Difuzija optičkih pobuđenja u tankim molekulskim filmovima

Jovan P. Šetrajčić i Siniša M. Vučenović

***Apstrakt*— Analizirana je difuzija Frenkelovih eksitona u ultratankom molekulskom filmu. Koeficijent difuzije je jedna od kinetičkih karakteristika materijala i zbog toga se analiza eksitonske difuzije može tretirati kao doprinos boljem poznavanju difuzionih procesa u molekulskim kristalima. Iz opšte teorije Grinovih funkcija izračunat je tenzor difuzije, a proračun testiran za primer molekulskog filma za 4 paralelna sloja. Pokazano je da su koeficijenti difuzije jednaki za unutrašnje slojeve, što je posljedica simetričnosti polja sila usljed dipol-dipol interakcije.**

***Ključne reči*—Eksitoni; koeficijent difuzije, molekulski film.**

I. Uvod

Eksitoni su pobuđenja koja u kristalima nastaju pod dejstvom svetlosti [1–4]. U poluprovodnicima pod dejstvom svetlosti nastaju eksitoni Vanije-Mota, koji se još nazivaju eksitoni velikog radijusa. Frenkelovi eksitoni su optička pobuđenja koja se javljaju u molekulskim kristalima (antracen, naftalin, naftacen, benzol u čvrstom stanju itd). Svetlosni kvant stvara par elektron-šupljina, ali ovaj par se, za razliku od situacije kod poluprovodnika, zadržava u molekulu u kome je stvoren. Ovo se dešava zbog toga što se elektronske talasne funkcije susednih molekula slabo prekrivaju. Pošto par ostaje u granicama molekula (u relativno malom prostoru u odnosu na prostor koji par zauzima u poluprovodnicima) ovi eksitoni su eksitoni malog radijusa.

Nastanak eksitonskog talasa može se opisati na sledeći način [1,2]: svetlosni kvant prevede elektron iz osnovnog stanja koje karakteriše skup kvantnih brojeva koji ćemo označiti indeksom 0 u pobuđeno stanje koje karakteriše skup kvantnih brojeva *f*. Pošto molekuli interaguju između sebe, pobuđenje se prenosi na susedni molekul i sa ovoga se prenosi dalje. Na taj način stvara se talas pobuđenja koji se naziva Frenkelov eksiton. Ako se posmatraju osnovno stanje elektrona i samo jedno pubuđeno stanje sa indeksom *f*, onda su očigledne sledeće mogućnosti: a) u osnovnom i u pobuđenom stanju nema elektrona; b) u osnovnom stanju se nalazi jedan elektron, a pobuđeno stanje je prazno; c) osnovno stanje je prazno, a u pobuđenom stanju se nalazi jedan elektron i d) osnovno i pobuđeno stanje sadrže po jedan elektron. To znači da je elektronski Hilbertov prostor u molekulu koji ćemo označiti sa *h* sadrži četiri vektora:

$$\left|0_0 0_f\right\rangle;\ \left|1_0 0_f\right\rangle;\ \left|1_f 0_0\right\rangle;\ \left|1_0 1_f\right\rangle .$$

Prostor *h* može se razdvojiti na dva pot prostora:

$$h_1=\left\{\left|0_0 0_f\right\rangle,\left|1_0 1_f\right\rangle\right\};\quad h_2=\left\{\left|1_0 0_f\right\rangle,\left|1_f 0_0\right\rangle\right\}.$$

S obzirom na opisani nastanak Frenkelovog eksitona očigledno je da proizvod elektronskih operatora $a_f^+ a_0$ odgovara stvaranju pobuđenja molekula, dok prozvod $a_0^+ a_f$ odgovara gašenju pobuđenja. Navedeni proizvodi elektronskih operacija ostaju zavoreni u potprostoru h_2 što znači da delujući na vektore iz potprostora h_2 daju vektore koji takođe pripadaju potprostoru h_2. Svojstvene vrednosti operatora $a_f^+ a_0$ i $a_0^+ a_f$ jednake su nuli u potprostoru h_1. Takođe je očigledno da je zbir svojstvenih vrednosti operatora brojeva elektrona $a_f^+ a_f$ i $a_0^+ a_0$ jednak jedinici u potprostoru h_2.

Proizvod operatora $a_f^+ a_0$ obeležava se sa P^+ i predstavlja operator kreacije eksitona, dok se operator $a_0^+ a_f$ označava sa P i predstavlja operator anihilacije eksitona. Operatori P^+ i P nazivaju se Pauli-operatori i ne zadovoljavaju ni bozonske ni fermionske komutatorske relacije. Njihove komutacione relacije su date [1] sa:

$$\left[P_{\vec{n}}, P_{\vec{m}}^+\right]=\left(1-2P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{n}}\right)\delta_{\vec{n},\vec{m}};\ \left[P_{\vec{n}}, P_{\vec{m}}\right]=\left[P_{\vec{n}}^+, P_{\vec{m}}^+\right]=0;$$

$$P_{\vec{n}}^2=\left(P_{\vec{n}}^+\right)^2=0,$$

gde su $\vec{n}$ i $\vec{m}$ vektori kristalne rešetke molekulskog kristala. Vidi se da su komutacione relacije za Pauli-operatore delimično bozonskog, a delimično fermionskog tipa.

Do otkrića lasera pobuđivanje molekulskih kristala svetlošću iz standardnih izvora (živina lampa na primer) stvaralo je male koncentracije eksitona reda 10^{-15}, pa je analiza eksitonskog sistema sa kvadratnim bozonskim hamiltonijanom davala rezultate koji su se slagali sa eksperimentom.

Laseri velike snage stvaraju eksitonske koncentracije reda 10^{-3} i tada se mora uzeti u obzir i kinematička i dinamička interakcija eksitona, da bi se objasnili eksperimenti. Posle otkrića lasera [2], naglo se razvila tzv. nelinearna optika, koja je proučavala efekte eksiton-eksiton interakcije, kao što su stvaranje viših harmonika, pomeraj eksitonskih energetskih nivoa i multifotonska apsorpcija. Posebno je bio interesantan efekat multifotonske apsorpcije, koji se sastojao u tome što je molekulski kristal, osvetljen crvenom svetlošću, emitovao ljubičastu svetlost. Ovo se moglo objasniti time što je zbog visokih koncentracija eksitona i njihove međusobne interakcije dolazilo do fuzije dva crvena eksitona u jedan novi eksiton sa približno dvostrukom energijom. U današnjoj etapi

Akademik Jovan P. Šetrajčić, Akademija nauka i umjetnosti Republike Srpske, Bana Lazarevića 1, 78 000 Banja Luka, RS-BiH (e-mail: jovan.setrajcic@gmail.com).

