Primene metoda Grinovih funkcija za istraživanje kristalnih struktura

Apstrakt
Metod Grinovih funkcija je jedan od veoma moćnih i pouzdanih kvantno-statističkih metoda teorijskih istraživanja u fizici čvrstog stanja, jer njega čini potpuno zatvoreni formalizam, u kom okviru se može u potpunosti rešiti problem sistema čestica i kvazičestica, odnosno izračunati energije i vek trajanja elementarnih pobuđenja, kao i statističke srednje vrednosti odgovarajućih fizičkih veličina. Grinove funkcije zavise i od prostornih i od vremenskih varijabli, te se ovaj metod može uspešno primeniti i na proučavanje veoma specifičnih osobina nanoskopskih struktura. U ovom radu smo prezentovali opšti postupak definisanja Grinovih funkcija i način njihove upotrebe radi izračunavanja mikroskopskih i makroskopskih osobina posmatranog fizičkog sistema. U drugom delu, ovaj postupak je ilustovan na određivanju termodinamike feromagnetika, te na analizu optičkih svojstava molekulskih kristala.

Ključne reči
Grinove funkcije, fizika kondenzovane materije, Pauli i Boze operatori, feromagnetici, molekulski kristali

Applications of Green's function Methods for Research of Crystal Structures

Abstract
The method of Green's functions is one of the most powerful and reliable quantum-statistical methods of theoretical research in solid state physics, because it consists of a completely closed formalism, in which the problem of particle and quasiparticle systems can be completely solved elementary excitations, as well as statistical mean values of corresponding physical quantities. Green's functions depend on both spatial and temporal variables, and this method can be successfully applied to the study of very specific properties of nanoscopic structures. In this paper, we present the general procedure for defining Green’s functions and the manner of their use in order to calculate the microscopic and macroscopic properties of the observed physical system. In the second part, this procedure is illustrated on the determination of the thermodynamics of ferromagnetic, and on the analysis of the optical properties of molecular crystals.

Keywords
Green's functions, condensed matter physic, Pauli and Bose operators, ferromagnetics, molecular crystals.

1. Uvod

Grinove funkcije (GF) predstavljaju statističke srednje vrednosti vremenski uređenih proizvoda dva kompleksa Hajzenbergovih operatora [1–10]. Jedan od kompleksa deluje u trenutku vremena t, a drugi u nekom drugom trenutku t'. Vremensko uređivanje sastoji se u tome što se proizvod dva kompleksa množi jedinicom, ako operatorski kompleks koji deluje u ranijem trenutku vremena stoji u proizvodu desno od kompleksa koji deluje u kasnijem trenutku vremena. U slučaju da se kompleksi množe obrnutim redom, proizvod se množi nulom, tj. uzima se da je takav red delovanja operatorskih kompleksa nedopustiv. Pošto su opisane: operacija uređivanja po vremenu i operacija statističkog usrednjavanja – nezavisne, red naznačavanja ovih operacija je proizvoljan.

Navedena definicija GF nije uvedena veštački [8–10]. U opisanoj formi one se pojavljuju prilikom izračunavanja srednjih vrednosti fizičkih karakteristika sistema na koji deluju spoljašnja, vremenski zavisna polja. Pošto sistemi (materijali) nisu i ne mogu biti izolovani od okoline, izračunavanje njihovih karakteristika u spoljašnjim poljima predstavlja onaj deo teorijske analize čiji rezultati odmah imaju neposrednu primenu. Spoljašnja polja mogu da egzistiraju stalno i nezavisno od čovekove želje i volje, ali je još češći slučaj da se materijali stavljaju u različita, po-potrebi i veštački stvorena polja u kojima se njihove određene ili precifične osobine mogu sasvim ispoljiti. Tipičan primer za ovo je stavljanje metala u spoljašnja električna polja koja haotično kretanje njihovih slobodnih elektrona usmeravaju, tj. pretvaraju ga u električnu struju. U procesu analize uticaja spoljašnjih polja na materijalne sredine pojavljuje se niz bitnih fenomenoloških karakteristika materijala kao što su transportni koeficijenti (koeficijent električne i toplotne provodljivosti, koeficijent difuzije itd.), dielektrična permitivnost, magnetna permeabilnost, električna otpornost i mnoge druge [4–7]. Bitni sastavni deo objašnjenja pojave i ponašanja pomenutih fenomenoloških karakteristika su GF, pa je razumljivo da je njihovom proučavanju posvećena posebna pažnja.

Operatorski kompleksi koji ulaze u sastav GF sastavljeni su od operatora kreacije i anihilacije elementarnih pobuđenja koja nastaju u sredini. Zbog toga, GF zavisi od energije elementarnih pobuđenja sredine, a preko nje od mikrokarakteristika sredine kao što su elektronska ili neka druga stanja atoma ili molekula, međumolekulske sile, lokalna polja elementarnih ćelija – ako se radi o kristalnoj sredini itd. Ulazeći kao takva u sastav fenomenoloških karakteristika sredine, GF predstavlja most koji povezuje makroskopske (fenomenološke) karakteristike sredine sa njenim mikrokarakteristikama [4–7]. Kada se ova veza zna, može se pristupiti usavršavanju materijala (menjanju njegovih karakteristika, npr. putem dopiranja ili sintetizovanju novih meterijala, sve do nanostruktura) sa ciljem da im makroskopske karakteristike postanu bolje i efektivnije u neposrednoj (praktičnoj) primeni ili da se objasne i saznaju mehanizmi koji dovode do izmena makroskopskih osobima uzoraka velikih dimenzija [11–19].

Sve što je navedeno, prestavlja razlog zbog koga se osobine GF i načini njihovog izračunavanja decenijama izučavaju i usavršavaju. Metod dvovremenskih temperaturskih GF, sastoji se u izračunavanju vremenski uređenih statističkih srednjih vrednosti operatorskih proizvoda primenom Hajzenbergovih jednačina kretanja. Ovakvim postupkom dobija se beskonačan lanac međusobno povezanih jednačina koji određuju traženu GF [1–3]. Da bi se dobio analitički izraz za traženu GF, lanac jednačina se mora preseći na osnovu nekih, manje-više opravdanih, kriterijuma. Način presecanja lanca jednačina, kriterijumi koji se tom prilikom koriste i rezultati koji se, zavisno od načina presecanja, dobijaju – biće predmet daljeg izlaganja. Opšte ustanovljeni kriterijumi za zatvaranje sistema jednačina koji određuje GF (presecanje lanca jednačina) danas ne postoje, pa je to onaj deo teorije, dvovremenskih temperaturskih GF, koji zahteva dalja intenzivna istraživanja. A ovo je važno posebno zato što je rezultat upotrebe metoda sa ovim GF, ako se isključe slučajevi kvadratnih (harmonijskih) hamiltonijana sistema, aproksimativan, ali je je potrebno da adekvatno reprodukuje osobine ispitivanog sistema. Ovaj problem svodi na što tačnije zatvaranje lanca jednačina. Ne može rešiti beskonačni lanac jednačina, a izbor najrelevantnijih procesa presecanja i danas više u domenu intuicije, nego nekih opštih i strogih pravila.

Dakle, dalje izlaganje će se odnositi na metod kvantnih dvovremenskih, temperaturskih (K2VT) GF. Pre prelaska na matematički formalizam treba reći da je popularnost ovog metoda u porastu, pored ostalog i zbog njegove samousaglašenosti (*self-consistence*). To znači da se u okvirima metoda nalazi sve što je potrebno za opisivanje sistema – i energije elementarnih pobuđenja i statističke srednje vrednosti fizičkih karakteristika sistema, pa nema potrebe za ,,pozajmicama" iz drugih oblasti ili iz drugih metoda [1,2,8–10]. Ovakav proračun, ima niz preimućstva od kojih je, verovatno, najvažnije – bolja mogućnost procene greške.

