

Примена метода Гринових функција у физици кондензоване материје на истраживање фундаменталних својстава кристалних наноструктура

Синиша М. Вученовић, Јован П. Шетрајчић и Стево К. Јаћимовски

Апстракт— Једна од веома популарних, моћних и врло поузданих теоријских метода истраживања у квантној статистичкој физици и/или физици чврстог стања је метод Гринових функција. Овај метод математички представља потпуно затворени принцип, помоћу кога се у потпуности може ријешити проблем система честица и квазичестица, као и њихових интеракција, односно могу се израчунати енергије и вијек трајања елементарних побуђења и, преко њих – статистичке средње вриједности одговарајућих физичких величина. Утемељеном процедуром могу се одредити карактеристична својства посматраног система, односно структуре. Због тога овај метод чини један од најефикаснијих инструмената теоријске анализе појава у физици кондензоване материје. Квантне Грине функције представљају статистичке средње вриједности временски уређених производа два комплекса Хајзенбергових оператора. Према томе, како Грине функције зависе и од просторних и од временских варијабли, овај метод би се могао примјенити и на проучавање специфичних и необичних особина наноструктурираних узорака. У овом раду смо представили општи поступак дефинисања и примјене теорије Гринових функција, те начин манипулсања њима у циљу налажења специфичности посматраног наноскопског физичког система. У завршном дијелу овај поступак ће бити примјењен за истраживање специфичних својстава електронског система и на анализу оптичких својстава одговарајућих ултратанких кристалних наноструктура.

Кључне речи— Квантна физика кондензоване материје, Грине функције, Ферми, Босе и Паули оператори, наноструктуре, електронска и оптичка побуђења

I. УВОД

Грине функције (ГФ) представљају статистичке средње вриједности временски уређених производа два комплекса Хајзенбергових оператора [1–10]. Један од комплекса дјелује у тренутку времена t , а други у неком другом тренутку t' . Временско уређивање састоји се у томе што се производ два комплекса множи јединицом, ако

операторски комплекс који дјелује у ранијем тренутку времена стоји у производу десно од комплекса који дјелује у каснијем тренутку времена. У случају да се комплекси множе обрнутим редом, производ се множи нулом, тј. узима се да је такав ред дјеловања операторских комплекса недопустив. Пошто су описане: операција уређивања по времену и операција статистичког усредњавања – независне, ред назначивања ових операција је произвољан.

Наведена дефиниција ГФ није уведена вјештачки [8–10]. У описаној форми оне се појављују приликом израчунавања средњих вриједности физичких карактеристика система на који дјелују спољашња, временски зависна поља. Пошто системи (материјали) нису и не могу бити изоловани од околине, израчунавање њихових карактеристика у спољашњим пољима представља онај део теоријске анализе чији резултати одмах имају непосредну примјену. Спољашња поља могу да егзистирају стално и независно од човјекове жеље и воље, али је још чешћи случај да се материјали стављају у различита, по потреби и вјештачки створена поља, у којима се њихове одређене или специфичне особине могу сасвим испољити. Типичан примјер за ово је стављање метала у спољашња електрична поља која хаотично кретање њихових слободних електрона усмјеравају, тј. претварају га у електричну струју. У процесу анализе утицаја спољашњих поља на материјалне средине појављује се низ битних феноменолошких карактеристика материјала као што су транспортни коефицијенти (коефицијент електричне и топлотне проводљивости, коефицијент дифузије итд.), диелектрична пермитивност, магнетна пермеабилност, електрична отпорност и многе друге [4–7]. Битни саставни део објашњења појаве и понашања поменутих феноменолошких карактеристика су ГФ, па је разумљиво да је њиховом проучавању посвећена посебна пажња.

Операторски комплекси који улазе у састав ГФ састављени су од оператора креације и анихилације

Синиша М. Вученовић – Универзитет у Бањој Луци, Природно-математички факултет, Младена Стојановића 2, 78000 Бања Лука, Република Српска – БиХ, (е-mail: sinisa.vucenovic@pmf.unibl.org)

Јован П. Шетрајчић – Академија наука и умјетности Републике Српске, Бана Лазаревића 1, 78000 Бања Лука, Република Српска – БиХ, (е-mail: jovan.setrajcic@gmail.com)

Стево К. Јаћимовски – Криминалистичко-полицијски универзитет, Цара Душана 196, 1080 Београд, Србија (е-mail: jacimovskis@gmail.com).

елементарних побуђења која настају у средини. Због тога, ГФ зависи од енергије елементарних побуђења средине, а преко ње од микрокарактеристика средине као што су електронска или нека друга стања атома или молекула, међумолекулске силе, локална поља елементарних ћелија – ако се ради о кристалној средини итд. Улазећи као таква у састав феноменолошких карактеристика средине, ГФ представља мост који повезује макроскопске (феноменолошке) карактеристике средине са њеним микрокарактеристикама [4–7]. Када се ова веза зна, може се приступити усавршавању материјала (мијењању његових карактеристика, нпр. путем допирања или синтезисања нових материјала, све до наноструктура) са циљем да им макроскопске карактеристике постану боље и ефективније у непосредној (практичној) примјени или да се објасне и сазнају механизми који доводе до измјена макроскопских особина узорака великих димензија [11–19].

Све што је наведено, представља разлог због кога се особине ГФ и начини њиховог израчунавања деценијама изучавају и усавршавају. Метод двовремених температурских ГФ, састоји се у израчунавању временски уређених статистичких средњих вриједности операторских производа примјеном Хајзенбергових једначина кретања. Оваквим поступком добија се бесконачан ланац међусобно повезаних једначина који одређују тражену ГФ [1–3]. Да би се добио аналитички израз за тражену ГФ, ланац једначина се мора пресећи на основу неких, мање-више оправданих, критеријума. Начин пресецања ланца једначина, критеријуми који се том приликом користе и резултати који се, зависно од начина пресецања, добијају – биће предмет даљег излагања. Опште установљени критеријуми за затварање система једначина који одређује ГФ (пресецање ланца једначина) данас не постоје, па је то онај дио теорије двовремених температурских ГФ који захтијева даља интензивна истраживања. Ово је важно посебно зато што је резултат употребе метода са овим ГФ апроксимативан (осим ако се искључе случајеви квадратних, тј. хармонијских хамилтонијана система). Ипак, и овако апроксимативан треба да адекватно репродукује особине испитиваног система. То значи да се овај проблем своди на што тачније затварање (пресецање) ланца једначина. Не може се ријешити бесконачни ланац једначина, а избор најрелевантнијих процеса пресецања и данас је више у домену интуиције, него неких општих и строгих правила.

Дакле, даље излагање ће се односити на метод квантних двовремених, температурских (K2BT) ГФ. Прије преласка на математички формализам треба рећи да је популарност овог метода у порасту, поред осталог и због његове самоусаглашености (self-consistence). То значи да се у оквирима метода налази све што је потребно за описивање система – и енергије елементарних побуђења и статистичке средње вриједности физичких карактеристика система, па нема потребе за „позајмицама“ из других области или из других метода [1,2,8–10]. Овакав прорачун, има низ предности од којих је, вероватно, најважнија –

боља могућност процјене грешке.

II. ОСНОВНЕ ОСОБИНЕ K2BT ГФ

Овдје ће бити приказане особине комутаторске ГФ која представља временски уређену статистичку средњу вриједност комутатора два операторска комплекса који дјелују у два различита тренутка времена [1–3,8–10]. У овој, комутаторској форми, ГФ се појављује приликом израчунавања средњих вриједности физичких карактеристика система, када на њега дјелује спољашње, временски зависно поље. Овакви рачуни су пертурбационог типа и у великој већини практичних примјера изводе се у апроксимацији која је линеарна по спољашњој пертурбацији. Ова линеарна апроксимација назива се линеарни одзив система на спољашњу пертурбацију. Треба нагласити да резултати овакве, линеарне апроксимације, врло вјерно репродукују већину феноменолошких карактеристика система и да се вишим апроксимацијама прибјегава у изузетно ријетким случајевима. Поред комутаторских ГФ, постоје и антикомутаторске ГФ (као средње вриједности два антикомутаторска комплекса) које су погодне за анализу фермионских система и каузалне ГФ (као средње вриједности производа два операторска комплекса). Резултати анализе комутаторских функција се врло једноставно преносе на антикомутаторске и каузалне функције, па није потребно да се ове посебно испитају.