Prof. dr Siniša M. Vučenović, Univerzitet u Banjoj Luci, PMF, Mladena Stojanovića 2, 78000 Banja Luka, RS-BiH (e-mail: sinisa.vucenovic@pmf.unibl.org)

 ISBN 978-86-7466-930-3

izučavanja eksitona uglavnom se radi na problemima nelinearne optike.

Pretpostavićemo da je molekulski kristal "isečen" iz anizotropne kubne strukture (ortorombičke strukture) [5–9] i da su mu konstante rešetke u pravcima *x*, *y* i *z*: a_x, a_y i a_z, respektivno. Takođe ćemo pretpostaviti da padajući na molekul, svetlosni kvanti prevode elektron iz osnovnog stanja u samo jedno pobuđeno stanje (dvonivoska šema molekulskih pobuđenja [10–16]). Tada su eksitonski operatori-Pauli-operatori.

Tenzor difuzije je dat izrazom:

$$D_{\vec{m},\vec{n}} = \int_0^\infty \mathrm{d}t e^{-\varepsilon t} < v_{\vec{m}}(0) v_{\vec{n}}(t) > ;\ \delta \to 0+ \tag{1}$$

gde je $< v_{\vec{m}}(0) v_{\vec{n}}(t) >$ korelaciona funkcija eksitonskih brzina.

II. Korelaciona funkcija brzina eksitona u molekulskom filmu

Brzina eksitona definiše se kao izvod po vremenu vektora rešetke koji je dat u operatorskoj formi [10–13]. Vektor rešetke je jednočestični operator, pa se preko elektronskih operatora a_s^+ i $a_{s'}$ daje u obliku kvadratne forme:

$$\hat{\vec{n}} = \sum_{s,s'} \vec{M}_{ss'} a_{\vec{n}s}^+ a_{\vec{n}s'} , \tag{2}$$

gde su: $\vec{M}_{ss'} = \int d^3 \xi_{\vec{n}} \psi_s^+ (\xi_{\vec{n}}) \hat{\vec{n}} \psi_{s'} (\xi_{\vec{n}})$ matrični elementi operatora $\hat{\vec{n}}$, dok su $\xi_{\vec{n}}$ unutrašnje koordinate molekula.

Pošto je pretpostavljeno da je šema molekulskih pobuđenja dvonivoska, indeksi *s* i *s*' uzimaju vrednosti 0 i *f*. Dijagonalni matrični elementi $\vec{M}_{0,0}$ i $\vec{M}_{f,f}$ jednaki su nuli, pa zbog toga formulu (2) možemo napisati na sledeći način:

$$\hat{\vec{n}} = \vec{M}_{0,f} a_{\vec{n}0}^+ a_{\vec{n}f} + \vec{M}_{f,0} a_{\vec{n}f}^+ a_{\vec{n}0} = \vec{M}_{0,f} P_{\vec{n}} + \vec{M}_{f,0} P_{\vec{n}}^+ ;$$
$$\vec{M}_{f,0} = \vec{M}_{0,f}^* . \tag{3}$$

Naglašavamo da je poslednji stav u ovoj formuli dobijen na osnovu definicije da je $P_{\vec{n}}^+ = a_{\vec{n}f}^+ a_{\vec{n}0}$, tj. $P_{\vec{n}} = a_{\vec{n}0}^+ a_{\vec{n}f}$.

Na osnovu definicije operatora brzine, može se pisati:

$$\vec{v}_{\vec{n}} = \dot{\vec{n}} = \frac{1}{i\hbar} [\vec{n}, H], \tag{4}$$

a kombinujući sa (3), dobijamo:

$$\vec{v}_{\vec{n}}(t) = \frac{1}{i\hbar} \left\{ \vec{M}_{0,f} \left[P_{\vec{n}}(t), H \right] + \vec{M}_{0,f}^* \left[P_{\vec{n}}^+(t), H \right] \right\} .$$

U trenutku $t = 0$ i $\vec{n} \to \vec{m}$, ovaj izraz postaje:

$$\vec{v}_{\vec{m}}(0) = \frac{1}{i\hbar} \left\{ \vec{M}_{0,f} \left[P_{\vec{m}}(0), H \right] + \vec{M}_{0,f}^* \left[P_{\vec{m}}^+(0), H \right] \right\} .$$

Kombinacijom dve poslednje formule dobija se izraz za korelacionu funkciju eksitonskih brzina:

$$\begin{aligned} < v_{\vec{m}}(0) v_{\vec{n}}(t) > = \frac{1}{\hbar^2} \Big\{ & M_{0f}^2 < \left[P_{\vec{m}}(0), H \right] \cdot \left[P_{\vec{n}}(t), H \right]_t > + \\ & + \left(M_{f0}^* \right)^2 < \left[P_{\vec{m}}^+(0), H \right] \cdot \left[P_{\vec{n}}^+(t), H \right] > + \\ & + \left| M_{0f} \right|^2 < \left[P_{\vec{m}}^+(0), H \right] \cdot \left[P_{\vec{n}}(t), H \right] > \Big\} . \end{aligned} \tag{5}$$

Korelacione funkcije koje figurišu u ovom izrazu mogu se odrediti preko paulionskih Grinovih funkcija [15,16] i to:

– napredne (retardovane): $\Gamma_R = << P_{\vec{n}}(t) \left| P_{\vec{m}}^+(0) \right. >>$ (6)

– nazadne (avansovane): $\Gamma_A = << P_{\vec{n}}^+(t) \left| P_{\vec{m}}(0) \right. >>$ (7)

Pošto operatori P^+ i P kreiraju i anihiliraju eksitone, funkcije Γ biće dalje nazivane eksitonske Grinove funkcije.