2. Osnovne osobine K2VT GF

Ovde će biti prikazane osobine komutatorske GF koja predstavlja vremenski uređenu statističku srednju vrednost komutatora dva operatorska kompleksa koji deluju u dva različita trenutka vremena [1–3,8–10]. U ovoj, komutatorskoj formi, GF se pojavljuje prilikom izračunavanja srednjih vrednosti fizičkih karakteristika sistema, kada na njega deluje spoljašnje, vremenski zavisno polje. Ovakvi računi su perturbacionog tipa i u velikoj većini praktičnih primera izvode se u aproksimaciji koja je linearna po spoljašnjoj perturbaciji. Ova linearna aproksimacija naziva se linearni odziv sistema na spoljašnju perturbaciju. Treba naglasiti da rezultati ovakve, linearne aproksimacije, vrlo verno reprodukuju većinu fenomenoloških karakteristika sistema i da se višim aproksimacijama pribegava u izuzetno retkim slučajevima. Pored komutatorskih GF, postoje i antikomutatorske GF (kao srednje vrednosti dva antikomutatorska kompleksa) koje su pogodne za analizu fermionskih sistema i kauzalne GF (kao srednje vrednosti proizvoda dva operatorska kompleksa). Rezultati analize komutatorskih funkcija se vrlo jednostavno prenose na antikomutatorske i kauzalne funkcije, pa nije potrebno da se ove posebno ispitaju.

Prema tome, K2VT GF definiše se na sledeći način [1,8–10]:

$$G(x,x',t,t') = \Theta(t-t') \;\; \mathrm{Sp}\,\{[A(x,t),B(x',t')]\hat{\varrho}\}, \tag{2.1}$$

gde je $\Theta(t-t')$ Hevisajdova step-funkcija, a $\hat{\varrho}$ statistički operator kanoničkog ansambla:

$$\hat{\varrho} = \mathrm{e}^{(\hat{F}-\hat{H})/\theta}, \tag{2.2}$$

dok su operatorski kompleksi $A(x,t)$ i $B(x',t')$ dati u Hajzenbergovoj slici:

$$A(x,t) = \mathrm{e}^{i\hat{H}\,t/\hbar}A(x)\mathrm{e}^{-i\hat{H}\,t/\hbar}; \qquad B(x',t') = \mathrm{e}^{i\hat{H}\,t'/\hbar}B(x')\,\mathrm{e}^{-i\hat{H}\,t'/\hbar}. \tag{2.3}$$

U izrazu (2.2) sa F je označena slobodna energija, a sa $\hat{H}$ hamiltonijan sistema. Veličina $\theta = k_{\mathrm{B}}T$ karakteriše razmenu energije između sistema i termostata. Prostorne koordinate x i x', u opštem slučaju mogu da budu komponente radijus vektora u nekom N-dimenzionom hiperprostoru: $x = (x_1, x_2, \cdots, x_N)$ i $x' = (x'_1, x'_2, \cdots, x'_N)$.

Definicija (2.1) je uvedena [8–10] rukovodeći se činjenicom da se ona upravo u tom obliku pojavljuje u izrazu za linearni odziv sistema. Prema toj definiciji najopštijeg tipa, GF zavisi od četiri promenljiva argumenta: x, x', t, t'. Ovakve GF pojavljuju se u analizama sredina koje nisu prostorno homogene i kod operatorskih kompleksa $\hat{A}$ i $\hat{B}$ koji eksplicitno zavise od vremena. Proračun ovakvih GF je veoma komplikovan, a neki konkretni zaključci se mogu doneti tek posle numeričke analize. Zbog toga se u teoriji GF pribegava izvesnoj idealizaciji realne situacije: smatra se da je sredina prostorno homogena i neograničena i da su operatorski kompleksi $\hat{A}$ i $\hat{B}$ nezavisni od vremena. Tada GF zavisi od dve "združene" promenljive $x - x'$ i $t - t'$. Uz sve ograde o tome koliko se realni sistemi mogu smatrati prostorno homogenim i beskonačnim (a eksperimentalni podaci donose sud o ispravnosti), dalje će biti analizirane GF prostorno homogenih i beskonačnih sredina, pa se – umesto opštijeg izraza (2.1), koristi:

$$G(x - x', t - t') = \Theta(t - t') \quad \mathrm{Sp}\,\{[A(x,t), B(x',t')]\hat{\varrho}\}. \tag{2.4}$$

2.1. Uvođenje korelacionih funkcija

U izrazu (2.4) za K2VT GF, figurišu statističke vrednosti operatorskih proizvoda:

$$\begin{aligned} J_{AB}(x - x', t - t') &= \mathrm{Sp}\,\{A(x,t), B(x',t')\hat{\varrho}\}; \\ J_{BA}(x - x', t - t') &= \mathrm{Sp}\,\{B(x',t'), A(x,t)\hat{\varrho}\}. \end{aligned} \tag{2.5}$$

koje se nazivaju korelacione funkcije (KF) [1–3]. Treba zapaziti da KF, konstruisane od operatora koji deluje u istoj tački prostora i u istom trenutku vremena, ne zavise ni od prostornih, ni od vremenskih promenljivih. Na osnovu (2.5), izraz (2.4) za GF prelazi u:

$$G(x - x', t - t') = \Theta(t - t')[J_{AB}(x - x', t - t') - J_{BA}(x - x', t - t')], \tag{2.6}$$

pa se analizom KF mogu izvesti neki važni zaključci koji se odnose i na GF. Špur se, u izrazu (2.4), uzima po svojstvenim funkcijama hamiltonijana sistema $\hat{H}$, tj.

$$\hat{H}|k\rangle = E_k|k\rangle, \tag{2.7}$$

gde su E_k energije sistema u kvantnom stanju $|k\rangle$. S obzirom na (2.7), važe relacije:

$$\begin{aligned} \mathrm{e}^{i\hat{H}\,t/\hbar}|k\rangle = \mathrm{e}^{iE_k/\hbar}|k\rangle; &\quad |k\rangle\,\mathrm{e}^{i\hat{H}\,t/\hbar} = \langle k|\,\mathrm{e}^{iE_k/\hbar}; \\ \mathrm{e}^{-\hat{H}/\theta}\,|k\rangle = \mathrm{e}^{-E_k/\theta}|k\rangle; &\quad |k\rangle\,\mathrm{e}^{-\hat{H}/\theta} = \langle k|\,\mathrm{e}^{-E_k/\theta}, \end{aligned} \tag{2.8}$$

koje će se koristiti prilikom konkretizacije izraza (2.5) za KF $J_{BA}(x - x', t - t')$. Ako se iskoristi projekcioni operator $\hat{P} \equiv \sum_l |l\rangle\langle l|$, izraz za KF $J_{BA}(x - x', t - t')$ može se transformisati:

$$\begin{aligned} J_{BA}(x - x', t - t') &= \mathrm{Sp}\,\{B(x',t')\,A(x,t)\hat{\varrho}\} \equiv \mathrm{e}^{F/\theta}\,\mathrm{Sp}\,\{B(x',t')A(x,t)\mathrm{e}^{-\hat{H}/\theta}\} = \\ &= \mathrm{e}^{F/\theta}\sum_k \langle k|\,B(x',t')\,A(x,t)\,\mathrm{e}^{-\hat{H}/\theta}|k\rangle = \mathrm{e}^{F/\theta}\sum_{k,l} \langle k|\,B(x',t')|l\rangle\langle l|\,A(x,t)\,\mathrm{e}^{-E_k/\theta}|k\rangle = \\ &= \mathrm{e}^{F/\theta}\sum_{k,l} \langle k|\,B(x')|l\rangle\langle l|\,A(x)|k\rangle\,\mathrm{e}^{-E_k/\theta}\,\mathrm{e}^{-i(E_k - E_l)(t-t')/\hbar}, \end{aligned}$$

što se posle smene $t - t' = \tau$ svodi na:

$$J_{BA}(x - x', \tau) = \mathrm{e}^{F/\theta}\sum_{k,l} \langle k|B(x')|l\rangle\langle l|A(x)|k\rangle\,\mathrm{e}^{-E_k/\theta}\,\mathrm{e}^{-i(E_k - E_l)\tau/\hbar}. \tag{2.9}$$