Према томе, K2BT ГФ дефинише се на следећи начин [1,8–10]:

$$G(x, x', t, t') = \Theta(t - t') \text{Sp} \{ [A(x, t), B(x', t')] \hat{Q} \}, \quad (1)$$

где је $\Theta(t-t')$ Хевисајдова степ-функција, а $\hat{Q}$ статистички оператор каноничког ансамбла:

$$\hat{Q} = e^{(\hat{F} - \hat{H})/\theta}, \quad (2)$$

док су операторски комплекси $A(x, t)$ и $B(x', t')$ дати у Хајзенберговој слици:

$$\begin{aligned} A(x, t) &= e^{i\hat{H}t/\hbar} A(x) e^{-i\hat{H}t/\hbar}; \\ B(x', t') &= e^{i\hat{H}t'/\hbar} B(x') e^{-i\hat{H}t'/\hbar}. \end{aligned} \quad (3)$$

У изразу (2) са $\hat{F}$ је означена слободна енергија, а са $\hat{H}$ хамилтонијан система. Величина $\theta = k_B T$ карактерише размјену енергије између система и термостата. Просторне координате x и x' , у општем случају могу да буду компоненте радијус вектора у неком N -димензионом хиперпростору: $x = (x_1, x_2, \dots, x_N)$ и $x' = (x'_1, x'_2, \dots, x'_N)$.

Дефиниција (1) је уведена [8–10] руководећи се чињеницом да се она управо у том облику појављује у изразу за линеарни одзив система. Према тој дефиницији најопштијег типа, ГФ зависи од четири промјенљива аргумента: x, x', t, t' . Овакве ГФ појављују се у анализама средина које нису просторно хомогене и код операторских комплекса $\hat{A}$ и $\hat{B}$ који експлицитно зависе од времена.

Прорачун оваквих ГФ је веома компликован, а неки конкретни закључци се могу донети тек послјије нумеричке анализе. Због тога се у теорији ГФ прибјегава извјесној идеализацији реалне ситуације: сматра се да је средина просторно хомогена и неограничена и да су операторски комплекси $\hat{A}$ и $\hat{B}$ независни од времена. Тада ГФ зависи од две “здружене” промјенљиве $x - x'$ и $t - t'$. Уз све оградe о томе колико се реални системи могу сматрати просторно хомогеним и бесконачним (а експериментални подаци доносе суд о исправности), даље ће бити анализирани ГФ просторно хомогених и бесконачних средина, па се – умјесто општијег израза (1), користи:

$$G(x - x', t - t') = \Theta(t - t') \text{Sp} \{[A(x, t), B(x', t')] \hat{\rho}\}. \quad (4)$$

A. Увођење корелационих функција

У изразу (4) за К2ВТ ГФ, фигуришу статистичке вриједности операторских производа:

$$\begin{aligned} J_{AB}(x - x', t - t') &= \text{Sp} \{A(x, t), B(x', t') \hat{\rho}\}; \\ J_{BA}(x - x', t - t') &= \text{Sp} \{B(x', t'), A(x, t) \hat{\rho}\}. \end{aligned} \quad (5)$$

које се називају корелационе функције (КФ) [1–3]. Треба запазити да КФ, конструисане од оператора који дјелује у истој тачки простора и у истом тренутку времена, не зависе ни од просторних, ни од временских промјенљивих. На основу (5), израз (4) за ГФ прелази у:

$$\begin{aligned} G(x - x', t - t') &= \Theta(t - t') \\ [J_{AB}(x - x', t - t') - J_{BA}(x - x', t - t')], \end{aligned} \quad (6)$$

па се анализом КФ могу извести неки важни закључци који се односе и на ГФ. Шпур се, у изразу (4), узима по својственим функцијама хамилтонијана система $\hat{H}$, тј.

$$\hat{H}|k\rangle = E_k|k\rangle, \quad (7)$$

гдје су E_k енергије система у квантном стању $|k\rangle$. С обзиром на (7), важе релације:

$$\begin{aligned} e^{i\hat{H}t/\hbar}|k\rangle &= e^{iE_k t/\hbar}|k\rangle; \quad |k\rangle e^{i\hat{H}t/\hbar} = \langle k| e^{iE_k t/\hbar}, \\ e^{-i\hat{H}t/\hbar}|k\rangle &= e^{-iE_k t/\hbar}|k\rangle; \quad |k\rangle e^{-i\hat{H}t/\hbar} = \langle k| e^{-iE_k t/\hbar}, \end{aligned} \quad (8)$$

које ће се користити приликом конкретизације израза (5) за КФ $J_{BA}(x - x', t - t')$. Ако се искористи пројекциони оператор $\hat{P} \equiv \sum_l |l\rangle\langle l|$, израз за КФ $J_{BA}(x - x', t - t')$ се може трансформисати:

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

што се послјије смјене $t - t' = \tau$ своди на:

$$\begin{aligned} J_{BA}(x - x', \tau) &= \\ e^{F/\theta} \sum_{k,l} \langle k| B(x') |l\rangle \langle l| A(x) |k\rangle e^{-E_k/\theta} e^{-i(E_k - E_l)\tau/\hbar}. \end{aligned} \quad (9)$$

Послјије множења са $e^{i\omega\tau}$ и интеграције по $\tau \in (-\infty, +\infty)$, (9) постаје:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau e^{i\omega\tau} J_{BA}(x - x', \tau) &= \\ = e^{F/\theta} \sum_{k,l} \langle k| B(x') |l\rangle \langle l| A(x) |k\rangle e^{-E_k/\theta} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau e^{-i[\omega - (E_k - E_l)/\hbar]\tau} \end{aligned} \quad (10)$$

Фуријеов лик КФ $J_{BA}(x - x', \tau)$, у односу на трансформацију вријеме–фреквенција, дефинише се као:

$$J_{BA}(x - x', \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau e^{i\omega\tau} J_{BA}(x - x', \tau), \quad (11)$$

при чему је инверзна трансформација:

$$J_{BA}(x - x', \tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-i\omega\tau} J_{BA}(x - x', \omega). \quad (12)$$

Ако се, поред (11), узме у обзир да је:

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

гдје су: $\omega_{kl} = E_{kl}/\hbar$, $E_{kl} = E_k - E_l$ и $E = \hbar\omega$, релација (10) ће се свести на:

$$\begin{aligned} J_{BA}(x - x', \omega) &= \\ e^{F/\theta} \sum_{k,l} \langle k| B(x') |l\rangle \langle l| A(x) |k\rangle e^{-F/\theta} \delta(\omega - \omega_{kl}) &= \\ = \hbar e^{\frac{F}{\theta}} \sum_{k,l} \langle k| B(x') |l\rangle \langle l| A(x) |k\rangle e^{-E_k/\theta} \delta(E - E_{kl}). \end{aligned} \quad (13)$$

Диракова делта функција је сингуларна функција [1,2], па се на основу резултата (13) може закључити да Фуријеов лик КФ $J_{BA}(x - x', \omega)$ има сингуларитет за $\hbar\omega \equiv E$. Због овога, величина E у изразу (13) мора се третирати као комплексна.

Пошто $E_k - E_l$ представља промјену енергије система при преласку из квантног стања $|k\rangle$ у $|l\rangle$, ова разлика се може третирати као енергија елементарног побуђења система при преласку из једног стања у друго. С друге стране, емпиријско искуство показује да се настала побуђења система током времена гасе, тј. да елементарна побуђења имају коначно вријеме живота. Разлози за гашење елементарних побуђења су веома различити, а најчешћи су: међусобна интеракција побуђења, затим интеракција са другим побуђењима (најчешће фононима) и ефекти трења са атомима који сачињавају систем. Из ових разлога и величина $E_k - E_l$ може да има имагинарну поправку, која је обично далеко мања од реалног дијела.

Због ових напомена, закључак који слиједи из (13) се може формулисати исказом: сингуларитети КФ $J_{BA}(x - x', \omega) \equiv J_{BA}(x - x', E/\hbar)$ (а уједно и ГФ) у комплексној E -равни одређују енергије и времена живота елементарних побуђења система. При томе, реални дио сингуларитета дефинише енергију елементарних побуђења, а имагинарни дио одређује вријеме живота и то тако што се константа $\hbar$ дијели са интензитетом имагинарног дела.