III. Eksitonske Grinove funkcije u tankom molekulskom filmu

Za dvonivosku šemu molekulskih pobuđenja, hamiltonijan Frenkelovih eksitona ima oblik:

$$H = \sum_{\vec{n},\vec{m}} A_{\vec{n},\vec{m}} P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{n}} + \sum_{\vec{n},\vec{m}} B_{\vec{n},\vec{m}} P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{m}} + \sum_{\vec{n},\vec{m}} C_{\vec{n},\vec{m}} P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{n}} P_{\vec{m}}^+ P_{\vec{m}} , \tag{8}$$

sa: $A_{\vec{n},\vec{m}} = \Delta \delta_{\vec{n},\vec{m}} + D_{\vec{n},\vec{m}}$; $D_{\vec{n},\vec{m}} = D_{\vec{m},\vec{n}}$; $B_{\vec{n},\vec{m}} = B_{\vec{m},\vec{n}}$; $C_{\vec{n},\vec{m}} = C_{\vec{m},\vec{n}}$.

Prvo ćemo potražiti nazadnu Grinovu funkciju:

$$\Gamma_{\vec{n},\vec{m}} = << P_{\vec{n}}(0) \left| P_{\vec{m}}^+(0) \right. >> = \theta(t) < [P_{\vec{n}}(t), P_{\vec{m}}^+(0)] > , \tag{9}$$

gde je $\theta(t) = \begin{cases} 1, & t > 0 ; \\ 0, & t < 0 , \end{cases}$ – Hevisajdova step-funkcija.

Diferencirajući izraz (9) po vremenu, dobijamo:

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \Gamma_{\vec{n},\vec{m}} &= \delta_{\vec{n},\vec{m}} \delta(t) \left(1 - 2 < P^+ P > \right) + \\ &+ \theta(t) < \left[\frac{\mathrm{d}P_{\vec{n}}(t)}{\mathrm{d}t}, P_{\vec{m}}^+(0) \right] > \end{aligned} \tag{10}$$

Jednačine kretanja za operatore *P* su: $\frac{\mathrm{d}P_{\vec{n}}(t)}{\mathrm{d}\,t} = \frac{1}{i\hbar} [P_{\vec{n}}(t), H]$,

pa se posle zamene ovoga u (10) dobija:

$$i\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\,t} \Gamma_{\vec{n},\vec{m}} = i\hbar \delta_{\vec{n},\vec{m}} \delta(\mathrm{t}) \left(1 - 2P^+ P \right) + << \left[P_{\vec{n}}, H \right]_{\mathrm{t}} \left| P_{\vec{m}}^+(0) \right. >> \tag{11}$$

Pošto je, na osnovu (1) i (2):

$$\begin{aligned} \left[P_{\vec{n}}, H \right] &= \Delta P_{\vec{n}} + D(0) P_{\vec{n}} + \sum_{\vec{g}} B_{\vec{n},\vec{g}} P_{\vec{g}} - \\ &- 2 \sum_{\vec{g}} B_{\vec{n},\vec{g}} P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{n}} P_{\vec{g}} + 2 \sum_{\vec{g}} C_{\vec{n},\vec{g}} P_{\vec{g}}^+ P_{\vec{g}} P_{\vec{n}} \end{aligned} \tag{12}$$

jednačina (11) postaje:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\,t} \Gamma_{\vec{n},\vec{m}} &= i\hbar \delta_{\vec{n},\vec{m}} \delta(\mathrm{t}) \left(1 - 2P^+ P \right) + \Delta \Gamma_{\vec{n},\vec{m}}(t) + D(0) \Gamma_{\vec{n},\vec{m}}(t) + \\ &+ \sum_{\vec{g}} B_{\vec{n},\vec{g}} << P_{\vec{g}} \left| P_{\vec{m}}^+(0) \right. >> - 2 \sum_{\vec{g}} B_{\vec{n},\vec{g}} << P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{n}} P_{\vec{g}} \left| P_{\vec{m}}^+(0) \right. >> + \\ &+ \sum_{\vec{g}} C_{\vec{n},\vec{g}} << P_{\vec{g}}^+ P_{\vec{g}} P_{\vec{n}} \left| P_{\vec{m}}^+(0) \right. >> . \end{aligned} \tag{13}$$

Analizom ovog izraza vidi se da, pored jednočestičnih paulionskih Grinovih funkcija, ovde figurišu i dvočestične paulionske Grinove funkcije. Dvočestične Grinove funkcije izrazićemo preko jednočestičnih koristeći aproksimaciju Tjablikova (vidi [14–16]):

$$\begin{aligned} & << P_{\vec{n}}^+(t) P_{\vec{n}}(t) P_{\vec{m}}(0) \left| P_{\vec{l}}^+(0) \right. >> \approx \\ & \approx < P_{\vec{n}}^+(t) P_{\vec{n}}(t) > << P_{\vec{m}}(t) \left| P_{\vec{l}}^+(0) \right. >> \end{aligned} \tag{14}$$

Navedena aproksimacija praktično znači da se proces rasejanja eksitona na realom potencijalu zamenjuje procesom pre-

 ISBN 978-86-7466-930-3

nosa na "umekšanom" potencijalu, koji predstavlja proizvod realnog potencijala i srednjeg broja eksitona. Koristeći ovu aproksimaciju, jednačinu (13) svodimo na:

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\,t}\Gamma_{\vec{n},\vec{m}}=i\hbar\delta_{\vec{n},\vec{m}}\delta(\mathrm{t})+\sigma[\Delta+\mathrm{D}(0)+2<P^{+}P>C(0)]\Gamma_{\vec{n},\vec{m}}(t)+$$
$$+\sigma\sum_{\vec{g}}B_{\vec{n},\vec{g}}\Gamma_{\vec{g}\vec{m}}(t). \tag{15}$$

Pošto analiziramo film "isečen" iz ortorombičke strukture, veličine navedene u (15) moramo predstaviti u obliku:

$$C(0)=2C_x+2C_y+2C_z\,,\;D(0)=2D_x+2D_y+2D_z\,.$$

U toj jednačini figuriše i veličina σ, koja zapravo predstavlja parametar uređenosti eksitonskog sistema i koja je data (vidi [14–16]) sa: $1-2<P_{\vec{n}}^{+}P_{\vec{n}}>=\sigma$. U eksitonskom sistemu parametar uređenosti je blizak jedinici, pošto su najveće do sada postignute koncentracije eksitona $<P^{+}P>$ reda 10^{-3}.