Posle množenja sa $\mathrm{e}^{i\omega\tau}$ i integracije po $\tau \in (-\infty. +\infty)$, (2.9) postaje:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\tau\,\mathrm{e}^{i\omega\tau}\,J_{BA}(x - x', \tau) = \tag{2.10}$$

$$= \mathrm{e}^{F/\theta}\sum_{k,l}\langle k|\,B(x')|l\rangle\langle l|\,A(x)|k\rangle\ \mathrm{e}^{-E_k/\theta}\int_{-\infty}^{+\infty} d\tau\ \mathrm{e}^{-i[\omega-(E_k-E_l)/\hbar]\tau}\,.$$

Furijeov lik KF $J_{BA}(x-x',\tau)$, u odnosu na transformaciju vreme–frekvencija, definiše se kao:

$$J_{BA}(x-x',\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} d\tau\ \mathrm{e}^{i\omega\tau} J_{BA}(x-x',\tau), \tag{2.11}$$

pri čemu je inverzna transformacija:

$$J_{BA}(x-x',\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\ \mathrm{e}^{-i\omega\tau}\, J_{BA}(x-x',\omega). \tag{2.12}$$

Ako se, pored (2.11), uzme u obzir da je:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\tau\ \mathrm{e}^{-i(\omega-\omega_{kl})\tau} = 2\pi\delta\left(\omega-\frac{E_k-E_l}{\hbar}\right) = 2\pi\hbar\ \delta(E-E_{kl}),$$

gde su: $\omega_{kl} = E_{kl}/\hbar$, $E_{kl} = E_k - E_l$ i $E = \hbar\omega$, relacija (2.10) će se svesti na:

$$J_{BA}(x-x',\omega) = \mathrm{e}^{F/\theta}\sum_{k,l}\langle k|B(x')|l\rangle\langle l|A(x)|k\rangle\ \mathrm{e}^{-F/\theta}\delta(\omega-\omega_{kl}) =$$

$$= \hbar\ \mathrm{e}^{\frac{F}{\theta}}\ \sum_{k,l}\langle k|B(x')|l\rangle\langle l|A(x)|k\rangle\ \mathrm{e}^{-E_k/\theta}\delta(E-E_{kl}). \tag{2.13}$$

Dirakova delta funkcija je singularna funkcija [1,2], pa se na osnovu rezultata (2.13) može zaključiti da Furijeov lik KF $J_{BA}(x-x',\omega)$ ima singularitet za $\hbar\omega \equiv E = E_k - E_l$. Zbog ovoga, veličina E u izrazu (2.13) mora se tretirati kao kompleksna.

Pošto $E_k - E_l$ predstavlja promenu energije sistema pri prelasku iz kvantnog stanja $|k\rangle$ u kvantno stanje $|l\rangle$, ova razlika se može tretirati kao energija elementarnog pobuđenja sistema pri prelasku iz jednog stanja u drugo. S druge strane, empirijsko iskustvo pokazuje da se nastala pobuđenja sistema tokom vremena gase, tj. da elementarna pobuđenja imaju konačno vreme života. Razlozi za gašenje elementarnih pobuđenja su veoma različiti, a najčešće su međusobna interakcija pobuđenja, zatim interakcija sa drugim pobuđenjima (najčešće fononima) i efekti trenja sa atomima koji sačinjavaju sistem. Iz ovih razloga i veličina $E_k - E_l$ može da ima imaginarnu popravku, koja je obično daleko manja od realnog dela.

Zbog ovih napomena, zaključak koji sledi iz (2.13) se može formulisati iskazom: singulariteti KF $J_{BA}(x-x',\omega) \equiv J_{BA}(x-x',E/\hbar)$ (a ujedno i GF) u kompleksnoj E-ravni određuju energije i vremena života elementarnih pobuđenja sistema. Pri tome, realni deo singulariteta definiše energiju elementarnih pobuđenja, a imaginarni deo određuje vreme života i to tako što se konstanta $\hbar$ deli intenzitetom imaginarnog dela.

KF $J_{AB}(x-x',t-t')$ može se transformisati na sličan način kao i funkcija J_{BA}.Da bi se lakše odredila veza između J_{AB} i J_{BA}, u izrazu (2.5) za J_{AB} prvo se izvrše dve ciklične permutacije operatora, pa se tek onda izračunava špur. Znači:

$$J_{AB}(x-x',t-t') = \mathrm{Sp}\,\{A(x,t)\,B(x',t')\hat{\varrho}\} = \mathrm{Sp}\,\{\hat{\varrho}\,A(x,t)\,B(x',t')\} =$$

$$= \mathrm{e}^{F/\theta}\sum_{k}\langle k|\,B(x',t')\ \mathrm{e}^{-\frac{\hat{H}}{\theta}}\ A(x,t)|k\rangle = \mathrm{e}^{\frac{F}{\theta}}\sum_{k,l}\langle k|B(x',t')\ \mathrm{e}^{-\hat{H}/\theta}\ |l\rangle\langle l|\,A(x,t)|k\rangle =$$

$$= \mathrm{e}^{F/\theta}\sum_{k,l}\langle k|\ \mathrm{e}^{i\hat{H}\frac{t'}{\hbar}}B(x')\mathrm{e}^{-i\hat{H}\frac{t'}{\hbar}}\ \mathrm{e}^{-\hat{T}/\theta}\ |l\rangle\langle l|\mathrm{e}^{i\hat{H}\frac{t'}{\hbar}}\,H(x)\ \mathrm{e}^{-i\hat{H}\frac{t'}{\hbar}}\ |k\rangle =$$

$$= \ \mathrm{e}^{F/\theta} \sum_{k,l} \langle k|B(x')|l\rangle\langle l|A(x)|k\rangle \ \mathrm{e}^{-\frac{E_k}{\theta}} \ \mathrm{e}^{-i\omega_{kl}(t-t\prime)} \ \mathrm{e}^{E_{kl}/\theta},$$

što posle zamene $t - t' = \tau$ postaje:

$$J_{AB}(x - x', \tau) = \mathrm{e}^{\frac{F}{\theta}} \ \sum_{k,l} \ \langle k|B(x')|l\rangle\langle l|A(x)|k\rangle \ \mathrm{e}^{-\frac{E_k}{\theta}} \ \mathrm{e}^{-i\omega_{kl}\,\tau} \mathrm{e}^{\frac{E_{kl}}{\theta}}\ . \tag{2.14}$$

Posle Furijeovih transformacija vreme – frekvencija, (2.14) se svodi na:

$$J_{AB}(x - x', \omega) = \mathrm{e}^{\frac{F}{\theta}} \sum_{k,l} \ \langle k|B(x')|l\rangle\langle l|A(x)|k\rangle \ \mathrm{e}^{-\frac{E_k}{\theta}} \ \delta(\omega - \omega_{kl}) \ \mathrm{e}^{\frac{E_{kl}}{\theta}} =$$

$$= \mathrm{e}^{\frac{E}{\theta}} \ \hbar \ \mathrm{e}^{\frac{F}{\theta}} \ \sum_{k,l} \ \langle k|B(x')|l\rangle\langle l|A(x)|k\rangle \ \mathrm{e}^{-\frac{E_k}{\theta}} \ \delta(E - E_{kl}). \tag{2.15}$$

Furije lik KF $J_{AB}(x - x', \tau)$, definisan je sa:

$$J_{AB}(x - x', \omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \ \mathrm{e}^{i\omega\tau} J_{AB}(x - x', \tau), \tag{2.16}$$

a inverzna transformacija glasi:

$$J_{AB}(x - x', \tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \ \mathrm{e}^{-i\omega\tau} \ J_{AB}(x - x', \omega). \tag{2.17}$$

Poređenjem izraza (??) i (2.16) dobija se veza između ovih KF:

$$J_{AB}(x - x', \omega) = \mathrm{e}^{E/\theta} J_{BA}(x - x', \omega); \qquad E \ = \hbar\omega. \tag{2.18}$$

Odavde je lako konstatovati da ove dve KF imaju iste singularitete u kompleksnoj E-ravni.