КФ $J_{AB}(x - x', t - t')$ може се трансформисати на сличан начин као и функција J_{BA} . Да би се лакше одредила веза између J_{AB} и J_{BA} , у изразу (5) за J_{AB} прво се изврше две цикличне пермутације оператора, па се тек онда израчунава шпур. Значи:

$$\begin{aligned} J_{AB}(x - x', t - t') &= \text{Sp} \{A(x, t) B(x', t') \hat{\rho}\} = \\ &= \text{Sp} \{\hat{\rho} A(x, t) B(x', t')\} = \\ &= e^{\frac{F}{\theta}} \sum_k \langle k | B(x', t') e^{-\frac{\hat{H}}{\theta}} A(x, t) | k \rangle = \\ &= e^{\frac{F}{\theta}} \sum_{k,l} \langle k | B(x', t') e^{-\frac{\hat{H}}{\theta}} | l \rangle \langle l | A(x, t) | k \rangle = \\ &= e^{F/\theta} \sum_{k,l} \langle k | e^{i\hat{H}t'/\hbar} B(x') e^{-i\hat{H}t'/\hbar} e^{-\hat{H}/\theta} | l \rangle \langle l | e^{i\hat{H}t'/\hbar} A(x) e^{-i\hat{H}t'/\hbar} | k \rangle \\ &= e^{F/\theta} \sum_{k,l} \langle k | B(x') | l \rangle \langle l | A(x) | k \rangle e^{-\frac{E_k}{\theta}} e^{-i\omega_{kl}(t-t')} e^{\frac{E_{kl}}{\theta}}, \end{aligned}$$

што замјеном: $t - t' = \tau$, постаје:

$$J_{AB}(x - x', \tau) = e^{\frac{F}{\theta}} \sum_{k,l} \langle k | B(x') | l \rangle \langle l | A(x) | k \rangle e^{-\frac{E_k}{\theta}} e^{-i\omega_{kl}\tau} e^{\frac{E_{kl}}{\theta}}. \quad (14)$$

Послије Фуријеових трансформација вријеме – фреквенција, (14) се своди на:

$$\begin{aligned} J_{AB}(x - x', \omega) &= e^{\frac{F}{\theta}} \sum_{k,l} \langle k | B(x') | l \rangle \langle l | A(x) | k \rangle \\ &= e^{\frac{E_k}{\theta}} \delta(\omega - \omega_{kl}) e^{\frac{E_{kl}}{\theta}} \\ &= e^{\frac{F}{\theta}} \sum_{k,l} \langle k | B(x') | l \rangle \langle l | A(x) | k \rangle e^{-\frac{E_k}{\theta}} \delta(E - E_{kl}). \end{aligned} \quad (15)$$

Фурије лик КФ КФ $J_{AB}(x - x', \tau)$, дефинисан је са:

$$J_{AB}(x - x', \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau e^{i\omega\tau} J_{AB}(x - x', \tau), \quad (16)$$

а инверзна трансформација гласи:

$$J_{AB}(x - x', \tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-i\omega\tau} J_{AB}(x - x', \omega). \quad (17)$$

Поређењем израза (13) и (16) добија се веза између ових КФ:

$$J_{AB}(x - x', \omega) = e^{\frac{E}{\theta}} J_{BA}(x - x', \omega); \quad E = \hbar\omega. \quad (18)$$

Одавде је лако констатовати да ове две КФ имају исте сингуларитете у комплексној Е-равни.

Б. Веза Грине и корелационих функција

Веза између ових функција дата је у самој дефиницији ГФ (6). Овде ће бити испитано какав облик везе има овај дефинициони израз послје Фуријеових трансформација вријеме – фреквенција. Послије замјена $t - t' = \tau$ (6), добија се:

$$G(x - x', \tau) = \Theta(\tau) [J_{AB}(x - x', \tau) - J_{BA}(x - x', \tau)]. \quad (19)$$

Хевисајдова степ-функција представља интеграл Диракове делта-функције, па се може писати:

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

Ако се, осим овога, изврше Фуријеове трансформације [2] ГФ и КФ:

$$\begin{aligned} G(x - x', \tau) &= \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' e^{-i\omega'\tau} G(x - x', \omega'); \\ J_{AB}(x - x', \tau) &= \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' e^{-i\omega'\tau} J_{AB}(x - x', \omega'), \end{aligned}$$

па се све то замјени у (19), добија се:

$$\begin{aligned} \lim_{\delta \rightarrow +0} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' e^{-i\omega'\tau} G(x - x', \omega' \pm i\delta) &= \\ &= \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' d\omega'' e^{-i(\omega' + \omega'')\tau} \frac{\left(\frac{\omega'}{\theta} - 1 \right) J_{BA}(x - x', \omega')}{\omega'' \pm i\delta}. \end{aligned} \quad (20)$$

Завршни став у (20) добијен је на основу (18). Послије множења (20) $e^{i\omega\tau}$ и интеграције у бесконачним границама по τ , слиједи резултат:

$$\begin{aligned} \lim_{\delta \rightarrow +0} G(x - x', \omega \pm i\delta) &= \\ &= \frac{i}{2\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \frac{(e^{\hbar\omega'/\theta} - 1) J_{BA}(x - x', \omega')}{\omega' - \omega \mp i\delta}. \end{aligned} \quad (21)$$

Како је: $\lim_{\delta \rightarrow +0} \frac{1}{\omega' - \omega \mp i\delta} = P \frac{1}{\omega' - \omega} \pm i\pi\delta(\omega' - \omega)$, његовом замјеном у (21), следи:

$$\begin{aligned} \lim_{\delta \rightarrow +0} G(x - x', \omega' \pm i\delta) &= \frac{P}{2\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \frac{(e^{\hbar\omega'/\theta} - 1) J_{BA}(x - x', \omega')}{\omega' - \omega} \pm \\ &\pm \frac{e^{\hbar\omega'/\theta} - 1}{2} J_{BA}(x - x', \omega'). \end{aligned} \quad (22)$$

Послије одузимања $G_- - G_+$, добија се тражена веза између Фуријеових ликова КФ и ГФ:

$$J_{BA}(x - x', \omega) = \frac{G(x - x', \omega + i\delta) - G(x - x', \omega - i\delta)}{e^{\frac{\hbar\omega}{\theta}} - 1}. \quad (23)$$

Ако се (23) замјени у (17) и врати смјена $\tau = t - t'$, долази се до формуле која је фундаментална за одређивање статистичких средњих вриједности производа два операторска комплекса:

$$J_{BA}(x - x', t - t') \equiv \langle B(x', t') A(x, t) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-i\omega(t-t')} \frac{G(x - x', \omega + i\delta) - G(x - x', \omega - i\delta)}{e^{\hbar\omega/\theta} - 1}. \quad (24)$$

У овом изразу употребљен је „економичнији“ начин записивања статистичких средњих вриједности – умјесто симбола $\text{Sp} \{(\dots) \hat{\rho}\}$ употребљен је симбол $\langle (\dots) \rangle$. У даљем тексту углавном ће бити коришћен овакав симболички запис.

Преко ГФ се може изразити и КФ J_{AB} . За то је довољно да се у (20) искористи релација (18). Процедура рачунања је

потпуно иста, па ће бити наведени само финални резултати:

$$J_{AB}(x - x', \omega) = \frac{G(x - x', \omega + i\delta) - G(x - x', \omega - i\delta)}{1 - e^{\hbar\omega/\theta}}, \quad (25)$$

односно, за инверзну форму:

$$J_{AB}(x - x', t - t') \equiv \langle A(x', t') B(x, t) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-i\omega(t-t')} \frac{G(x - x', \omega + i\delta) - G(x - x', \omega - i\delta)}{1 - e^{\hbar\omega/\theta}}. \quad (26)$$

Резиме анализе извршене у овом дијелу могао би се формулисати на следећи начин. Познавање комутаторске двовременске, температурске ГФ омогућава да се нађу изрази за статистичке средње вриједности производа операторских комплекса од којих је конструисана. Ове средње вриједности су КФ и улазе у дефинициони састав многих физичких величина.

B. Систем једначина за ГФ

Ради веће прегледности ланца једначина за ГФ, погодно је (1) записати у овим ознакама:

$$\langle\langle A(x, t) | B(x', t') \rangle\rangle = \Theta(t - t') \langle[A(x, t), B(x', t')]\rangle, \quad (27)$$

гдје $\langle\langle \quad | \quad \rangle\rangle$ означава ГФ, док је $\langle(\dots)\rangle$, као што је већ напоменуто, замјена за шпур одговарајуће величине [1–3, 8–10]. Од две угласте заграде у изразу за ГФ – једна означава статистичко усредњавање, а друга – у комбинацији са вертикалном цртом, „опомиње“ да је производ операторских комплекса уређен по опадајућим временима.