Poslednji član na desnoj strani jednačine (15) uzećemo u aproksimaciji najbližih suseda (ostali članovi u ovoj jednačini već su uzeti u ovoj aproksimaciji. Posle ovoga ona postaje:

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\,t}\Gamma_{n_x,n_y,n_z;m_x,m_y,m_z}(t)=i\hbar\delta_{\vec{n},\vec{m}}\delta(\mathrm{t})\sigma+$$
$$\left[\Delta+2\left(\mathrm{D}_x+\mathrm{D}_y+\mathrm{D}_z\right)+4<P^{+}P>\left(C_x+C_y+C_z\right)\right]\Gamma_{n_x,n_y,n_z;m_x,m_y,m_z}(t)+$$
$$+\sigma\Big\{\Delta B_x\left[\Gamma_{n_x+1,n_y,n_z;m_x,m_y,m_z}(t)+\Gamma_{n_x-1,n_y,n_z;m_x,m_y,m_z}(t)\right]+ \tag{17}$$
$$+B_y\left[\Gamma_{n_x,n_y+1,n_z;m_x,m_y,m_z}(t)+\Gamma_{n_x,n_y-1,n_z;m_x,m_y,m_z}(t)\right]+$$
$$+B_z\left[\Gamma_{n_x,n_y,n_z+1;m_x,m_y,m_z}(t)+\Gamma_{n_x,n_y,n_z-1;m_x,m_y,m_z}(t)\right]\Big\},$$

gde su B interakcije koje odgovaraju prenosu eksitona sa čvora na čvor uzete u aproksimaciji najbližih suseda.

U jednačini (17) izvršićemo Furije transformacije tipa vreme-frekvencija:

$$f(t)=\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}\omega\mathrm{e}^{-i\omega t}f(\omega)\,;\;\;\delta(t)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}\omega\mathrm{e}^{-i\omega t}\,,$$

a takođe i transformacije tipa prostor-talasni vektor:

$$\Gamma_{n_x,n_y,n_z;m_x,m_y,m_z}(\omega)=\frac{1}{N_xN_y}\sum_{k_x,k_y}\gamma_{n_z,m_z}\left(k_x,k_y,\omega\right)\mathrm{e}^{ik_xa_x(n_x-m_x)+ik_ya_y(n_u-m_u)}$$

$$\delta_{n_x,m_x}=\frac{1}{N_x}\sum_{k_x}\mathrm{e}^{ik_xa_x(n_x-m_x)};\;\;\delta_{n_y,m_y}=\frac{1}{N_y}\sum_{k_y}\mathrm{e}^{ik_ya_y(n_y-m_y)}\,,$$

u kojima je iskorišćena činjenica da je film translatorno invarijantan u *XY* ravnima. Na taj način jednačina (17) se svodi na:

$$b\gamma_{n_z+1,m_z}+b\gamma_{n_z-1,m_z}+\rho\gamma_{n_z,m_z}=f_{n_zm_z}\,;\,f_{n_z,m_z}\equiv-\frac{i\hbar}{2\pi}\sigma\,\delta_{n_z,m_z} \tag{18}$$

gde su: $\sigma B_z=b$;

$$\rho\equiv\rho\left(k_x,k_y\right)=\Delta+2\left(D_x+D_y+D_z\right)+4<P^{+}P>\left(C_x+C_y+C_z\right)+$$
$$+2\sigma\left(B_x\cos\mathrm{a}_x\,k_y+B_y\cos\mathrm{a}_y\,k_y\right)-E\,.$$

Dobijena jednačina (18) važi za idealnu balk-strukturu, jer u njoj nisu iskorišćeni granični uslovi duž *z* pravca. Uzećemo da se ovi granični uslovi sastoje u odsustvu slojeva $n_z=-1$ i $n_z=N_z+1$. S obzirom na ovo, granični uslovi se mogu formulisati na sledeći način:

$$B_{n_x,n_y,0;n_x,n_y,-1}=B_{n_x,n_y,N_z;n_x,n_y,N_z+1}=0\,;$$
$$C(0)=2C_x+2C_y+C_z\,;\;D(0)=2D_x+2D_y+D_z\,.$$

Primenom navedenih graničnih uslova jednačina (18) se razbija na sistem od (N_z+1) diferencnih jednačina:

$$\underline{1\le n_z\le N_z}:\quad b\gamma_{n_z+1,m_z}+b\gamma_{n_z-1,m_z}+\rho\gamma_{n_z,m_z}=f_{n_z,m_z} \tag{19a}$$
$$\underline{n_z=0}:\quad b\gamma_{1,m_z}+(\rho-a_0)\gamma_{0,m_z}=f_{0,m_z} \tag{19b}$$
$$\underline{n_z=N_z}:\quad b\gamma_{N_z-1,m_z}+(\rho-a_0)\gamma_{N_z,m_z}=f_{N_z,m_z} \tag{19c}$$

U ovim formulama veličina a_0 je data sa:

$$a_0=D_z+2<P^{+}P>C_z\,.$$

Treba naglasiti da parametar uređenosti takođe može da zavisi od n_z, jer zavisi od srednje vrednosti $<P^{+}P>$. Ova zavisnost je zanemarena zbog malih vrednosti koje u eksitonskom sistemu imaju veličine $<P^{+}P>$.

Rešenje sistema (19a–c) potražićemo u obliku [17–20]:

$$\gamma_{n_z,m_z}=\sum_{\mu=1}^{N_z'}\left[\alpha_{\mu,m_z}\sin(n_z+1)\phi_\mu+\beta_{\mu,m_z}\sin n_z\phi_\mu\right], \tag{20}$$

u kojoj će veličina gornje granice sume N_z' biti određena kasnije. Zamenom (20) u (19a) dobijamo:

$$\sum_{\mu=1}^{N_z'}\left(2b\cos\phi_\mu+\rho\right)\left[\alpha_{\mu,m_z}\sin(n_z+1)\phi_\mu+\beta_{\mu,m_z}\sin n_z\phi_\mu\right]=f_{n_z,m_z}\,, \tag{21}$$

a zamena u (19b) daje:

$$\sum_{\mu=1}^{N_z'}\left(2b\cos2\phi_\mu+\rho+b\frac{\beta_{\mu,m_z}}{\alpha_{\mu,m_z}}-a_0\right)\alpha_{\mu,m_z}\sin\phi_\mu=f_{0,m_z}\,. \tag{22}$$

Odavde je lako zaključiti da (22) postaje analogno jednačini (21) ako je:

$$b\frac{\beta_{\mu,m_z}}{\alpha_{\mu,m_z}}-a_0=0\Rightarrow\beta_{\mu,m_z}=\frac{a_0}{b}\alpha_{\mu,m_z}\,. \tag{23}$$

