali se pri tome primjećuje određena simetrija koja zavisi od parametara koji se varira. Naprimjer, ako se u 6-slojnom bimolekulskom filmu mijenjaju parametri $\varepsilon_{0,N}^{a,b}$ i $x_{0,N}^{a,b}$, dobijaju se identične zavisnosti permitivnosti od spoljašnjeg elektromagnetnog polja za prvi i četvrti, drugi i peti, treći i šesti sloj filma. S druge strane, pri variranju parametra χ , identične zavisnosti permitivnosti se dobijaju za prvi i treći, te četvrti i šesti sloj filma.

Slika 1 prikazuje dinamičku zavisnost permitivnosti idealnog 6-slojnog bimolekulskog filma (dakle bez perturbacija) od redukovane energije elektro-magnetnog polja. Vidi se pojava rezonantnih pikova, grupisanih u dve skupine (od kojih svaka očigledno odgovara dielektričnom odzivu molekula a ili b). Rezonantni pikovi se javljaju na određenim redukovanim energijama spoljašnjeg e.m. polja, na kojima određeni sloj bimolekulskog filma potpuno apsorbuje te energije. Broj rezonantnih pikova odgovara broju slojeva filma, osim u unutrašnjim slojevima, gdje dva rezonantna pika iščezavaju (vjerovatnoća da eksiton na tim slojevima uzme te energije jednaka je nuli). Vidimo takođe da je u idealnom filmu identičan dielektrični odziv filma na spoljašnje e.m. polje u graničnim slojevima (za $n_z = 0; 2; 3; 5$).



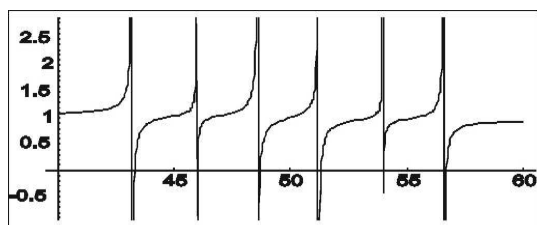
Sl 1: Dinamička permitivnost idealnog filma

Već vrlo mala promjena parametra koji definiše perturbaciju energije eksitona na čvoru kristalne rešetke $\varepsilon_{0,N}^{a,b}$ (pri zadržavanju ostalih parametara na nuli) dovodi do drastičnog mijenjanja zavisnosti dinamičke permitivnosti od spoljašnjeg e.m. polja. Na slici 2 je prikazan uticaj perturbacije samo donjeg sloja $\varepsilon_0^{a,b} = 30\%$ na dinamičku permitivnost. Vidi se da su rezonantni pikovi pomjereni ka višim vrijednostima redukovanih energija, ali samo za permitivnost računatu za donje slojeve filma (tj. na onim slojevima koji i jesu perturbovani), dok na višim slojevima ovi rezonantni pikovi iščezavaju. Negativna perturbacija pomjera rezonantne pikove prema nižim vrijednostima energija (što u ovom radu nije prikazano).

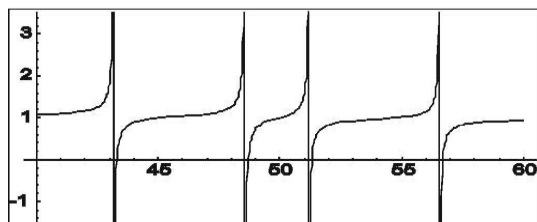


Sl. 2: Permitivnost sa perturbacijom na čvoru rešetke

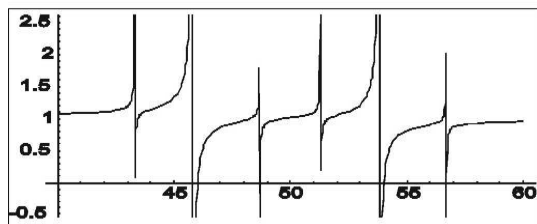
Pozitivna promjena parametra koji karakteriše perturbaciju na transfer energije eksitona između slojeva $x_{0,N}^{a,b}$ prikazana je na slici 3 (ostali parametri su jednaki nuli). Vidi se širenje zone rezonantnih pikova prema višim i nižim vrijednostima redukovanih energija i ono je direktno proporcionalno veličini perturbacionog parametra. Širina zone ostaje jednaka i na unutrašnjim slojevima filma, ali pojedini slojevi nestaju (jer je vjerovatnoća nalaženja eksitona jednaka nuli). Ovdje je prikazan slučaj perturbacije na transfer energije između donjeg graničnog i prvog sloja filma $x_0 = 150\%$.