2.2. Veza Grinove i korelacionih funkcija

Veza između ovih funkcija data je u samoj definiciji GF (2.6). Ovde će biti ispitano kakav oblik veze ima ovaj definicioni izraz posle Furijeovih transformacija vreme – frekvencija. Posle zamena $t - t' = \tau$ u (2.6), dobija se:

$$G(x - x', \tau) = \Theta(\tau)[J_{AB}(x - x', \tau) - J_{BA}(x - x', \tau)]. \tag{2.19}$$

Hevisajdova step-funkcija predstavlja integral Dirakove delta-funkcije, pa se može pisati:

$$\Theta(\tau) = \int \ d\tau \ \delta(\tau) = \frac{1}{2\pi}\int \ d\tau \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega'' \ \mathrm{e}^{-i\omega''\tau} = \frac{i}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega" \, \frac{\mathrm{e}^{-i\omega\prime\prime\tau}}{\omega\prime\prime \pm i\delta}\,.$$

Ako se, osim ovoga, izvrše Furijeove transformacije [2] GF i KF:

$$G(x - x', \tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \mathrm{e}^{-i\omega'\tau} \ G(x - x', \omega');$$

$$J_{\substack{AB\\BA}}(x - x', \tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \ \mathrm{e}^{-i\omega\prime\tau} \, J_{\substack{AB\\BA}}(x - x', \omega'),$$

pa se sve to zameni u (2.19), dobija se:

$$\lim_{\delta\to+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \ \mathrm{e}^{-i\omega\prime\tau} \ G(x - x', \omega' \pm i\delta) = \tag{2.20}$$

$$= \frac{i}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' d\omega'' \mathrm{e}^{-i(\omega' + \omega'')\tau} \frac{\left(\mathrm{e}^{\frac{\omega'}{\theta}} - 1\right) J_{BA}(x - x', \omega')}{\omega'' \pm i\delta}.$$

Završni stav u (2.20) dobijen je na osnovu (2.18). Posle množenja (2.20) sa $\mathrm{e}^{i\omega\tau}$ i integracije u beskonačnim granicama po τ, sledi rezultat:

$$\lim_{\delta\to+0} G(x-x',\omega\pm i\delta)=\frac{i}{2\pi i}\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \frac{(\mathrm{e}^{\hbar\omega'/\theta}-1)J_{BA}(x-x',\omega')}{\omega'-\omega\mp i\delta}. \qquad (2.21)$$

Kako je: $\lim_{\delta\to+0}\frac{1}{\omega'-\omega\mp i\delta}=P\,\frac{1}{\omega'-\omega}\pm i\pi\delta(\omega'-\omega)$, njegovom zamenom u (2.21), sledi:

$$\lim_{\delta\to+0} G(x-x',\omega'\pm i\delta)=\frac{P}{2\pi i}\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \frac{(\mathrm{e}^{\hbar\omega'/\theta}-1)J_{BA}(x-x',\omega')}{\omega'-\omega}\pm\frac{\mathrm{e}^{\hbar\omega'/\theta}-1}{2}J_{BA}(x-x',\omega'). \quad (2.22)$$

Posle oduzimanja: $G_- - G_+$, dobija se tražena veza između Furijeovih likova KF i GF:

$$J_{BA}(x-x',\omega)=\frac{G(x-x',\omega+i\delta)-G(x-x',\omega-i\delta)}{\mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega'}{\theta}}-1}. \qquad (2.23)$$

Ako se (2.23) zameni u (2.17) i vrati smena $\tau=t-t'$, dolazi se do formule koja je fundamentalna za određivanje statističkih srednjih vrednosti proizvoda dva operatorska kompleksa:

$$J_{BA}(x-x',t-t')\equiv\langle B(x',t')A(x,t)\rangle=$$
$$=\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\ \mathrm{e}^{-i\omega(t-t')}\frac{G(x-x',\omega+i\delta)-G(x-x',\omega-i\delta)}{\mathrm{e}^{\hbar\omega'/\theta}-1}. \qquad (2.24)$$

U ovom izrazu upotrebljen je ,,ekonomičniji" način zapisivanja statističkih srednjih vrednosti – umesto simbola Sp $\{(\cdots)\hat{\varrho}\}$ upotrebljen je simbol $\langle\ (\cdots)\ \rangle$. U daljem tekstu uglavnom će biti korišćen ovakav simbolički zapis.

Preko GF se može izraziti i KF J_{AB}. Za to je dovoljno da se u (2.20) iskoristi relacija (2.18). Procedura računanja je potpuno ista, pa će biti navedeni samo finalni rezultati:

$$J_{AB}(x-x',\omega)=\frac{G(x-x',\omega+i\delta)-G(x-x',\omega-i\delta)}{1-\mathrm{e}^{\hbar\omega/\theta}}, \qquad (2.25)$$

odnosno, za inverznu formu:

$$J_{AB}(x-x',t-t')\equiv\langle A(x',t')\,B(x,t)\rangle= \qquad (2.26)$$
$$=\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\ \mathrm{e}^{-i\omega(t-t')}\frac{G(x-x',\omega+i\delta)-G(x-x',\omega-i\delta)}{1-\mathrm{e}^{\hbar\omega/\theta}}.$$

Rezime analize izvršene u ovom delu mogao bi se formulisati na sledeći način. Poznavanje komutatorske dvovremenske, temperaturske GF omogućava da se nađu izrazi za statističke srednje vrednosti proizvoda operatorskih kompleksa od kojih je konstruisana. Ove srednje vrednosti su KF i ulaze u definicioni sastav mnogih fizičkih veličina.

2.3. Sistem jednačina za GF

Radi veće preglednosti lanca jednačina za GF, pogodno je (2.1) zapisati u ovim oznakama:

$$\langle\langle\, A(x,t)|\ B(x',t')\,\rangle\rangle=\Theta(t-t')\,\langle[A(x,t),B(x',t')]\rangle, \qquad (2.27)$$

gde $\langle\langle\ \ |\ \ \rangle\rangle$ označava GF, dok je $\langle\ (\cdots)\ \rangle$, kao što je već napomenuto, zamena za špur odgovarajuće veličine [1–3,8–10]. Od dve uglaste zagrade u izrazu za GF – jedna označava statističko usrednjavanje, a druga – u kombinaciji sa vertikalnom crtom, ,,opominje" da je proizvod operatorskih kompleksa uređen po opadajućim vremenima.

Ako se izraz (2.27)) diferencira po vremenu, dobija se:

$$\frac{d}{dt}\langle\langle\, A(x,t)|\,B(x',t')\,\rangle\rangle=\delta(t-t')\,\langle[A(x,t),B(x',t)]\rangle+ \qquad (2.28)$$
$$+\Theta(t-t')\,\left\langle\left[\frac{d}{dt}\,A(x,t),B(x',t')\right]\right\rangle.$$

U prvom članu na desnoj strani ovog izraza, oba operatorska kompleksa deluju u istom trenutku vremena, što sledi iz definicionih osobina δ-funkcije: $\delta(a\,x)=\delta(x)/|a|,\ a=\ \mathrm{const}$.

Na osnovu Hajzenbergovih jednačina kretanja [4–7] sledi:

$$\frac{d}{dt}\,A(x,t)=\frac{1}{i\hbar}[A(x,t),H(t)], \tag{2.29}$$

pa jednačina (2.28) postaje:

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{d}{dt}\,\langle\langle\, A(x,t)|\;\, B(x',t')\,\rangle\rangle &= i\hbar\,\delta(t-t')\,\langle[A(x,t),B(x',t)]\rangle + \\ &+\Theta(t-t')\,\langle\big[[A(x,t),H(t)],B(x',t')\big]\rangle. \end{aligned} \tag{2.30}$$

S obzirom na (2.27), očigledno je da drugi član na desnoj strani ovog izraza predstavlja neku novu GF, koja se naziva viša GF. U praksi, viša GF u sebi sadrži složenije operatorske komplekse nego polazna GF od koje nastaje lanac jednačina. Ako se izraz za višu GF:

$$\langle\langle\,[A(x,t),H(t)]|\;\, B(x',t')\,\rangle\rangle=\Theta(t-t')\,\langle\big[[A(x,t),H(t)],B(x',t')\big]\rangle,$$

diferencira po vremenu i ponovi opisana procedura, dolazi se do jednačine:

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{d}{dt}\langle\langle[A(x,t),H(t)]|\,B(x',t')\rangle\rangle &= i\hbar\,\delta(t-t')\,\langle\big[[A(x,t),H],B(x',t)\big]\rangle + \\ &+\Theta(t-t')\,\langle\Big[\big[[A(x,t),H(t)],H(t)\big],B(x',t')\Big]\rangle, \end{aligned} \tag{2.31}$$

u kojoj je viša GF izražena preko sledeće – još više GF:

$$\langle\langle\big[[A(x,t),H(t)],H(t)\big]|\;\, B(x',t')\,\rangle\rangle=\Theta(t-t')\,\langle\Big[\big[[A(x,t),H(t)],H(t)\big],B(x',t')\Big]\rangle, \tag{2.32}$$

a ova se, istim postupkom – izražava pomoću još više, ... Na ovaj način nastaje beskonačni lanac jednačina koji određuje polaznu GF: $\langle\langle A(x,t)|\,B(x',t')\rangle\rangle$.