Ако се израз (27) диференцира по времену, добија се:

$$\frac{d}{dt} \langle\langle A(x, t) | B(x', t') \rangle\rangle = \delta(t - t') \langle[A(x, t), B(x', t')]\rangle + \Theta(t - t') \left\langle \left[\frac{d}{dt} A(x, t), B(x', t') \right] \right\rangle. \quad (28)$$

У првом члану на десној страни овог изрази, оба операторска комплекса дјелују у истом тренутку времена, што слиједи из дефиниционих особина δ -функције: $\delta(ax) = \frac{\delta(x)}{|a|}$, $a = \text{const}$.

На основу Хајзенбергових једначина кретања [4–7] следи:

$$\frac{d}{dt} A(x, t) = \frac{1}{i\hbar} [A(x, t), H(t)], \quad (29)$$

па једначина (28) постаје:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle\langle A(x, t) | B(x', t') \rangle\rangle = i\hbar \delta(t - t') \langle[A(x, t), B(x', t')]\rangle + \Theta(t - t') \langle[[A(x, t), H(t)], B(x', t')]\rangle. \quad (30)$$

С обзиром на (27), очигледно је да други члан на десној страни овог изрази представља неку нову ГФ, која се назива виша ГФ. У пракси, виша ГФ у себи садржи

сложеније операторске комплексе него полазна ГФ од које настаје ланац једначина. Ако се израз за вишу ГФ:

$$\begin{aligned} &\langle\langle [A(x, t), H(t)] | B(x', t') \rangle\rangle \\ &= \Theta(t - t') \langle[[A(x, t), H(t)], B(x', t')]\rangle, \end{aligned}$$

диференцира по времену и понови описана процедура, долази се до једначине:

$$\begin{aligned} &i\hbar \frac{d}{dt} \langle\langle [A(x, t), H(t)] | B(x', t') \rangle\rangle \\ &= i\hbar \delta(t - t') \langle[[A(x, t), H(t)], B(x', t')]\rangle \\ &+ \Theta(t - t') \langle[[[A(x, t), H(t)], H(t)], B(x', t')]\rangle, \end{aligned} \quad (31)$$

у којој је виша ГФ изражена преко следеће – још више ГФ:

$$\begin{aligned} &\langle\langle [[A(x, t), H(t)], H(t)] | B(x', t') \rangle\rangle \\ &= \Theta(t - t') \langle[[[A(x, t), H(t)], H(t)], B(x', t')]\rangle, \end{aligned} \quad (32)$$

а ова се, истим поступком – изражава помоћу још више, ... На овај начин настаје бесконачни ланац једначина који одређује полазну ГФ: $\langle\langle A(x, t) | B(x', t') \rangle\rangle$. Зависно од облика операторских комплекса, понекад је погодније да се ланац једначина формира узастопним диференцирањем по времену t' . Такође, понекад је упутно да се, приликом формирања ланца једначина, комбинују диференцирања по t и t' . Без обзира на начин формирања, ланац једначина се затвара или, сам по себи – пресијеца, само у случају када је хамилтонијан система представљен квадратном операторском формом [1, 2, 8]. У свим осталим случајевима, а таквих је далеко више, хамилтонијан садржи, поред квадратне и операторске форме вишег реда. Тада ланац једначина остаје бесконачан и полазна ГФ може да се одреди само приближно и то тако што се ланац, на основу неке довољно оправдане претпоставке, на неком мјесту – пресијече. Формално гледано, пресијецање ланца се састоји у изражавању виших ГФ преко нижих. Правила за пресијецање ланца не постоје, мада се најчешће експлоатише идеја малог параметра, ако овај постоји. Приликом анализе система елементарних побуђења, обично се као мали параметар користи концентрација елементарних побуђења, јер су, срећом, више ГФ сразмјерне вишим степенима концентрације.

Г. Антикомутаторске и каузалне ГФ

На крају овог излагања треба се осврнути на раније поменуте антикомутаторске и каузалне ГФ. Тако, антикомутаторске ГФ се дефинишу као:

$$\begin{aligned} G_A(x - x'; t - t') &= \Theta(t - t') \text{Sp} \{ \{A(x, t), B(x', t')\} \hat{Q} \}; \\ \{A(x, t), B(x', t')\} &\equiv A(x, t) B(x', t') + B(x', t') A(x, t), \end{aligned} \quad (33)$$

док је дефиниција каузалне ГФ:

$$G_C(x - x'; t - t') = \Theta(t - t') \text{Sp} \{ A(x, t) B(x', t') \hat{Q} \}. \quad (34)$$

На основу датих дефиниција, јасно је да се ланац једначина за функције G_A и G_C формира на исти начин као и за комутаторску функцију G . Због овога, може се очекивати

да, при истом степену тачности рачуна, све три функције дају исти резултат за енергију елементарних побуђења. Тип ГФ бира се према операторима од којих је конструисана. За Бозе-операторе, прорачун средњих вриједности бржи је са комутаторском функцијом, за Ферми-операторе – са антикомутаторском. У сваком случају, избор ГФ је само ствар рачунског komodитета и никако не може утицати на коначне резултате.

III. ПРИМЈЕРИ ПРИМЈЕНЕ МЕТОДА ГФ

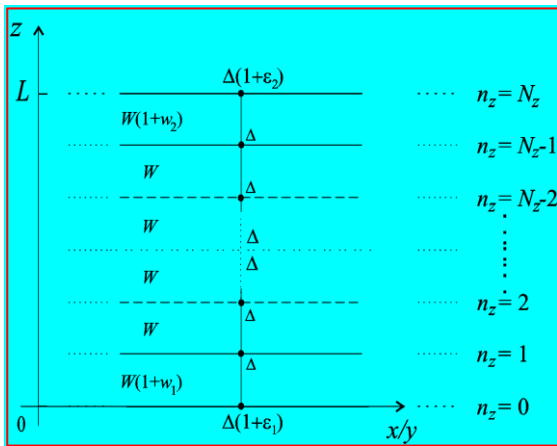
У овом дијелу биће приказани карактеристични примјери примјене приказаног метода ГФ у теорији кондензованог стања материје у наноструктурама, а за истраживање специфичних својстава електронског подсистема и на анализу оптичких својстава одговарајућих ултратанких кристала.

Енергетски спектри и просторна дистрибуција стања елементарних наелектрисања, те њихов удио у термодинамици неограничених структура истражени су још релативно давно захваљујући аналогiji континуума и неограничености кристалне периодичности [1–7]. Примјењујући одговарајући приступ овдје ћемо одредити исте физичке карактеристике овог подсистема, али у кристалима са просторно ограниченом структуром, овдје у најједноставнијем структурном моделу – у танким филмовима. Нарушење транслационе симетрије, условљено је присуством граница, а то доводи до појаве нових и неочекиваних својстава, нпр. код високотемпературских суперпроводних керамика [20], затим код оптичких, диелектричних и др. система [21,22].

A. Електронски подсистем код ултратанких кристалних филмова

Носиоци наелектрисања (електрони, шупљине, јони, овдје симболички: електрони), заједно са таласањем кристалне решетке – фононима, имају одлучујућу улогу у транспортним и термодинамичким механизмима.

Овдје ће бити разматрана кристална филм-структура са примитивном кубном решетком, дакле врло танки филм начињен на супстрату неким техничко-технолошким поступком (напаравањем), али без присуства унутрашњих дефеката, примјеса и сл.



Сл. 1. Пресјек модела кристалног филма у X(Y)OZ равни.

На слици 1 дат је пресјек модела ове кристалне структуре. Димензије филма су такве да је он у XY равнима практично бесконачан, а у z правцу има коначну дебљину $L = (N_z + 1) a$. То значи да овај филм посједује две бесконачне граничне површи паралелне XY равнима и то за: $z = 0$ и $z = L$.

Због измјењених услова на границама филма, мијењају се енергије електрона Δ на свим чворовима граничних површи, при чему параметри ϵ_1 и ϵ_2 могу бити > 0 и/или < 0 . Исто тако, мијењају се константе електронског трансфера W између граничних и њима сусједних равни филма (у граничним слојевима), а површински параметри w_1, w_2 могу бити > 0 и/или < 0 .