S obzirom na ovo, izraz (20) prelazi u:

$$\gamma_{n_z,m_z}=\sum_{\mu=1}^{N_z'}\alpha_{\mu,m_z}\left[\sin(\mathrm{n}_z+1)\phi_\mu+\frac{a_0}{b}\sin\mathrm{n}_z\,\phi_\mu\right], \tag{24}$$

a ako se ovaj izraz zameni u (19c) dobija se:

$$\sum_{\mu=1}^{N_z'}\left[\frac{b\sin N_z\phi_\mu+a_0\sin(N_z-1)\phi_\mu}{\sin(N_z-1)\phi_\mu+\frac{a_0}{b}\sin N_z\phi_\mu}+\rho-a_0\right]\alpha_{\mu,m_z}\cdot$$
$$\cdot\left[\sin(N_z-1)\phi_\mu+\frac{a_0}{b}\sin N_z\phi_\mu\right]=f_{N_z,m_z}\,, \tag{25}$$

odakle je očigledno da ona postaje analogna relacijama (21) i (22), ako je ispunjen uslov

$$\frac{b\sin N_z\phi_\mu+a_0\sin(N_z-1)\phi_\mu}{\sin(N_z-1)\phi_\mu+\frac{a_0}{b}\sin N_z\phi_\mu}+\rho-a_0=2b\cos\phi_\mu\,,$$

koji se svodi na:

$$b^2\sin(N_z+2)\phi_\mu+a_0^2\sin N_z\phi_\mu+2a_0b\sin(N_z+1)\phi_\mu=0\,. \tag{26}$$

 ISBN 978-86-7466-930-3

U opštem slučaju ova jednačina ima N_z' realnih rešenja. Može se pokazati da je $N_z' = N_z - 1$, ako je $\left|\frac{b}{a_0}\right| < 1$. Ukoliko je $\left|\frac{b}{a_0}\right| = 1$, broj N_z' jednak je N_z. Ukoliko je $\left|\frac{b}{a_0}\right| > 1$, dobija se da je $N_z' = N_z + 1$.

Rezime ove etape analize može se formulisati na sledeći način. Smena (21) svodi sve jednačine sistema (19a–c) na jednu jedinstvenu jednačinu:

$$\sum_{\mu=1}^{N_z'} \left(2b\cos\phi_\mu + \rho\right) \alpha_{\mu,m_z} \left(\sin\left(n_z+1\right)\phi_\mu + \frac{a}{b}\sin n_z\phi_\mu\right) = = -\frac{i\hbar}{2\pi}\sigma\delta_{n_z,m_z} \quad (27)$$

koja važi za sve indekse $n_z = 0,1,2,...,N_z$ ukoliko je ispunjen uslov (26). Pošto je kod eksitonskog sistema $\left|\frac{b}{a_0}\right| < 1$, gornja granica sume je $N_z' = N_z - 1$.

Dalje ćemo uzeti da je α_{μ,m_z} u (26), koje zavisi od k_x, k_y i ω dato sa:

$$\alpha_{\mu,m_z}\left(k_x,k_y,\omega\right) = G_\mu\left(k_x,k_y,\omega\right)\sum_{\nu=1}^{N_z'-1} \mathrm{L}_{\mu\nu}\sin\left(m_z+\nu\right)\phi_\mu \quad (28)$$

a Kronekerov simbol u obliku:

$$\delta_{\mathrm{n}_z,\mathrm{m}_z} = \sum_{\mu=1}^{N_z'-1}\left(\sin\left(n_z+1\right)\phi_\mu + \frac{a_0}{b}\sin n_z\phi_\mu\right)\cdot\sum_{\mu=1}^{N_z'-1}\mathrm{L}_{\mu\nu}\sin\left(m_z+\nu\right)\phi_\mu \quad (29)$$

Koeficijente $L_{\mu\nu}$ u ovim izrazima odredićemo kasnije.

Kombinujući (28), (29) i (26) dobijamo:

$$G_\mu\left(k_x,k_y,\omega\right) = -\frac{i\hbar}{2\pi}\sigma\frac{1}{2b\cos\phi_\mu + \rho}. \quad (30)$$

Izraz za funkciju *G* može se napisati u obliku [14,20]:

$$G_\mu\left(k_x,k_y,\omega\right) = -\frac{i\hbar}{2\pi}\sigma\frac{1}{E - E_k}, \quad (31)$$

gde je energija eksitona:

$$E_k = \Delta + 2\left(D_x + D_y + D_z\right) + 4 < P^+P > \left(C_x + C_y + C_z\right) + +2\sigma\left(B_x\cos a_xk_x + B_y\cos a_yk_y + B_z\cos\phi_\mu\right); \quad (32)$$

gde je $< P^+P > = \frac{1-\sigma}{2}$.

Spektralnu intezivnost funkcije *G* nalazimo na osnovu opšte formule [1,2,15]:

$$I_G\left(\omega\right) = \frac{G_\mu\left(\omega+i\delta\right) - G_\mu\left(\omega-i\delta\right)}{\mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega}{\Theta}} - 1};\ \delta\to+0;\ \omega_k = \frac{E_k}{\hbar},$$

gde je $\Theta = k_BT$ i dobijamo u obliku:

$$I_G\left(\omega\right) = \sigma\frac{\delta\left(\omega - \omega_{k_x,k_y,\mu}\right)}{\mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega_{k_x,k_y,\mu}}{\Theta}} - 1}. \quad (33)$$

Korelaciona funkcija u impulsnom prostoru, na osnovu definicionog izraza [1,2,15]:

$$< P^+_{k_x,k_y,\mu}\left(0\right)P_{k_x,k_y,\mu}\left(t\right) > = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\,\mathrm{e}^{-i\omega_{k_x,k_y,\mu}t} I_G\left(\omega\right),$$

postaje:

$$< P^+_{k_x,k_y,\mu}\left(0\right)P_{k_x,k_y,\mu}\left(t\right) > = \sigma\frac{\mathrm{e}^{-it\omega_{k_x,k_y,\mu}}}{\mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega_{k_x,k_y,\mu}}{\Theta}} - 1}. \quad (34)$$