Zavisno od oblika operatorskih kompleksa, ponekad je pogodnije da se lanac jednačina formira uzastopnim diferenciranjem po vremenu t'. Takođe, ponekad je uputno da se, prilikom formiranja lanca jednačina, kombinuju diferenciranja po t i t'. Bez obzira na način formiranja, lanac jednačina se zatvara ili, sam po sebi – preseca, samo u slučaju kada je hamiltonijan sistema predstavljen kvadratnom operatorskom formom [1,2,8]. U svim ostalim slučajevima, a takvih je daleko više, hamiltonijan sadrži, pored kvadratne i operatorske forme višeg reda. Tada lanac jednačina ostaje beskonačan i polazna GF može da se odredi samo približno i to tako što se lanac, na osnovu neke dovoljno opravdane pretpostavke, na nekom mestu – preseče. Formalno gledano, presecanje lanca se sastoji u izražavanju viših GF preko nižih. Pravila za presecanje lanca ne postoje, mada se najčešće eksploatiše ideja malog parametra, ako ovaj postoji. Prilikom analize sistema elementarnih pobuđenja, obično se kao mali parametar koristi koncentracija elementarnih pobuđenja, jer su, srećom, više GF srazmerne višim stepenima koncentracije.

2.4. Antikomutatorske i kauzalne GF

Na kraju ovog izlaganja treba se osvrnuti na ranije pomenute antikomutatorske i kauzalne GF. Tako, antikomutatorske GF se definišu kao:

$$\begin{aligned} G_{\mathrm{A}}(x-x';t-t') &= \Theta(t-t')\;\,\mathrm{Sp}\,\big\{\{A(x,t),B(x',t')\}\hat{\varrho}\big\}; \\ \{A(x,t),B(x',t')\} &\equiv A(x,t)\,B(x',t')+B(x',t')\,A(x,t), \end{aligned} \tag{2.33}$$

dok je definicija kauzalne GF:

$$G_{\mathrm{C}}(x-x';t-t')=\Theta(t-t')\;\,Sp\,\{A(x,t)\,B(x',t')\hat{\varrho}\}. \tag{2.34}$$

Na osnovu datih definicija, jasno je da se lanac jednačina za funkcije G_{A} i G_{C} formira na isti način kao i za komutatorsku funkciju G. Zbog ovoga, može se očekivati da, pri istom stepenu tačnosti računa, sve tri funkcije daju isti rezultat za energiju elementarnih pobuđenja. Tip GF bira se prema operatorima od kojih je konstruisana. Za Boze-operatore, proračun srednjih vrednosti brži je sa komutatorskom funkcijom, za Fermi-operatore – sa antikomutatorskom. U svakom slučaju, izbor GF je samo stvar računskog komoditeta i nikako ne može uticati na konačne rezultate.

3. Primeri primene metoda GF

U ovom delu biće prikazani karakteristični primeri primene prikazanog metoda GF u teoriji kondenzovanog stanja materije.

3.1. Temperaturska uređenost feromagnetika

Ovde će biti pokazano kako se, primenom metoda GF na ispitivanje ponašanja feromagnetika sa spinom $S=1/2$, veoma lako dobija poznati *Dajsonov rezultat za magnetizaciju* [4–7], ako se Pauli-operatori koji zadovoljavaju komutacione relacije:

$$\begin{aligned} \left[P_{\vec{n}}, P_{\vec{m}}^{+}\right] &= \left(1-2P_{\vec{n}}^{+}P_{\vec{n}}\right)\delta_{\vec{n}\vec{m}}; \quad \langle P_{\vec{n}}^{+}P_{\vec{n}}\rangle \simeq 0{,}1; \\ \left[P_{\vec{n}}, P_{\vec{m}}\right] &= \left[P_{\vec{n}}^{+}, P_{\vec{m}}^{+}\right] = 0; \qquad P_{\vec{n}}^{2} = P_{\vec{n}}^{2} = 0, \end{aligned} \tag{3.1}$$

predstave egzaktno preko Boze-operatora prema formuli [20–22]:

$$P = \left[\sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(-2)^{\nu}}{(1+\nu)!} B^{+\,\nu} B^{\nu}\right]^{1/2} B; \quad P^{+} = B^{+}\left[\sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(-2)^{\nu}}{(1+\nu)!} B^{+\,\nu} B^{\nu}\right]^{1/2};$$

$$P^{+}P = \left[\sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(-2)^{\nu}}{(1+\nu)!} B^{+\,(\nu+1)} B^{\nu+1}\right]^{1/2}. \tag{3.2}$$

Pedesetih godina prošlog veka, intenzivno se radilo na objašnjenju mehanizma niskotemperaturske magnetizacije. Sam problem je više metodološkog – nego praktičnog značaja, a 1956. godine Dajson je našao ispravan izraz za magnetizaciju [1–3], ali sa veoma složenim proračunima spinskih statističkih suma.

U želji da elegantnije dobije Dajsonov rezultat, Tjablikov je iskoristio metod K2VT GF [1,4–7] za feromagnetni model sa spinom $S=1/2$, ali sa približnim izrazom za predstavljanje Pauli operatore – bozonskim:

$$P_{\vec{n}} = B_{\vec{n}} - B_{\vec{n}}^{+}B_{\vec{n}}B_{\vec{n}}; P_{\vec{n}}^{+} = B_{\vec{n}}^{+}; P_{\vec{n}}^{+}P_{\vec{n}} = B_{\vec{n}}^{+}B_{\vec{n}}.$$

Ovaj metod je bio primamljiv, jer je – pored energija elementarnih pobuđenja, davao i izraze za srednje vrednosti fizičkih karakteristika, dakle i samu magnetizaciju. Ipak, ovim pristupom Tjablikov nije uspeo da reprodukuje Dajsonov rezultat – u izrazu za magnetizaciju, pojavio se član srazmeran trećem stepenu temperature, koji je ušao u literaturu pod nazivom ,,greška u špuru". Ovde ćemo pokazati da metod GF daje ispravan rezultat za magnetizaciju, ali samo onda kada se paulionske GF ispravno zamene bozonskim:

$$P_{\vec{n}} = B_{\vec{n}} - B_{\vec{n}}^{+}B_{\vec{n}}B_{\vec{n}}; P_{\vec{n}}^{+} = B_{\vec{n}}^{+} - B_{\vec{n}}^{+}B_{\vec{n}^{+}}B_{\vec{n}}. \tag{3.3}$$

Kod feromagnetika sa spinom $S=1/2$, spinski operatori se mogu predstaviti preko Pauli-operatora: $S^{+}=P$,$S^{-}=P^{+}$ i $S^{z}=1/2-P^{+}P$, pa hamiltonijan tog feromagnetika ima oblik [1–3,7–9]:

$$H = \frac{1}{2}J_0\sum_{\vec{n}} P_{\vec{n}}^{+}P_{\vec{n}} - \frac{1}{2}\sum_{\vec{n},\vec{m}} I_{\vec{n}\vec{m}}P_{\vec{n}}^{+}P_{\vec{m}} - \frac{1}{2}\sum_{\vec{n}\vec{m}} I_{\vec{n}\vec{m}}P_{\vec{n}}^{+}P_{\vec{n}}P_{\vec{m}}^{+}P_{\vec{m}};$$

$$J_0 = \sum_{\vec{m}} I_{\vec{0}\vec{m}};\, I_{\vec{n}\vec{m}} = I_{\vec{m}\vec{n}};\, I_{\vec{n}\vec{n}} = 0; \quad I_{\vec{n}\vec{m}} \equiv I_{\vec{n}-\vec{m}}. \tag{3.4}$$