Према томе, електронски хамилтонијан ултратанких кристалних филмова формиран од класичног – балковског хамилтонијана [1–7], у апроксимацији најближих сусједа, може се написати у облику:

$$H = H_z + H_p, \quad (35)$$

$$\begin{aligned} H_z = & \sum_{m_x m_y} \sum_{m_z=2}^{N_z-2} a_{m_x m_y m_z}^+ \left[\Delta a_{m_x m_y m_z} - \right. \\ & - W \left(a_{m_x+1, m_y m_z} + a_{m_x-1, m_y m_z} + a_{m_x m_y+1, m_z} + \right. \\ & \left. \left. + a_{m_x m_y-1, m_z} + a_{m_x m_y m_z+1} + a_{m_x m_y m_z-1} \right) \right]; \\ H_p = & \sum_{m_x m_y} \left\{ a_{m_x m_y 0}^+ \left[(1 + \epsilon_1) \Delta a_{m_x m_y 0} - W(1 + \right. \right. \\ & \left. \left. w_1) a_{m_x m_y 1} \right] + \right. \\ & + a_{m_x m_y 1}^+ \left[\Delta a_{m_x m_y 1} - W(1 + w_1) a_{m_x m_y 0} \right] + \\ & + a_{m_x m_y N_z-1}^+ \left[\Delta a_{m_x m_y N_z-1} - W(1 + w_2) a_{m_x m_y N_z} \right] + \\ & + a_{m_x m_y N_z}^+ \left[(1 + \epsilon_2) \Delta a_{m_x m_y N_z} - W(1 + w_2) a_{m_x m_y N_z-1} \right] - \\ & - W a_{m_x m_y 0}^+ \left(a_{m_x+1, m_y 0} + a_{m_x-1, m_y 0} + a_{m_x m_y+1, 0} \right. \\ & \left. + a_{m_x m_y-1, 0} \right) - \\ & - W a_{m_x m_y 1}^+ \left(a_{m_x+1, m_y 1} + a_{m_x-1, m_y 1} + a_{m_x m_y+1, 1} \right. \\ & \left. + a_{m_x m_y-1, 1} \right) - \\ & - W a_{m_x m_y N_z-1}^+ \left(a_{m_x+1, m_y N_z-1} + a_{m_x-1, m_y N_z-1} + \right. \\ & \left. + a_{m_x m_y+1, N_z-1} + a_{m_x m_y-1, N_z-1} \right) - \\ & \left. - W a_{m_x m_y N_z}^+ \left(a_{m_x+1, m_y N_z} + a_{m_x-1, m_y N_z} + \right. \right. \\ & \left. \left. + a_{m_x m_y+1, N_z} + a_{m_x m_y-1, N_z} \right) \right\}, \end{aligned}$$

при чему су граничне површи филма узете нормално на z-правац, индекс XY равни узима вриједности $n_z = 0, 1, 2, \dots, N_z$, гдје је $N_z \in [2, 10]$ код ултратанких филмова. Индекси n_x и n_y , који одређују положај атома у сваком слоју, могу имати произвољне цјелобројне вриједности (практично, од $-\infty$, до $+\infty$). Помоћу тако дефинисаног хамилтонијана, најприје ћемо израчунати једночестичне антикомутаторске Грине функције (ГФ) [2,8–10]:

$$G_{n_x n_y n_z; m_x m_y m_z}(t) = \Theta(t) \left\{ a_{n_x n_y n_z}(t), a_{m_x m_y m_z}^+(0) \right\}, \quad (36)$$

које одређују равнотежна својства електрона у танким кристалним филмовима. Потребно је прво формирати

њихове једначине кретања диференцирањем претходног израза по времену:

$$i\hbar \frac{d}{dt} G_{n_x n_y n_z; m_x m_y m_z}(t) = i\hbar \delta(t) \delta_{n_x n_y n_z; m_x m_y m_z} + \Theta(t) \langle \{ [a_{n_x n_y n_z}(t), H], a_{m_x m_y m_z}^+(0) \} \rangle \quad (37)$$

и израчунати одговарајуће комутаторе, те извршити временске и дјелимичне (само дуж X и Y праваца) просторне Фурије-трансформације [2], након чега се једначина кретања (37) мора расписати за свако $n_z = 0, 1, 2, \dots, N_z - 2, N_z - 1, N_z$ посебно, па прелази у систем алгебарско-диференцијалних једначина за ГФ:

$$\begin{aligned} (\varrho - \frac{\Delta}{W} \varepsilon_1) G_0 + (1 + w_1) G_1 &= K_0 \\ (1 + w_1) G_0 + \varrho G_1 + G_2 &= K_1 \\ G_1 + \varrho G_2 + G_3 &= K_2 \\ \vdots &\vdots \\ G_{n_z-1} + \varrho G_{n_z} + G_{n_z+1} &= K_{n_z} \\ \vdots &\vdots \\ G_{N_z-3} + \varrho G_{N_z-2} + G_{N_z-1} &= K_{N_z-2} \\ G_{N_z-2} + \varrho G_{N_z-1} + (1 + w_2) G_{N_z} &= K_{N_z-1} \\ (1 + w_2) G_{N_z-1} + (\varrho - \frac{\Delta}{W} \varepsilon_2) G_{N_z} &= K_{N_z}, \end{aligned} \quad (38)$$

гдје су уведене ознаке:

$$\varrho = \hbar \frac{\omega}{W} - \frac{\Delta}{W} + 2(\cos ak_x + \cos ak_y); \quad (39)$$

$$G_{n_z; m_z}(k_x, k_y; \omega) \equiv G_{n_z}; \quad K_{n_z} = \frac{i\hbar}{2\pi W} \delta_{n_z, m_z}$$

(индекс m_z је „паразитски“, па је овде избачен).

Овај систем једначина садржи $N_z + 1$ непознатих ГФ: $G_0, G_1, G_2, \dots, G_{N_z}$, које се могу изразити као: $G_{n_z} = \frac{D_{n_z}}{D_{N_z+1}}$,

гдје је D_{n_z} замјенска, а D_{N_z+1} – детерминанта система.

Основни задатак овдје је одређивање електронских енергија, што значи да су нам потребни полови ГФ [2,8–10], који се добијају када исте теже бесконачности, што значи да мора бити: $D_{N_z+1} \equiv 0$:

$$\begin{aligned} D_{N_z+1}(\varrho) &= \begin{vmatrix} \varrho - \frac{\Delta}{W} \varepsilon_1 & 1 + w_1 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 1 + w_1 & \varrho & 1 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \varrho & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \varrho & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & \varrho & 1 + w_2 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 + w_2 & \varrho - \frac{\Delta}{W} \varepsilon_2 \end{vmatrix}_{N_z+1} \\ &= \left(\varrho - \frac{\Delta}{W} \varepsilon_1 \right) \left(\varrho - \frac{\Delta}{W} \varepsilon_2 \right) P_{N_z-1} - \left[(1 + w_1)^2 \left(\varrho - \frac{\Delta}{W} \varepsilon_2 \right) + \right. \\ &\quad \left. + (1 + w_2)^2 \left(\varrho - \frac{\Delta}{W} \varepsilon_1 \right) \right] P_{N_z-2} + \\ &\quad (1 + w_1)^2 (1 + w_2)^2 P_{N_z-3} \equiv 0, \end{aligned} \quad (40)$$

гдје је P_{N_z} – полином Чебишева II врсте [23].