Izraz za korelacionu funkciju u konfiguracionom prostoru dobija se operatorskom primenom Kronekerovog simbola na korelacionu funkciju (34). Pod operatorskom primenom Kronekerovog simbola se podrazumeva sledeće: ako je Kronekerov simbol dat sa: $\delta_{n,m} = \frac{1}{N}\sum_{k=1}^{N}\mathrm{e}^{\mathrm{ik(n-m)}}$, onda njegova operatorska primena na funkciju $F\left(k\right)$ znači primenu operatora $\frac{1}{N}\sum_{k=1}^{N}$ na proizvod $\mathrm{e}^{\mathrm{ik(n-m)}}\cdot F\left(k\right)$. Za neku drugu reprezentaciju Kronekerovog simbola funkcija $F\left(k\right)$ se množi faktorom $f_{n,m}\left(k\right)$, koji definiše Kronekerov simbol, i na proizvod se primenjuje operator $\frac{1}{N'}\sum_{k=1}^{N}$. Tako dobijamo:

$$< P^+_m\left(0\right)P_n\left(t\right) > = \frac{\sigma}{N_zN_y}\sum_{k_z,k_y,\mu}\frac{\mathrm{e}^{-it\omega_{k_x,k_y,\mu}}}{\mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega_{k_x,k_y,\mu}}{\Theta}} - 1}\mathrm{e}^{i\left(n_x-m_x\right)a_xk_x + i\left(n_y-m_y\right)a_yk_y}.$$

$$\cdot\left[\sin\left(n_z+1\right)\phi_\mu + \frac{a}{b}\sin n_z\phi_\mu\right]\sum_{\nu=1}^{N_z'-1}\mathrm{L}_{\mu\nu}\sin\left(m_z+\nu\right)\phi_\mu. \quad (35)$$

Pošto je Kronekerov simbol δ_{n_z,m_z} definisan relacijom (29), očigledno je da su koeficijenti $L_{\mu\nu}$ određeni sistemom algebarskih jednačina, tako da zadovolje definiciju:

$$\delta_{n_z,n_z} = \begin{cases} 1, n_z = m_z \\ 0, n_z \neq m_z \end{cases}$$

Formula (35) biće iskorišćena za nalaženje korelacione funkcije tipa brzina-brzina.

IV. Tenzor difuzije u tankom molekulskom filmu

Tenzor difuzije se izražava preko korelacione funkcije $< v_{\vec{m}}\left(0\right)v_{\vec{n}}\left(t\right) >$, koja je data formulom (5). Dva prva člana u tom izrazu jednaki su nuli, pošto su izraženi preko srednjih vrednosti koje ne sadrže jednak broj kreacionih i anihilacionih operatora. Srednja vrednost u četvrtom članu formule (5) može se odrediti preko nazadne Grinove funkcije (6). Srednje vrednosti u trećem članu (5) određuju se preko napredne Grinove funkcije (7).

Iz opšte teorije Grinovih funkcija poznato je da za Furije-likove funkcija Γ_R i Γ_A, koji su označeni sa *G* važi:

$$G_A\left(\omega\right) = G_R\left(-\omega\right).$$

Pošto je, na osnovu formule (31):

$$G_R\left(\omega\right) = \frac{i\sigma}{2\pi}\frac{1}{\omega - \omega_{k_x,k_y,\mu}}, \quad (36)$$

 ISBN 978-86-7466-930-3

gde je $\omega_{k_x,k_y,\mu} \equiv \frac{E_k}{\hbar}$ – definisano izrazom (32), dobija se:

$$G_A(\omega) = -\frac{i\sigma}{2\pi}\frac{1}{\omega + \omega_{k_x,k_y,\mu}}. \quad (37)$$

Spektralna intenzivnost napredne Grinove funkcije je onda:

$$I_G(\omega) = \frac{G(\omega+i\delta) - G(\omega-i\delta)}{e^{\frac{\hbar\omega}{\Theta}} - 1} =$$

$$-\frac{i\sigma}{2\pi}\left(\frac{1}{\omega+\omega_0+i\delta} - \frac{1}{\omega+\omega_0-i\delta}\right)\cdot$$

$$\cdot\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{\Theta}}-1} = -\frac{\sigma}{e^{-\frac{\hbar\omega_{k_x,k_y,\mu}}{\Theta}}-1}\delta\left(\omega+\omega_{k_x,k_y,\mu}\right) \quad (38)$$

dok je korelaciona funkcija u konfiguracionom prostoru:

$$< P_{\vec{m}}(0)P^+_{\vec{n}}(t) >= -\frac{\sigma}{N_xN_y}\sum_{k_z,k_y,\mu}\frac{e^{it\omega_{k_x,k_y,\mu}}}{e^{-\frac{\hbar\omega_{k_x,k_y,\mu}}{\Theta}}-1}e^{-i(n_x-m_x)a_xk_x-i(n_y-m_y)a_yk_y}\cdot$$

$$\cdot\left[\sin(n_z+1)\phi_\mu + \frac{a}{b}\sin n_z\phi_\mu\right]\cdot\sum_{\nu=1}^{M'}\mathrm{L}_{\mu\nu}\sin(m_z+\nu)\phi_\mu. \quad (39)$$

Korelaciona funkcija iz izraza (5), sadrži dvočestične korelacione funkcije, koje predstavljaju srednje vrednosti četiri operatora. Koristeći Tjablikovu aproksimaciju [1,2,6,7], mi ćemo izraziti ove korelacione funkcije preko jednočestičnih korelacionih funkcija, koje se određuju preko nazadne Grinove funkcije. Pri tome će svi članovi koji sadrže kvadrate eksitonskih koncentracija biti zanemareni.

U isto vreme za dvočestične korelacione funkcije, koje se pojavljuju u trećem članu formule (5), koristi se Tjablikova aproksimacija i one se izražavaju preko jednočestičnih naprednih korelacionih funkcija, koje su date izrazom (39).