Analiza sistema sa ovakvim hamiltonijanom kreće od paulionske GF:

$$\Gamma_{\vec{a}\vec{b}}(t) = \Theta(t)\,\langle [P_{\vec{a}}(t), P_{\vec{b}}(0)]\rangle \equiv \langle\langle P_{\vec{a}}(t) | P_{\vec{b}}(0)\rangle\rangle, \tag{3.5}$$

gde su $\vec{a}$ i $\vec{b}$ – vektori čvorova kristalne rešetke i $\Theta(t)$ – Hevisajdova step-funkcija. Ako se ovaj izraz diferencira po vremenu i iskoriste Hajzenbergove jednačine kretanja, dolazi se do:

$$i\hbar\,\frac{d}{dt}\Gamma_{\vec{a}\vec{b}}(t) = i\hbar\,\delta(t)\delta_{\vec{a}\vec{b}}(1 - 2\langle P^+P\rangle) - \frac{1}{2}J_0\Gamma_{\vec{a}\vec{b}}(t) - \frac{1}{2}\sum_{\vec{m}} I_{\vec{a}\vec{m}}\Gamma_{\vec{a}\vec{b}}(t) + \tag{3.6}$$

$$+\sum_{\vec{m}} I_{\vec{a}\vec{m}}\langle\langle P_{\vec{a}}(t)^+ P_{\vec{a}}(t) P_{\vec{m}}(t) | P^+_{\vec{m}}(t)\rangle\rangle - \sum_{\vec{m}} I_{\vec{a}\vec{m}}\langle\langle P_{\vec{m}}(t)^+ P_{\vec{m}}(t) P_{\vec{a}}(t) | P^+_{\vec{b}}(0)\rangle\rangle.$$

Pomoću reprezentacije $P \to B$, datoj sa (3.4), od paulionskih, prelazi se na bozonske GF. Tom prilikom koristi se Vikova teorema za Boze-operatore [1,9], a dobijaju se sledeće veze:

$$\Gamma_{\vec{a}\vec{b}}(t) \approx (1 - 4\langle B^+B\rangle) G_{\vec{a}\vec{b}}(t);$$

$$\langle\langle P_{\vec{a}}(t)^+ P_{\vec{b}}(t) P_{\vec{c}}(t) | P^+_{\vec{d}}(0)\rangle\rangle \approx \langle\langle B_{\vec{a}}(t)^+ B_{\vec{b}}(t) B_{\vec{c}}(t) | B^+_{\vec{d}}(0)\rangle\rangle = \tag{3.7}$$

$$= \langle B^+_{\vec{a}} B_{\vec{b}}\rangle\, G_{\vec{c}\vec{d}}(t) + \langle B^+_{\vec{a}} B_{\vec{c}}\rangle\, G_{\vec{b}\vec{d}}(t).$$

Ako se uzme $\langle P^+P\rangle = \langle B^+B\rangle$ (što važi u nultoj aproksimaciji), posle zamene (3.7) u (3.6) i odgovarajućih Furije-transformacija, dobija se:

$$G_{\vec{k}}(\omega) = \frac{i}{2\pi}\frac{1 + 2\langle B^+_{\vec{a}} B_{\vec{b}}\rangle}{\omega - \omega^{(1)}_{\vec{k}}}, \tag{3.8}$$

odakle sledi:

$$\langle B^+_{\vec{a}} B_{\vec{b}}\rangle = \left(1 + 2\langle B^+_{\vec{a}} B_{\vec{b}}\rangle\right)\frac{1}{N}\sum_{\vec{k}} \left(\mathrm{e}^{E^{(1)}_{\vec{k}}/\theta} - 1\right)^{-1}. \tag{3.9}$$

Veličina $\langle P^+P\rangle$ se može izračunati u aproksimaciji:

$$\langle P^+P\rangle = \langle B^+B\rangle - \langle B^{+\,2}B^2\rangle \approx \langle B^+B\rangle - 2(\langle B^+B\rangle)^2. \tag{3.10}$$

Ako se u ovo uvrsti (3.9), sledi:

$$\langle P^+P\rangle = \frac{1}{N}\sum_{\vec{k}} \frac{1}{\mathrm{e}^{E^{(1)}_{\vec{k}}/\theta} - 1} + 2\langle B^+B\rangle \frac{1}{N}\sum_{\vec{k}} \frac{1}{\mathrm{e}^{E^{(1)}_{\vec{k}}/\theta} - 1} -$$

$$-2(\langle B^+B\rangle)^2 = \frac{1}{N}\sum_{\vec{k}} \frac{1}{\mathrm{e}^{E^{(1)}_{\vec{k}}/\theta} - 1} + O\left(\tau^{\frac{9}{2}}\right), \tag{3.11}$$

gde je $E^{(1)}_{\vec{k}} \equiv \hbar\omega^{(1)}_{\vec{k}} = \frac{J_0 - J_{\vec{k}}}{2}$.

Ispravan izraz za magnetizaciju: $\sigma = 1 - 2\langle P^+P\rangle$, sa izračunatim sumama iz (3.11), ima oblik koji je dobio i Dajson:

$$\sigma = 1 - 2\zeta_{3/2}\tau^{3/2} - \frac{3\pi}{2}\zeta_{5/2}\tau^{5/2} - \frac{33\pi^2}{16}\zeta_{7/2}\tau^{7/2} - 6\pi\zeta_{3/2}\zeta_{5/2}\tau^4 + O(\tau^{9/2}), \tag{3.12}$$

gde su: $\zeta_p \equiv \sum_{n=1}^{\infty} n^{-p}$ – Rimanova zeta-funkcija, $\tau \equiv \frac{\theta}{2\pi I}$, a I je integral spinske izmene za najbliže susede.

3.2. Kinematičke nivoi optičkih pobuđenja

Optička pobuđenja nastaju u kristalima pod uticajem upadne svetlosti [1,20]. Foton prebacuje elektron iz osnovnog u neko pobuđeno stanje i tako se stvara par elektron–šupljina – *eksiton*. U poluprovodnicima – eksitoni Vanije–Mota imaju veliki radijus (šupljina je u valentnoj zoni, a elektron u provodnoj), dok u molekulskim kristalima Frenkelovi eksitoni imaju mali radijus, jer ostaju na istom molekulu.

Ovde će biti analiziran sistem Frenkelovih eksitona. Da bi se proračuni uprostili, razmatraće se slučaj kada kvanti upadne svetlosti prevode elektron u samo jedan tip pobuđenog stanja (tzv. *dvonivoska šema*). Tada su operatori kreacije i anihilacije eksitona – Pauli-operatori i zadovoljavaju već date komtacione relacije (3.1).

Nastanak eksitona kao kolektivnog kristalnog pobuđenja fizički se predstavlja na sledeći način [20]: kvant svetlosti pobudi jedan molekul i ovo pobuđenje se raširi u vidu talasa kroz kristal zbog interakcije između molekula. Međumolekulske interakcije su dipol-dipolnog tipa i po redu veličine su oko 0,01 eV. Energija pobuđenja izolovanog molekula je znatno veća i iznosi nekoliko eV, zavisno od toga koliku energiju poseduje upadni kvant svetlosti.

Koncentracije eksitona proizvedene klasičnim izvorima svetlosti bile su reda $10^{-10} - 10^{-7}$. Posle pojave lasera, koncentracije optičkog pobuđenja dostizale su vrednost 10^{-3} i tada se nije moglo zanemariti interakcija između ovih pobuđenja. Jedan tip interakcije je dinamičkog tipa i predstavlja rasejanje optičkih pobuđenja na međumolekulskom potencijalu. Drugi tip interakcije je kinematičkog tipa i dolazi zbog razlike u komutacionim pravilima između Pauli i Boze-operatora. Radi se o tome da su se, u slučaju niskih koncentracija, Pauli operatori prosto zamenjivali Boze-operatorima i ova aproksimacija je bila potpuno zadovoljavajuća. Pri višim koncentracijama ovo nije dovoljno.