$n_z=0$ ili 3, $\chi=1.0$, $\epsilon_0=0.0$, $\epsilon_N=0.0$, $x_0=1.5$, $x_N=0.0$



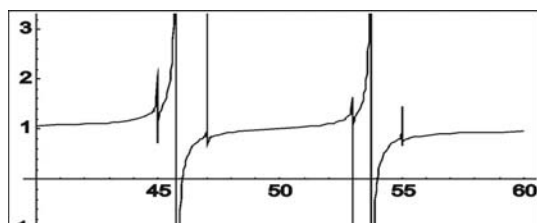
$n_z=1$ ili 4, $\chi=1.0$, $\epsilon_0=0.0$, $\epsilon_N=0.0$, $x_0=1.5$, $x_N=0.0$



$n_z=2$ ili 5, $\chi=1.0$, $\epsilon_0=0.0$, $\epsilon_N=0.0$, $x_0=1.5$, $x_N=0.0$

Sl. 3: Dinamička permitivnost sa uticajem pozitivne perturbacije na transfer energije

Uticaj negativne perturbacije transfera energije na dinamičku permitivnost prikazan je na slici 4. Veličina perturbacije (koja može biti maksimalno -99.9% zbog očuvanja pretpostavljene interakcije između filmskih površi) utiče na zavisnost permitivnosti od redukovane energije jedino na graničnim slojevima gdje je i primjenjena perturbacija (u ovom slučaju su to donji slojevi) – gdje dolazi do gašenja rezonantnih pikova (Sl.4), dok je zavisnost permitivnosti za ostale slojeve nepromjenjena u odnosu na idealni film.



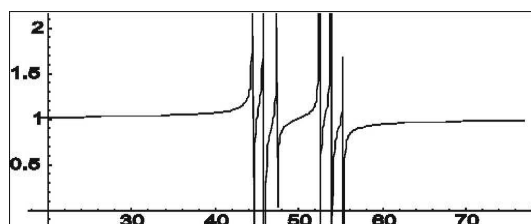
$n_z=0$ ili 3, $\chi=1.0$, $\epsilon_0=0.0$, $\epsilon_N=0.0$, $x_0=-0.8$, $x_N=0.0$

Sl.4: Dinamička permitivnost sa uticajem negativne perturbacije na transfer energije

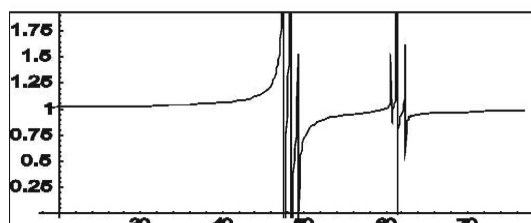
Na kraju je proučen i uticaj parametra χ (koji, kao što je rečeno predstavlja odnos energija eksitona na čvoru a i b :

$$\chi = \frac{\Delta_b}{\Delta_a}$$

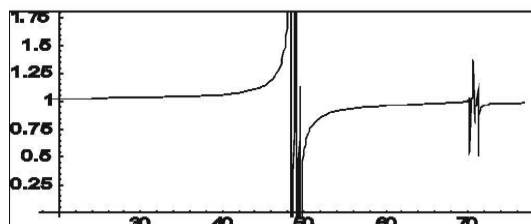
) na zavisnost dinamičke permitivnosti. Na slici 5 su prikazane zavisnosti dinamičke permitivnosti od spoljašnjeg polja za granične površi i to za slučaj kada se parametar χ povećava. Vidi se da se zone rezonantnih pikova sužavaju i istovremeno pomjeraju ka višim vrijednostima redukovanih energija, ali i da većinu dielektričnog odziva filma preuzimaju molekuli tipa b , jer su oni u ovom slučaju energetski „jači” ($\Delta_b > \Delta_a$).



$n_z=0$ ili 2, $\chi=1.0$, $\epsilon_0=0.0$, $\epsilon_N=0.0$, $x_0=0.0$, $x_N=0.0$



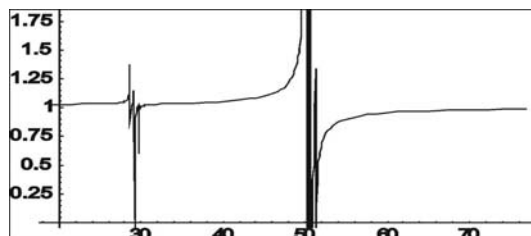
$n_z=0$ ili 2, $\chi=1.2$, $\epsilon_0=0.0$, $\epsilon_N=0.0$, $x_0=0.0$, $x_N=0.0$



$n_z=0$ ili 2, $\chi=1.4$, $\epsilon_0=0.0$, $\epsilon_N=0.0$, $x_0=0.0$, $x_N=0.0$

Sl. 5: Dinamička permitivnost sa variranjem parametra χ

Za iste slojeve kao na slici 5, ali za vrijednosti χ manje od 1, zavisnost permitivnosti pokazuje ogledalsku simetriju – tj. rezonantni pikovi se sužavaju, ali pomjeraju prema nižim vrijednostima redukovanih energija spoljašnjeg e.m.polja. Sada glavni dielektrični odziv nosi molekul a , jer je on sada energetski „jači” ($\Delta_b < \Delta_a$), što je prikazano na slici 6.



$n_z=0$ ili 2, $\chi=0.6$, $\epsilon_0=0.0$, $\epsilon_N=0.0$, $x_0=0.0$, $x_N=0.0$

Sl. 6: Dinamička permitivnost sa variranjem parametra χ

Treba naglasiti da su pojedini rezonantni pikovi u zavisnosti dinamičke permitivnosti takođe ugašeni – i to za unutrašnje slojeve filma, gdje je vjerovatnoća nalaženja eksitona pri određenim energijama jednaka nuli.