Koristeći formule (35) i (39) i aproksimaciju, kojom se u izrazu za $< v_{\vec{m}}(0)v_{\vec{n}}(t) >$ zadržavaju samo članovi proporcionalni Δ^2, $D\cdot\Delta$ i $B\cdot\Delta$, za korelacionu funkciju $< v_{\vec{m}}(0)v_{\vec{n}}(t) >$ dobijamo sledeći izraz:

$$< v_{\vec{m}}(0)v_{\vec{n}}(t) >= \frac{\left(M_{f0}\right)^2}{(i\hbar)^2}\frac{\sigma}{N_zN_y}\sum_{k_z,k_y,\mu}e^{i(n_x-m_x)a_xk_x+i(n_y-m_y)a_yk_y}\cdot$$

$$\cdot\left[\sin(n_z+1)\phi_\mu + \frac{a_0}{b}\sin n_z\phi_\mu\right]\cdot$$

$$\cdot\sum_{\nu=1}^{N_z'}\mathrm{L}_{\mu\nu}\sin(m_z+\nu)\phi_\mu\left(\frac{e^{-it\omega_{k_x,k_y,\mu}}}{e^{\frac{\hbar\omega_{k_x,k_y,\mu}}{\Theta}}-1} - \frac{e^{it\omega_{k_x,k_y,\mu}}}{e^{-\frac{\hbar\omega_{k_x,k_y,\mu}}{\Theta}}-1}\right)\cdot \quad (40)$$

$$\cdot\left\{\left[-\Delta^2 - 2\Delta D(0) - \left(D(0)\right)^2\right] - \right.$$

$$\left. -2\left[\Delta - D(0)\right]\sigma\left[B_x\cos\mathrm{a_x}\,k_x + B_y\cos\mathrm{a}_y\,k_y + B_z\cos\phi_\mu\right]\right\}.$$

Na osnovu definicione formule:

$$\vec{D}_{\vec{n}\vec{m}} = \int_0^\infty dt\, e^{-\varepsilon t} < v_{\vec{m}}(0)v_{\vec{n}}(t) >;\ \varepsilon\to 0$$

sledi da tenzor difuzije ima oblik:

$$\vec{D}_{\vec{n}\vec{m}} = \frac{2\left(M_{f0}\right)^2}{\hbar\Delta}\frac{\sigma}{N_zN_y}\sum_{k_z,k_y,\mu}\frac{1}{\omega_{k_x,k_y,\mu}}e^{i(n_x-m_x)a_xk_x+i(n_y-m_y)a_yk_y}\cdot$$

$$\cdot\left[\sin(n_z+1)\phi_\mu + \frac{a_0}{b}\sin n_z\phi_\mu\right]\cdot$$

$$\cdot\sum_{\nu=1}^{N_z'}\mathrm{L}_{\mu\nu}\sin(m_z+\nu)\phi_\mu\left(\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_{k_x,k_y,\mu}}{\Theta}}-1} - \frac{1}{e^{-\frac{\hbar\omega_{k_x,k_y,\mu}}{\Theta}}-1}\right)\cdot \quad (41)$$

$$\left\{\left[-\Delta^2 - 2\Delta D(0) - \left(D(0)\right)^2\right] - \right.$$

$$\left. -2\left[\Delta - D(0)\right]\sigma\left[B_x\cos\mathrm{a_x}\,k_x + B_y\cos\mathrm{a}_y\,k_y + B_z\cos\phi_\mu\right]\right\}.$$

Dobijeni izraz je komplikovan, a radi dobijanja jasnije predstave o uticaju narušene simetrije na difuziju, izvršićemo dalja uprošćavanja. Zanemarićemo sve članove izuzev člana proporcionalnog Δ. Takođe ćemo bozonsku raspodelu zameniti bolcmanovskom, što se svodi na:

$$\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_{k_x,k_y,\mu}}{\Theta}}-1} \approx e^{-\frac{\hbar\omega_{k_x,k_y,\mu}}{\Theta}};\quad \frac{1}{e^{-\frac{\hbar\omega_{k_x,k_y,\mu}}{\Theta}}-1} \approx -1.$$

Pored toga navešćemo samo dijagonalne elemente tenzora difuzije:

$$|D| = \frac{\left(M_{f0}\right)^2}{\hbar}\sigma\Delta\left\{1 + e^{-\frac{\Delta}{\Theta}}\left(1 - \frac{6D + 12 < P^+P > C}{\Theta}\right) + \right.$$

$$+\frac{2\sigma B_0}{\Theta}e^{-\frac{\Delta}{\Theta}}\sum_{\mu=1}^{N_z'}\left[\sin(n_z+1)\phi_\mu + \frac{a_0}{b_0}\sin n_z\phi_\mu\right]\cdot \quad (42)$$

$$\left.\cdot\cos\phi_\mu\sum_{\mu=1}^{N_z'}\mathrm{L}_{\mu\nu}\sin(n_z+\nu)\phi_\mu\right\}.$$

Pošto su svi dijagonalni elementi tenzora difuzije međusobno jednaki, dalje možemo govoriti o koeficijentu difuzije eksitona. U izrazu (42) je pretpostavljeno da eksitoni imaju pozitivnu disperziju, pa je zbog toga b iz formule (41) zamenjeno sa $-b_0$, gde je $b_0 > 0$, dok je B zamenjeno sa $-B_0$.

Kao ilustrativni primer ispitaćemo koeficijent difuzije u ultratankom molekulskom filmu koji sadrži četiri molekulska sloja. Ovi slojevi označeni su sa $n_z =$ 0,1,2 i 3. Uzećemo da je $\frac{a_0}{b_0} = 8$. Za navedeni izbor parametara jednačina (26), u kojoj je b zamenjeno sa $-b_0$, ima dva realna rešenja:

$$\phi_1 = 1.12635\,\mathrm{rad};\ \phi_2 = 2.15902\,\mathrm{rad}. \quad (43)$$

To znači da se u četvoroslojnom filmu pojavljuju samo dva eksitona. Ova dva eksitona, ako pretpostavimo da se oni nalaze u dva susedna sloja, mogu se nalaziti u slojevima $n_z = 0$ i $n_z = 1$, ili u slojevima $n_z = 1$ i $n_z = 2$ ili u slojevima $n_z = 2$ i $n_z = 3$. Subfilmovi 0–1 i 2–3 su potpuno ekvivalentni pa je dovoljno ispitati samo jedan od njih. Zbog toga ćemo ispitati samo subfilmove 0–1 i 1–2.

Za subfilm 0–1 vrednosti koeficijenata L su:

$$L_{11} = 2{,}01347;\ L_{21} = 2{,}02689;$$
$$L_{12} = 4{,}25651;\ L_{22} = 6{,}54585. \quad (44)$$

 ISBN 978-86-7466-930-3

To znači da je korekcioni član u (42) – treći član na desnoj strani te jednačine:

$$\delta|D| = 4\frac{(M_{f0})^2}{\hbar}\Delta\cdot\frac{2\sigma^2 B_0}{\Theta}\mathrm{e}^{-\frac{\Delta}{\Theta}} \tag{45}$$

za $n_z = 0$. Za $n_z = 1$ ova korekcija je:

$$\delta|D| = -4\frac{(M_{f0})^2}{\hbar}\Delta\cdot\frac{2\sigma^2 B_0}{\Theta}\mathrm{e}^{-\frac{\Delta}{\Theta}}. \tag{46}$$

Zapaža se da u subfilmu 0–1 koeficijent difuzije zavisi od prostornog indeksa n_z, kojim se numerišu slojevi.