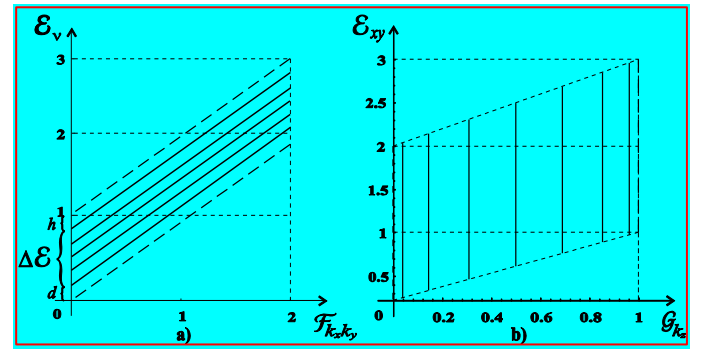
Услов (40), у општем случају, може да се ријеши нумерички за задате параметре $\varepsilon_{1/2}, w_{1/2}$ и N_z [1,2,8,9], али и аналитички у три карактеристична случаја, при чему су увијек $w_1 = w_2 = 0$, док параметри ε могу узимати вриједности: $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 0$; $\varepsilon_1 = 0, \varepsilon_2 = -\frac{W}{\Delta}$; $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = -\frac{W}{\Delta}$. Први и други услов познати су као Дирихлеови и Нојманови гранични услови [24]. Замјеном ових релација у (40) и узимајући: $E_{\vec{k}}(v) = \hbar \omega_v$ и $\Delta = 6W$, слиједи:

$$E_{\vec{k}}(v) \equiv \frac{E_{\vec{k}}(v)}{4W} = F_{k_x k_y} + G_{k_z}(v); \quad (41)$$

$$F_{k_x k_y} = \sin^2 \frac{ak_x}{2} + \sin^2 \frac{ak_y}{2}; \quad G_{k_z}(v) = \sin^2 \frac{ak_z(v)}{2}$$

Израз (41) представља закон дисперзије слабо везаних електрона у филму (графички је приказан на слици 2) и има исту форму као израз за идеалне неограничене структуре, са разликом што је тамо k_z практично континуално променљиво (у интервалу $[0, \pi/a]$)

$$k_z(v) = \frac{\pi - \zeta \mu}{a} = \frac{\pi}{a} \frac{v}{N_z + 2}; \quad v = 1, 2, 3, \dots, N_z + 1. \quad (42)$$



Сл. 2. Закон дисперзије електрона у нано-филму

Дакле, на слици 2 приказан је закон дисперзије електрона у четворослојном филму: (а) даје зависност од $F_{k_x k_y}$ и G_{k_z} као параметром, а (б) обрнуто. Између испрекиданих линија представљена је зона континуалних дозвољених енергија у балк структурама, док су пуним линијама означене дискретне вриједности електронских енергија у филму. Уочљиво је да електронски спектар у танком филму посједује два енергетска процјеп – доњи d и горњи h :

$$d \equiv E_f^{\min} - E_b^{\min} = \frac{1}{4} \left(\frac{\pi}{N_z + 2} \right)^2 = E_b^{\max} - E_f^{\max} \equiv h \quad (43)$$

(индекс f означава филм, а b балк структуру). Види се да величине процјеп брзо опадају са дебелином филма. То значи да је њихова практична егзистенција везана само за ултратанке (нано) структуре.

Појава овог – квантно-димензионог ефекта није екстремна новина [24–26], једнако се појављује и код фононског подсистема [27,28], али је посебно физички значајан доњи енергетски процјеп који би могао да се тумачи као енергија активације $G = 4Wd = k_B T_{ac}$, где је

T_{ac} њему придружена активациона температура. Тако, за настанак елементарних побуђења у систему потребно је уложити енергију већу од енергије активације. За карактеристичне вриједности параметара Cu-O керамичких високотемпера-турских суперпроводника и задате вриједности феномено-лошког параметра $W \sim 1$ eV (за филм са десетак слојева), може се процијенити: $T_{ac}^{e/f} = k_B^{-1} G_{e/f} \approx 30$ K. Све до ових температура фонони су пригушени, а носиоци наелектрисања кроз филм (у XY равнинама) могу слободно – безотпорно да се простиру (то је стање идеалне електричне проводности). Замрзавање електронског подсистема може се тумачити као да се у филм-структурама, за величину доњег енергетског процјепца, подиже енергија основног стања. То значи да само електрони са енергијама већим од ове минималне могу да учествују у транспортним (физички најинтересантним) процесима. Температура танког филма изнад које су присутни и фонони и слободни електрони (који тек тада могу да ступе у међусобну интеракцију и формирају Куперове парове, чиме је омогућен суперпроводни трансфер наелектрисања [29]) може се процијенити као суперпозиција електронске и фононске активационе температуре: $T_{ac} = T_{ac}^e + T_{ac}^f \approx 60$ K. Дакле, да би се у филму остварили услови какви су присутни у класичним суперпроводницима, а то су електрони у фононском пољу [29], потребно је „подићи“ температуру система на око 60 K. Све до те температуре нема електричног отпора у систему и постоје услови за идеално електрично провођење. Тек изнад ове температуре електрони могу да се везују у Куперове парове и као такви учествују у суперпровођењу. Ако прихватимо BCS прилаз [29–31], онда би критична температура суперпроводног прелаза ултратанких филмова могла да се процијени на око:

$$T_C = T_{ac}(+)T_{BCS} \leq 100 \text{ K},$$

што је у сагласности са експерименталним подацима [32].

Са познатим законом дисперзије (41) могу се извршити и друге анализе, нпр. термодинамичке и транспортне. Унутрашња енергија електронског подсистема дефинише се [3–7] преко:

$$U = \sum_{\vec{k}} E(\vec{k}) \left[e^{\frac{E(\vec{k}) - \mu}{\theta}} + 1 \right]^{-1}, \quad (44)$$

који са енергетским спектром (41) и прелази у:

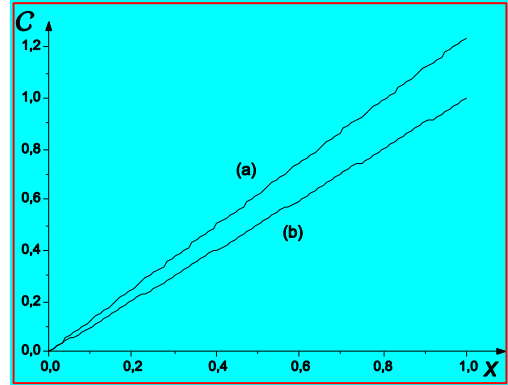
$$U_F = \frac{N_F}{8\pi W} \left\{ \frac{\pi^2}{3} \theta^2 + \mu_F^2 - G^2 [1 - e^{(G - \mu_F)/\theta}] \right\}, \quad (45)$$

гдје су: $G = 4gW$, $\theta = k_B T$ – енергетска температура, $\mu_F = 6\pi W$ – хемијски потенцијал филма и $N_f = N_x N_y (N_z + 1)$ – број електрона у елементарној ћелији филма. На основу опште дефиниције [3–7]: $C = \frac{k_B}{N} \frac{\partial U}{\partial \theta}$, израчунавамо електронски удио у специфичној топлоти филма и упоређујемо га са специфичном топлотом коресподентне балк-структуре:

$$C_F = x + \frac{2}{3\pi^4} \frac{1}{x^3} g^2 \exp \left[-\frac{1}{x} \left(1 - \frac{2}{3\pi} g \right) \right];$$

$$C_B \equiv \frac{C_B}{C_0} = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi}} x \approx 1.24 x. \quad (46)$$

Овдје је $x = \frac{\theta}{\mu_F}$ – редукована температура, а на слици 3 је дат графички приказ.



Сл. 3. Нискотемпературско понашање специфичне топлоте балк (а) и филм (b) структуре

У [10] је показано да је специфична топлота фононског подсистема у ултратанким филмовима, такође нижа него у балку, у области релевантних (ниских) температура. С тим у вези, за очекивати је да ће нагли пораст топлотног капацитета филма, поводом прелазног стања у суперпроводно стање, бити много израженији него код балк структуре, а то уједно значи и много јаче електронско-фононско спрежање у Куперове парове [29–32].

Б. Екситонски подсистем код ултратанких кристалних филмова

За оптичке особине супстанција одговорне су хибридне интеракције фотона, са носиоцима наелектрисања, а то су екситони [33–35]. Оптички активне супстанције, као што су нпр. молекулски кристали типа антрацена, потпуни су апсорбери блиског инфрацрвеног дијела спектра електромагнетних таласа. Међутим, када се направе у облику ултратанких филмова, они показују и транспаренцију, али врло дискретну, које у појединим случајевима може бити монохроматска [11,16–19].