Pauli-operatori se predstavljaju pomoću Boze-operatora i ovde biti korišćena egzatna bozonska reprezentacija Agranovič–Tošić [21], već navedenog oblika (3.2). U njoj su Pauli-operatori predstavljeni beskonačnim bozonskim redovima, što drugim rečima označava da se procesi između Pauli-pobuđenja mogu opisti multibozonskim procesima. Ovde će biti razmatran slučaj fuzije dva eksitona u jedan i njegov odgovarajući raspad. U drugom delu procesa nastaju nova pobuđenja u odnosu na prvobitne “ normalne" eksitone. Ova pobuđenja kratko žive i u literaturi nazivaju se *kinematička pobuđenja*.

Hamiltonijan takvog eksitonskog sistema ima sledeći oblik:

$$H = \Delta \sum_{\vec{n}} P_{\vec{n}}^{+} P_{\vec{n}} + \sum_{\vec{n}\vec{m}} T_{\vec{n}\vec{m}} P_{\vec{n}}^{+} P_{\vec{m}} + \sum_{\vec{n}\vec{m}} \widetilde{D}_{\vec{n}\vec{m}} P_{\vec{n}}^{+} P_{\vec{n}} P_{\vec{m}}^{+} P_{\vec{m}}, \tag{3.13}$$

gde je Δ – energija pobuđenja izolovanog molekula i iznosi $3-5$ eV, $T_{\vec{n}\vec{m}}$ karakteriše prenos eksitona sa čvora $\vec{n}$ na $\vec{m}$, a $\widetilde{D}_{\vec{n}\vec{m}}$ – njihovo rasejanje. Obe ove veličine su reda 0,1 eV i manje.

Sistem će biti analizirane, kao i u (3.5), preko komutatorske dvovremenske paulionske GF:

$$\Gamma_{\vec{a}\vec{b}}(t) \equiv \langle\langle P_{\vec{a}}(t) | P_{\vec{b}}^{+}(0) \rangle\rangle = \Theta(t) \langle \left[P_{\vec{a}}(t), P_{\vec{b}}^{+}(0) \right] \rangle. \tag{3.14}$$

Ova jednačina se diferencira po vremenu i uz Hajzenbergove jednačine sledi:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \langle\langle P_{\vec{a}}(t) | P_{\vec{b}}^{+}(0) \rangle\rangle &= i\hbar\, \delta(t) \langle \left[P_{\vec{a}}(0), P_{\vec{b}}^{+}(0) \right] \rangle + \Delta \langle \left[P_{\vec{a}}(t), P_{\vec{b}}^{+}(0) \right] \rangle + \\ &+ \sum_{\vec{m}} T_{\vec{a}\vec{m}} \langle\langle P_{\vec{a}}(t) | P_{\vec{b}}^{+}(0) \rangle\rangle - 2 \sum_{\vec{a}\vec{m}} T_{\vec{a}\vec{m}} \langle\langle P_{\vec{a}}^{+}(t) P_{\vec{a}}(t) P_{\vec{m}}(t) | P_{\vec{b}}^{+}(0) \rangle\rangle + \\ &+ 2 \sum_{\vec{m}} \widetilde{D}_{\vec{n}\vec{m}} \langle\langle P_{\vec{m}}^{+}(t) P_{\vec{m}}(t) P_{\vec{a}}(t) | P_{\vec{b}}^{+}(0) \rangle\rangle. \end{aligned} \tag{3.15}$$

Sada se paulionske GF iz (3.15) zamene bozonskim GF, pri čemu se egzaktna bozonska reprezentacija (3.2) koristi u sledećoj aproksimaciji:

$$P \approx B - B^+ B\, B; P^+ \approx B^+ - B^+ B^+ B.$$

Posle zamene ovoga u svim paulionskim GF iz (3.14), zadržavaju se srednje vrednosti Boze-operatora do šest operatora – zaključno. Srednji produkti Boze-operatora razbijaju se na sume srednjih proizvoda parova operatora po Vikovoj teoremi [1,9]. Paulionske GF, koje su na opisani način izražene preko bozonskih, zamene se u izraz (3.15). Dobijena jednačina, koja sada sadrži samo bozonske GF, prevede se u algebarske jednačine po njihovim Furije-likovima. Ovom prilikom, svi doprinosi srazmerni kvadratu ili višem stepanu bozonske koncentracije – zanemaruju se. Na taj način dobija se sledeći rezultat (detalji u [22]):

$$G_{\vec{k}}(\omega) = \frac{i}{2\pi} \frac{1+2\bar{N}}{\omega - \Omega_{\vec{k}} + M_{\vec{k}} Q_{\vec{k}}(\omega)}; \bar{N} \equiv \langle B^+_{\vec{k}} B_{\vec{k}} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} N. \tag{3.16}$$

Funkcija $M_{\vec{k}}$, koja figuriše u (3.16), data je sa:

$$\begin{gathered} M_{\vec{k}} = \frac{2}{N} \sum_{\vec{q}} \left(\Omega_{\vec{k}} + \Omega_{\vec{q}} - \omega_{\vec{k}} - \omega_{\vec{k}-\vec{q}} \bar{N} \right); \\ \Omega_{\vec{k}} = \Omega_\Delta + \Omega_{T_{\vec{k}}}; \Omega_\Delta = \hbar^{-1} \Delta; \omega_{\vec{k}} = \hbar D_{\vec{k}}; D_{\vec{k}} = \sum_{\vec{m}} D_{\vec{m}} \ \mathrm{e}^{i\vec{k}\vec{m}} \end{gathered} \tag{3.17}$$

i predstavlja korekciju harmonijske eksitonske frekvencije $\Omega_{\vec{k}}$ koja potiče od nelinearnih efekata. Na osnovu ovoga, frekvencije normalnih eksitonskih nivoa su date izrazom:

$$\omega_n(\vec{k}) = \Omega_{\vec{k}} - M_{\vec{k}}. \tag{3.18}$$

Kako sledi iz polova GF (3.16), funkcija $Q_{\vec{k}}(\omega)$ data je sa:

$$Q_{\vec{k}}(\omega) = 1 + \frac{3}{2N^2} \sum_{\vec{q}_1 \vec{q}_2} \left[\omega - \Omega_{\vec{k}} - \Phi_{(\vec{k}\vec{q}_1\vec{q}_2)} \right] \Lambda(\vec{k}\vec{q}_1\vec{q}_2; \omega) \bar{N}_{\vec{q}_1}; \tag{3.19}$$

$$\Phi_{(\vec{k}\vec{q}_1\vec{q}_2)} = \Omega_{\vec{k}-\vec{q}_1+\vec{q}_2} + \Omega_{\vec{q}_2} - \omega_{\vec{q}_1-\vec{q}_2} - \omega_{\vec{k}-\vec{q}_2};$$

$$\Lambda(\vec{k}\vec{q}_1\vec{q}_2; \omega) = \frac{1}{\omega + \Omega_{\vec{q}_1} - \Omega_{\vec{q}_2} - \Omega_{\vec{k}-\vec{q}_1+\vec{q}_2} + \delta/3} =$$

$$= \frac{1}{\omega + \Omega_{\vec{q}_1} - \Omega_{\vec{q}_2} - \Omega_{\vec{k}-\vec{q}_1+\vec{q}_2}} - \frac{i\pi}{3} \delta(\omega + \Omega_{\vec{q}_1} - \Omega_{\vec{q}_2} - \Omega_{\vec{k}-\vec{q}_1+\vec{q}_2}).$$

Jednačina

$$Q_{\vec{k}}(\omega) = 0, \tag{3.20}$$

daje dopunske polove GF $G_{\vec{k}}(\omega)$ u odnosu na pol $\omega_n(\vec{k})$. Rešenja jednačine (3.20) predstavjaju frekvencije kinematičkih ekscitacija koje nastaju u Ťročestičnim bozonskim procesima.