3. ZAKLJUČAK

Iz ovako širokog dijapazona varijacija perturbacija sigurno se mogu modelirati filmovi sa potrebnim apsorpcionim karakteristikama. Ultratanki filmovi su značajni zbog svoje izrazite diskretnosti, jer u njima eksitoni imaju diskretne energije, a prilikom unošenja filma u elektromagnetno polje, eksitoni imaju sposobnost veoma fine i diskretne apsorpcije. Rezultati koji su dobijeni u ovom radu su sljedeći:

- U zavisnosti dinamičke permitivnosti od spoljašnjeg elektromagnetnog polja javljaju se rezonantni pikovi grupisani u dve zone;
- Broj rezonantnih pikova zavisi od broja podslojeva (n_z), ali i od perturbacionih parametara $\varepsilon_{0,N}^{a,b}$. Na unutrašnjim slojevima filma dolazi do gašenja pojedinih rezonantnih pikova, ali samo za idealan (neperturbovan) film;
- Efekat povećanja perturbacionog parametra $\varepsilon_{0,N}^{a,b}$ (po apsolutnoj vrijednosti) najvidljiviji je za dinamičku permitivnosti računatoj za granične slojeve filma, gdje se rezonantni pikovi pomjeraju prema višim ili nižim energijama (u zavisnosti od predznaka perturbacionog parametra). Za unutrašnje slojeve se ovi rezonantni pikovi gase – što dovodi do zaključka da je odziv sistema najznačajniji u graničnim slojevima filma;
- Povećanje parametra $x_{0,N}^{a,b}$ dovodi do širenja zona rezonantnih pikova u zavisnosti dinamičke permitivnosti od spoljašnjeg polja, pa se ove dve zone pri dovoljno velikim perturbacijama stapaju u jednu. Smanjivanjem parametra $x_{0,N}^{a,b}$ zone se relativno malo skupljaju, a pri većim negativnim perturbacijama može doći do gašenja krajnjih rezonantnih pikova i to samo kod permitivnosti računatoj za granične slojeve (u kojima i djeluje perturbacija);
- Promjenom parametra χ dolazi do razdvajanja zona i istovremenog sužavanja rezonantnih pikova unutar zone. Zona koja se nalazi na višim (nižim) energijama se pomjera ka još višim (nižim) vrijednostima energija. U zavisnosti od veličine parametra χ glavninu dielektričnog odziva filma kao cjeline preuzimaju one vrste molekula koje su energetski „jače”.

LITERATURA

- [1] V.M.Agranovich and V.L.Ginzburg, “Crystaloptics with Space Dispersion and Theory of Excitons”, Nauka, Moskva 1979.
- [2] D.Lj.Mirjanić, U.F.Kozmidis-Luburić, M.M.Marinković, B.S.Tošić, *Can.J.Phys.* **60**, 1838 (1982).
- [3] I.D.Vragovic, R.Scholz and M.Schreiber, *Europhys.Lett.*, **57**(2), 288 (2002).
- [4] R.Scholz, I.D.Vragovic, A.Yu.Kobitski, M.Schreiber, H.P.Wagner and D.R.T.Zahn, *Phy.Stat.Sol.(b)* **234**, 402 (2002).
- [5] V.M.Agranovich and B.S.Toshich, *Zh.Eksper.Teor.Fiz.* **53**, 149 (1967).
- [6] D.B.Balagurov, G.C.La Rocca and V.M.Agranovich, *arXiv:cond-mat/0302312* v1 15 Feb. 2003.
- [7] G.Mahan: “Many Particle Physics”, *Plenum Press, New York 1990*.
- [8] S.Lazarev, Ž.M.Škrbić, J.P.Šetrajčić, D.Lj.Mirjanić, Lj.Ristovski, *J.Phys.Chem.Sol.* **58**, 793 (1997).
- [9] J.P.Šetrajčić, S.M.Stojković, D.D.Šijačić and I.D.Vragović, *J.Res.Phys.* **27/2**, 155 (1998).
- [10] J.P.Šetrajčić, S.B.Lazarev, I.D.Vragović, D.Lj.Mirjanić, *SPIE-PL*, **37DP**, 162(1999).
- [11] I.E.Dzialoshinski and L.P.Pitaevski, *Zh.Eksper.Teor.Fiz.* **36**, 1977 (1959).
- [12] D.Lj.Mirjanić, B.S.Tošić and J.P.Šetrajčić, *FZKAAA* **22**, 203 (1990).
- [13] S.M.Vučenović, “Dielektrične osobine molekulskih nanokristalnih struktura”, *magistarka teza*, Beograd 2003.

Abstract – In this paper are given theoretically model of ultra thin bi-molecular film and the mechanism of dielectric response i.e. absorption mechanism by generation of exciton-particles. In this model we calculated dielectric permittivity with space boundaries and changes of energetic parameters on boundaries considered as perturbations.

DIELECTRIC PROPERTIES OF BIMOLECULAR FILMS

Siniša M.Vučenović, Jovan P. Šetrajčić, Dejan Raković