Теоријска истраживања екситонског одзива ултратанког филма на спољашње електромагнетно побуђење спроведена су полазећи од стандардног израза за ефективни екситонски хамилтонијан [11,36,37] у хармониској (Бозе) апроксимацији [33], и апроксимацији најближих сусједа (јер се орбитале преклапају само за сусједне молекуле):

$$H = \sum_{\vec{n}} \Delta_{\vec{n}} B_{\vec{n}}^+ B_{\vec{n}} + \sum_{\vec{n}, \vec{\lambda}} X_{\vec{n}\vec{\lambda}} B_{\vec{n}}^+ B_{\vec{n}+\vec{\lambda}}, \quad (47)$$

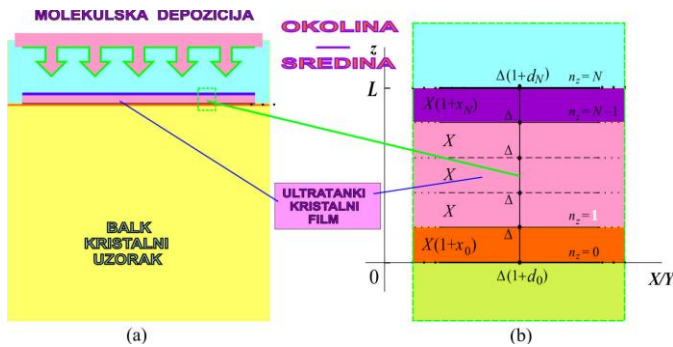
гдје $B_{\vec{n}}^+$ и $B_{\vec{n}}$ су креациони и аниhilациони Бозе-оператори екситона на чвору $\vec{n}$ кристалне решетке, $\Delta_{\vec{n}}$ је

енергија изолованог екситона на том мјесту, док су $X_{\vec{n}\vec{\lambda}} \gg Y_{\vec{n}\vec{\lambda}}$ матрични елементи енергије екситонског трансфера од чвора $\vec{n}$ до најближег сусједног чвора који је помјерен за $\vec{\lambda}$.

Пошто је већина добро контролисаних ултратанких кристалних филмова направљена допирањем масивних узорака [38,39], нанофилм се формира унутар неке матрице (балк структуре). У овом случају, гранични параметри филма не могу бити независни или различити један од другог. Због тога имамо модел симетричног нанофилма (слика 4) чији се параметри мијењају у следећим границама:

$$\begin{aligned}\Delta_{\vec{n}} &\equiv \Delta \left[1 + d \left(\delta_{n_z,0} + \delta_{n_z,N} \right) \right]; \\ X_{\vec{n},\vec{n}+\vec{\lambda}} &\equiv X \left[1 + x \left(\delta_{n_z,0} + \delta_{n_z,N-1} \right) \right]; \\ X_{\vec{n},\vec{n}-\vec{\lambda}} &\equiv X \left[1 + x \left(\delta_{n_z,1} + \delta_{n_z,N} \right) \right]\end{aligned}\quad (48)$$

гдје параметар $d \in [-0,2; +0,2]$ дефинише пертурбацију на мјесту граничних области, а параметар $x \in [-0,99; +2,0]$ представља пертурбацију преноса унутар граничних равни, дуж z -осе и $n_z = 0, 1, 2, \dots, N$.



Сл. 4. а) Шематски приказ симетричног прављења филма
б) Наш модел таквог екситонског филма са граничном пертурбацијом

Теоријска анализа је спроведена методом Гринових функција [9,10]. Посматрамо Гринову функцију (ГФ):

$$G_{\vec{n}\vec{\lambda}}(t) = \langle \langle B_{\vec{n}}(t) | B_{\vec{m}}^+(0) \rangle \rangle \equiv \Theta(t) \langle [B_{\vec{n}}(t), B_{\vec{m}}^+(0)] \rangle,$$

која задовољава једначину кретања:

$$\begin{aligned}i\hbar \frac{d}{dt} G_{\vec{n}\vec{\lambda}}(t) &= i\hbar \delta(t) \langle [B_{\vec{n}}(t), B_{\vec{m}}^+(0)] \rangle + \\ &+ \Theta(t) \langle [[B_{\vec{n}}(t), H], B_{\vec{m}}^+(0)] \rangle.\end{aligned}$$

Након развијања и израчунавања комутатора [11], у апроксимацији најближих сусједа добија се следећи облик:

$$i\hbar \frac{d}{dt} G_{\vec{n}\vec{\lambda}}(t) = i\hbar \delta(t) \delta_{\vec{n},\vec{n}+\vec{\lambda}} + \Delta_{\vec{n}} G_{\vec{n}\vec{\lambda}}(t) + \sum_l X_{\vec{n}l} G_{l\vec{\lambda}}(t) \quad (49)$$

Имајући у виду изразе за (47–49), можемо извести систем од $N+1$ нехомогену алгебарско-диференцу једначину за ГФ (за детаље видети у [10]) у облику:

$$\begin{aligned}G_{n_z, m_z} &\left[\rho - \frac{\Delta}{|X|} d \left(\delta_{n_z,0} + \delta_{n_z,N} \right) \right] + \\ &+ G_{n_z+1, m_z} \left[1 + x \left(\delta_{n_z,0} + \delta_{n_z,N-1} \right) \right] + \\ &+ G_{n_z-1, m_z} \left[1 + x \left(\delta_{n_z,1} + \delta_{n_z,N} \right) \right] = \frac{i\hbar}{2\pi |X|} \delta_{n_z, m_z},\end{aligned}\quad (50)$$

гдје су: $\rho \equiv \rho_v = \frac{\hbar\omega - \Delta}{|X|} + F_{xy}$; $F_{xy} \equiv 2(\cos ak_x + \cos ak_y)$.

Систем једначина (50) има $N+1$ рјешење за тражене ГФ у следећем облику:

$$G_{n_z} \equiv G_{n_z, m_z} = -\frac{i\hbar}{2\pi |X|} \sum_{v=1}^{N+1} \frac{g_{n_z}(\rho_v)}{\rho - \rho_v} \quad (51)$$

гдје $g_{n_z}(\rho_v)$ представљају спектралне тежине (вјероватноће) могуће појаве вриједности (стања), а ρ_v ; $v = 1, 2, 3, \dots, N+1$ су полови ГФ, односно коријени детерминанте система једначина (50) који представљају редуковане и бездимензионе енергије екситона. Проналажење ових коријена своди се на налажење нула детерминанте система једначина (50). Детерминанта и њене нуле зависе од три параметра: N (тј. дебљине ултратанког филма $L = N a$), затим d и x (тј. параметара граничних пертурбација екситонског система):

$$\text{Det} \equiv \text{Det}_{N,d,x}(\rho_v) = 0 \Rightarrow \rho_v = \rho_v(d, x); \quad v = 1, 2, 3, \dots, N+1 \quad (52)$$

У овом раду смо одлучили да изучимо потенцијал најтањег модела ултратанког филма, а то је филм са два слоја ($N = 2$) или са три кристалографске равни – две граничне (за $n_z = 0$ и за $n_z = 2$) као и једна у средини филма (за $n_z = 1$). У претходном истраживању [40,41] истражили смо енергетске спектре и могућа екситонска стања у овим наноструктурама, као и зависност његове пермитивности од фреквенције спољашњег електро-магнетног поља. У овом раду желимо да пронађемо како се све ово одражава на апсорпционе карактеристике ултратанког филма, јер су они најважнији параметри због којих филмови имају тенденцију да буду бољи луминофори [42].

Дакле, на овај начин се одређују мултиполне Гринево функције, па можемо прећи на израчунавање макроскопских карактеристика посматраног молекуларног филма. У дефиницији динамичке пермитивности филма користимо општи израз [11,39], прилагођен дискретним и снажно просторно ограниченим структурама:

$$\varepsilon_{n_z}^{-1}(\omega) = 1 - 2\pi i S \left[G_{n_z}(\omega) + G_{n_z}(-\omega) \right] \quad (53)$$

гдје је S параметар који одговара спољашњој енергији пертурбације и структури система [36]. Након сређивања добијамо:

$$\varepsilon_{n_z}(\omega) = \left\{ 1 + \frac{2\hbar S}{|X|} \sum_{\nu=1}^{N+1} g_{n_z}^{\nu} \frac{\frac{\Delta}{|X|} + F_{xy} - \rho_{\nu}}{\left(\frac{\hbar\omega}{|X|} \right)^2 - \left(\frac{\Delta}{|X|} + F_{xy} - \rho_{\nu} \right)^2} \right\}^{-1}. \quad (54)$$

Овај израз представља зависност релативне динамичке пермитивности од фреквенције иницијалне електромагнетне побуде, односно диелектричне реакције посматраног симетричног молекулског филма на спољашњу електромагнетну пертурбацију.