U opštem slučaju, frekvencije koje zadovoljavaju jednačinu (3.20) su komleksne veličine. To znači da su kinematske eksitacije prigušene i da imaju konačno vreme života. Jednačina (3.20) će biti rešena aproksimativno, jer se analitički ne može rešiti tačno, već samo numerički. Ako se zanemari prostorna disperzija, tj. $\Omega_{\vec{k}} \to \Omega_0$, $\omega_{\vec{k}} \to \omega_0$ i pretpostavi da je $\omega \neq \Omega_0$, jednačina (3.20) se svodi na oblik:

$$1 + \frac{3}{2} \bar{N} - \frac{3\Omega_0 (1-\eta) \bar{N}}{\omega - \omega_0} = 0, \tag{3.21}$$

dakle se, nakon zanemarivanja kvadrata eksitonskih koncentarcija, dobija:

$$\omega_0 = \Omega_\Delta + \Omega_0 + 3\Omega_0 (1-\eta) \bar{N}; \eta = \frac{\omega_0}{\Omega_0}. \tag{3.22}$$

Ako se iskoristi ista aproksimacija i u (3.17) onda se, na osnovu (3.18), dobijaju energije normalnih eksitonskih nivoa:

$$\omega_n = \Omega_\Delta + \Omega_0 - 2\Omega_0 (1-\eta) \bar{N}. \tag{3.23}$$

U ukazanoj aproksimaciji, bozonska GF (3.16) svodi se na sledeći oblik:

$$G_0 = \frac{i}{2\pi}\frac{(1+1/2\bar{N})(\omega-\Omega_\Delta-\Omega_0)}{(\omega-\omega_n)(\omega-\omega_0)}. \tag{3.24}$$

Poredeći (3.22) sa (3.23), može se zaključiti da su kinematički i normalni eksitonski nivoi – energetski veoma bliski jedan drugom i to zbog činjenice što su maksimalne eksitonske koncentracije reda $10^{-3} - 10^{-2}$.

Na kraju se mora napomenuti da je korišćenjem kinematičkih pobuđenja objašnjeno Urbahovo pravilo [22] za apsorpciju svetlosti po kome apsorpcioni dekrement ne zavisi od kristalne strukture i približno je jednak jedinici.

4. Zaključak

U radu je predstavljen jedan od vrlo popularnih, moćnih i pouzdanih teorijskih metoda istraživanja u kvantnoj statističkoj fizici ili u fizici čvrstog stanja materije – metod GF. To što ovaj metod čini potpuno zatvoren formalizam u čijim se okvirima kompletno rešava problem čestičnih i kvazičestičnih sistema, tj. nalaze se energijski spektri i vremena života elementarnih pobuđenja. Pored toga, njegova velika prednost u odnosu na neke druge teorijske metode je da teorija GF nudi proračun i statističkih srednjih vrednosti relevantnih fizičkih veličina. Sve to ga čini jednim od najefikasnijih instrumenata teorijske analize pojava u kondenzovanim sredinama. Zbog toga što GF zavise i od prostornih i vremenskih promenljivih, ovaj metod našao je primenu i na istraživanje specifičnih i vrlo neobičnih i sasvim drugačijih svojstava nanostrukturnih uzoraka [10–19], u poređenju sa uzorcima iste kristalogafske građe, ali mnogo većih dimenzija (balk-strukture).

U ovom radu su ukratko predstavljene opšte definicije i suština načina primene kvantnih dvovremenskih GF, kao i postupak proračuna GF preko KF, te način manipulisanja njima radi izračunavanja osobenosti posmatranog fizičkog sustema.

U drugom delu demonstrirana je primena ovog postupka na određivanje niskotemperaturske zavisnosti magnetizacije kod feromagnetika i na analizu optičkih svojstava molekulskih kristala. Od rezultata ovih proračuna potvrđeni su davno poznati rezultati: Dajsonov zakon niskotemperaturskog ponašanja relativne magnetizacije feromagnetika: $\sim T^{i/2}$, $i = 3{,}5{,}7{,}8$ i Urbahovo previlo apsorpcije svetlosti u molekulskim kristalima, prema kojem apsorpcioni dekrement ne zavisi od kristalne strukture i približno je jednak jedinici.

Zahvalnica

Za ovako bogatu teoriju Grinovih funkcija i njenu primenu, najzaslužniji je pokojni akademik, prof. dr Bratislav Tošić (1935–-2010).

Ovaj rad je finanskijski podržan od strane Ministarstva za naučnotehnološki razvoj, visoko obrazovanje i informaciono društvo Republike Srpske (Projekti br. 19.032/961-36/19 i 19.032/961-42/19).

Referencije

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

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

[3] R.Kubo: Statisticheskaya mehanika, *Mir*, Moskva 1967.

[4] Ch.Kittel, Introduction to Solid State Physics, *Wiley*, New York 2004.

[5] P.Hoffmann, Solid State Physics, *Wiley*, New York 2015.

[6] S.M.Girvin and K. Yang, Modern Condensed Matter Physics, *Cambridge Univ.Press*, Cambridge 2019.

[7] W.Jones, N.March: Theoretical Solid State Physics, Vol. 1 & 2, *Wiley-Interscience*, London 1973.

[8] G.Rickayzen: Green's functions and condensed matter, *Academic Press*, London 1980.

[9] G.D.Mahan: Many Particle Physics, *Kluwer Academic/Plenyum Publishers*, New York 2000.

[10] 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, *World Scientific*, Singapore 2022.

[11] J.P.Šetrajčić, Adequate Determination of Micro and Macro Properties of Optical Nano-Crystals, *Opto-Electron.Rev.* **25**/4, 303–310 (2017).

[12] V.D.Sajfert, B.S.Tošić, The Research of Nanoscience Progress, *J.Comput.Theor.Nanosci.* **7**/1, 15–84 (2010).

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

[14] J.P.Šetrajčić, D.I.Ilić and S.K.Jaćimovski, The Influence of the Surface Parameter Changes onto the Phonon States in Ultrathin Crystalline Films, *Physica A* **496**, 434-445 (2018).

[15] J.P.Šetrajčić, D.I.Ilić, S.K.Jaćimovski and S.M.Vučenović, Impact of Surface Conditions Changes on Changes in Thermodynamic Properties of Quasi 2d Crystals, *Physica* A **566**, 125650 (2021).

[16] V.D.Sajfert, J.P.Šetrajčić, D.Popov and B.S.Tošić, Difference Equations in Condensed Matter Physics and their Applications to the Exciton System in Thin Molecular Film, *Physica A* **353**, 217-234 (2005).

[17] A.J.Šetrajčić-Tomić, M.Vojnović, J.P.Šetrajčić, S.M.Vučenović, N.R.Vojnović, Theoretical Basis of Optical Engineering of Ultrathin Crystalline Film Structures, *Opt.Quant.Electron.* **52**/4, 251 [1-18] (2020).

[18] S.M.Vučenović, J.P.Šetrajčić, A.J.Šetrajčić-Tomić, Near IR Exciton Theory of Ultrathin Crystalline Film Optics and Possibilities for Drug Delivery, In: CMBEBIH 2019, Eds A.Badnjevic, R.Škrbić, L.P.Gurbeta; *IFMBE Proceedings Springer Cham* **73**. 239-244 (2020).

[19] A.J.Šetrajčić-Tomić, M.Vojnović, J.P.Šetrajčić, S.M.Vučenović, N.R. Vojnović, Theoretical Basis of Optical Engineering of Ultrathin Crystalline Film Structures, *Opt.Quant.Electron.* **52**/4, 251 [1-18] (2020).

[20] V.M.Agranovich: Teoriya eksitonov, *Nauka*, Moskva 1968.

[21] V. M. Agranovich and B. S. Tošić: Collective Properties of Frenkel Excitons, *Zh.Eksp.Teor.Fiz.* **53** 149, 1967.

[22] U.Kozmidis-Luburić, B.S.Tošić: Optička pobuđenja u materijalnim sredinama, *UNS*, Novi Sad 2000.