Za subfilm 1–2 koeficijenti L su dati sa:

$$\begin{aligned} L_{11} &= -0,07075;\ L_{21} = 0,08599; \\ L_{12} &= 0,09624;\ \ L_{22} = 0,06963. \end{aligned} \tag{47}$$

Kada se ove vrednosti uvrste u izraz za koeficijent difuzije dobija se da su obe korekcije $\delta|D|$ i za $n_z = 1$ i za $n_z = 2$ jednake nuli. Ovaj rezultat je razumljiv pošto se slojevi 1 i 2 nalaze u istim poljima sila dipol-dipolne interakcije.

V. Zaključak

Rezimirajući izvršene analize možemo navesti sledeće dve činjenice.

1. U tankom molekulskom filmu broj eksitona je manji od broja molekula u filmu za $2\cdot10^{16}$.
2. U graničnim slojevima četvoroslojnog filma (0–1 i 2–3) eksitoni imaju različite koeficijente difuzije. U centralnom sloju četvoroslojnog filma (1–2) eksitoni u oba sloja imaju isti koeficijent difuzije. Ovaj rezultat je fizički prihvatljiv s obzirom na činjenicu da se slojevi $n_z = 0$ i $n_z = 3$ nalaze u asimetričnim poljima sila dipol-dipolne interakcije, dok je polje ovih sila simetrično za molekule koji se nalaze u unutrašnjosti filma.

Zahvalnica

Ovaj rad je finansijski potpomoglo Ministarstvo za nauku, tehološki razvoj, visoko obrazovanje i informaciono društvo Vlade Republike Srpske (Projekti br. 19.032/961-36/19 i 19.032/961-42/19).

Literatura

[1] Tošić B.S., *Statistička fizika*, Novi Sad – Vojvodina, Srbija: IF PMF, 1978.

[2] U.F. Kozmidis-Luburić, B.S. Tošić, *Optička pobuđenja u materijalnim sredinama*, monografija, Novi Sad – Vojvodina, Srbija: Univerzitet u Novom Sadu, 2000.

[3] M. Prutton, *Inroduction to Surface Physics*, Oxford, UK: Oxford Sci. Publ., 1995.

[4] S. Davison S., M. Steslicka, *Basic Theory of Surface States*, Oxford, UK: Clarendon Press, 1996.

[5] V.D. Sajfert, J.P. Šetrajčić, B.S. Tošić, R.P. Đajić,“ Excitonic Diffusion in Thin Molecular Films”, *Czechoslovak J.Phys*. vol. 54, no. 9, pp. 975-988, 2004.

[6] N.I. Ostapenko, V.I. Sugakov, M.T. Shpak, *Spectroscopy of Defects in Organic Crystals*, Dordrecht, Nederlands: Kluwer Academic Publ., 1993.

[7] N.D. Zhevandrov, *Optics Anisotropy and Migration of Energy in Organic crystals*, Moscow, SSSR: Nauka, 1987.

[8] M. Knupfer, T. Schwieger, J. Fink, K. Leo, M. Hoffmann, “Excitons in quasi-one-dimensional organic crystals”, *Phys. Rev.*B, vol. 66, no. 3, pp. 035208, 2002.

[9] I.Vragović, R. Scholz, M. Schreiber, ”Model Calculation of the Optical Properties of 3,4,9,10-Perylene-Tetracarboxylic-Dianhydride (PTCDA) Thin Films”, *Europhys.Lett.* vol. 57, No. 2, pp. 288-294, 2002.

[10] J.P. Šetrajčić, D.Lj. Mirjanić, V.D. Sajfert, B.S. Tošić, ”Perturbation Method in the Analysis of Thin Deformed Films and the Possible Applications”, *Physica* A, vol. 190, pp. 363-374, 1992.

[11] B.S. Tošić, V.D. Sajfert, J.P. Šetrajčić, D. Popov, D. Ćirić, *Primena diferencnog računa u analizi nanostruktura*, Novi Sad – Vojvodina, Srbija: Vojvođanska akademija nauka i umetnosti, 2005.

[12] B.S. Tošić, J.P. Šetrajčić i S.K. Jaćimovski, *Metodi teorijske fizike*, Zemun – Beograd, Srbija: Kriminalističko-policijska akademija, 2018.

[13] V.D. Sajfert and J.P. Šetrajčić, “Application of Green’s Functions and Difference Equations in Theoretical Analyses of Nanostructures”, in: *Monograph Series on the Foundations of Natural Science and Technology*, Vol. 15: *Topics in Nanoscience*, Part I: *Basic Views, Complex Nanosystems: Typical Results and Future*, Ed. Schomers W., Ch. 7, pp. 311-412, Singapore, Singapore: World Scientific, 2022.

[14] V.M Agranovich, R. Loudon, *Surface Excitations*, Amsterdam, Nederlands:North Holland,, 1985.

[15] S.V. Tyablikov, *Methods in the Quantum Theory in Magnetism*, New York, USA: Plenum Press, 1967.

[16] N.N. Bogolubov, *Collected Works*, Kiev, SSSR: Naukova Dumka, 1971..

[17] A.S. Davydov, *Theory of Molecular Excitons*, Moscow, SSSR: Nauka, 1978.

[18] R. Knox, *Theory of Excitons*, Moscow, SSSR: Mir, 1968.

[19] R.P. Agarwal, *Difference Equations and Inequalities: Theory, Methods and Applications*, New York, USA: Marcel Dekker, 2000.

[20] S. Goldberg, *Introduction to Difference Equations*, New York, USA: Dover, 1986..

Abstract

The diffusion of Frenkel excitons in a thin molecular film was analyzed. The diffusion coefficient is one of the kinetic characteristics of the material and therefore the analysis of exciton diffusion can be treated as a contribution to better knowledge of diffusion processes in molecular crystals. The diffusion tensor was calculated from the general theory of Green's functions, and the calculation was tested for the example of a molecular film with 4 parallel layers. It is shown that the diffusion coefficients are the same for the inner layers, which is a consequence of the symmetry of the force field due to the dipole-dipole interaction.

Diffusion of optical excitations in thin molecular films

Jovan P. Šetrajčić and Siniša M. Vučenović