Индекси преламања (n) и апсорпције (κ) у литератури [36,43] се обично дефинишу везом са пермитивности:

$\sqrt{\varepsilon} = n + i\kappa$. Уводећи комплексну фреквенцију:

$\omega \rightarrow \omega + i\nu$, у изразу за пермитивност (54), добијамо комплексну пермитивност: $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$, гдје су:

$\varepsilon' \equiv \varepsilon'(n_z) = \text{Re}\{\varepsilon\}$ и $\varepsilon'' \equiv \varepsilon''(n_z) = \text{Im}\{\varepsilon\}$. На основу

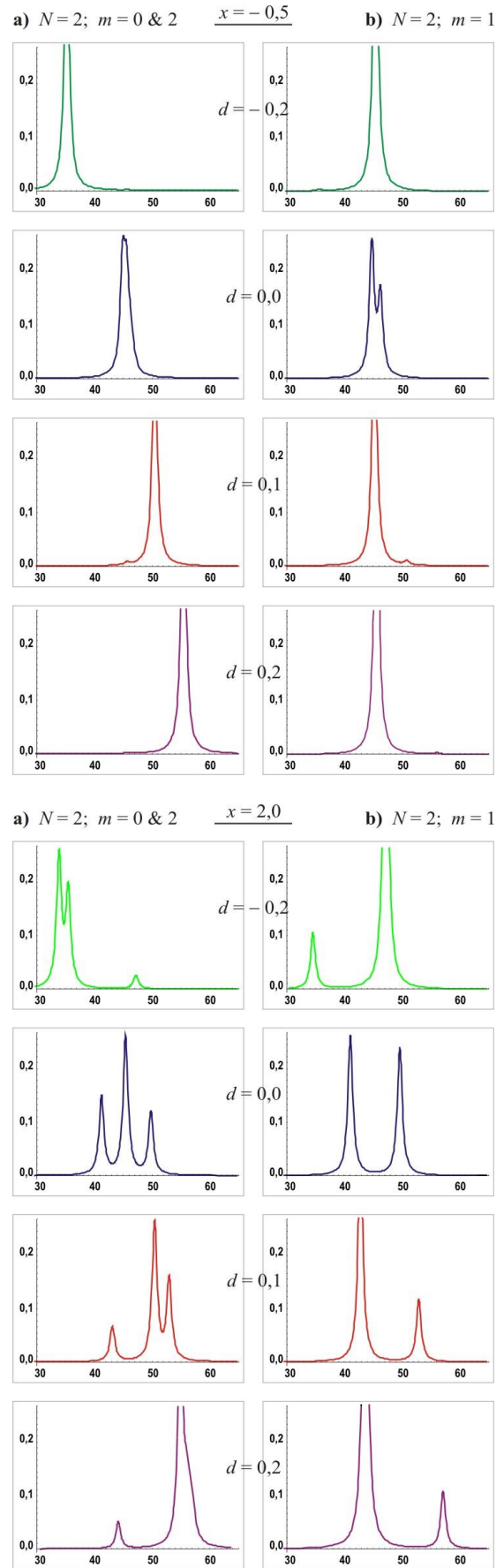
овога израз за индекс апсорпције је сљедећег облика:

$$\kappa_{n_z}(\omega) = \sqrt{\frac{\varepsilon'}{2} \left[\sqrt{1 + \left(\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \right)^2} - 1 \right]}. \quad (55)$$

Из овога и претходног израза може се видјети да динамички индекс апсорпције, као и пермитивност, зависе од положаја слоја филма (n_z) као и од величине пертурбационих параметара. Нумеричким прорачунима смо анализирали понашање индекса апсорпције на некој равни и у зависности о вриједности граничних параметара. На графицима 1–2 са слике 5 приказана је зависност динамичког индекса апсорпције од редуковане енергије спољашњег електромагнетног зрачења дуж $n_z = 0, 1, 2$, тј. за $N = 2$, за одабране скупове елементарних и граничних параметара посматране филм структуре: $\Delta/|X| = 50$; $d = -0,2; 0,0; 0,1; 0,2$ и за $x = -0,5$ и $2,0$. Минимални број атомских равни окомитих на z -осу у нашем моделу је 3 ($N = 2$):

- a) – (лијево) граничне равни: $m \equiv n_z = 0$ и 2 ;
- b) – (десно) централна унутрашња раван: $m \equiv n_z = 1$.

Из графика се може уочити да индекс апсорпције нанофилма показује јединствена својства, односно присуство дискретних резонантних апсорпционих пикова при тачно одређеним енергијама (фреквенцијама) спољашњег електромагнетног поља, чији број и дистрибуција зависе од броја слоја у филму и од вриједности пертурбационих параметара. Ова својства дају предност филмовима у односу на балк структуре (чији је индекс апсорпције континуалан у одређеном енергијском опсегу у блиској ИЦ области), јер се у овом случају филмови могу користити као врста дискретног филтера спољашњег зрачења. Сви пикови су у инфрацрвеном подручју и одговорни су за апсорпцију одговарајућих спољашњих електромагнетних фреквенција. То значи да се појављује дискретна и селективна апсорпција.



Сл. 5. Динамички индекс симетрично пертурбованог двослојног филма

Овај резултат се може објаснити експерименталним чињеницама у вези са резонантним оптичким пиковима у сличним молекулским слојевитим наноструктурама. У радовима [11–13], ово је евидентирано у хемијским једињењима перилена и објашњено резонантним ефектима на одређеним незаузетим нивоима.

IV. ЗАКЉУЧАК

У раду је представљен један од врло популарних, моћних и поузданих теоријских метода истраживања у квантној статистичкој физици или у физици чврстог стања материје – метод ГФ. То што овај метод чини потпуно затворен је формализам у чијим оквирима се комплетно рјешава проблем честичних и квазичестичних система, тј. налазе се енергијски спектри и времена живота елементарних побуђења. Поред тога, његова велика предност у односу на неке друге теоријске методе је да теорија ГФ нуди прорачун и статистичких средњих вриједности релевантних физичких величина. Све то га чини једним од најефикаснијих инструмената теоријске анализе појава у кондензованим срединама. Због тога што ГФ зависе и од просторних и временских променљивих, овај метод је нашао примјену и на истраживање специфичних, врло необичних и сасвим другачијих својстава наноструктурних узорака [10–19], у поређењу са узорцима исте кристалографске грађе, али много већих димензија (балк-структуре).

У овом раду су укратко представљене опште дефиниције и суштина начина примјене квантних двовременских ГФ, као и поступак прорачуна ГФ преко КФ, те начин манипулисања њима ради израчунавања особености посматраног физичког система.

У другом дијелу демонстрирана је примјена овог поступка на одређивање енергетског спектра елементарних наелектрисања и нискотемпературског понашања специфичне топлоте ултратанког филма, као и на анализу оптичких својстава ултратанких молекулских кристалних филмова.

ЗАХВАЛНИЦА

За ову комплетну теорију Гринових функција и њену примјену, највеће заслуге има покојни академик, проф. др Братислав Тошић (1935–2010).

Овај рад је финансијски подржан од стране Министарства за научнотехнолошки развој, високо образовање и информационо друштво Републике Српске (Пројекти бр. 19.032/961-36/19 и 19.032/961-42/19).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] B.S.Tošić: Statistička fizika, IF PMF, Novi Sad 1978.
- [2] B.S.Tošić, J.P.Šetrajčić, S.K.Jačimovski: 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/Plenum 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). doi: <https://doi.org/10.1016/j.opelre.2017.08.003>.
- [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, Vojvodanska akademija nauka i umetnosti, Novi Sad 2005.
- [14] J.P.Šetrajčić, D.I.Ilić and S.K.Jačimovski, 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.Jačimovski 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, J.K.Popović, M.Vojnović, Lj.D.Žambas, J.P.Šetrajčić, Review of Core-Multishell Nanostructured Models for Nano-Biomedical and Nano-Biopharmaceutical Application, Bio-Med.Mater.Eng. 29/4, 451–471 (2018); doi: 10.3233/BME-181002.
- [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.Badnjević, 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 (2020).
- [20] Special issue, High Tc Superconductivity, Chemtronics 2/3 (1987).
- [21] J.P.Šetrajčić i S.K.Jačimovski, Elementarna pobuđenja u nanostrukturim superprovodnicima, Kriminalističko-policijska akademija, Beograd 2014.
- [22] S.M.Vučenović, D.Rodić, J.P.Šetrajčić, Preferences for Nano-Delivery Optical Multilayer Core-Shell Model, LAP Lambert Academ.Publ., Saarbrücken 2018.
- [23] D.S.Mitrinović, Uvod u specijalne funkcije, Građevinska knjiga, Beograd 1972; D.S.Mitrinović, D.Mihailović, P.M.Vasić: Linearna algebra, polinomi, analitička geometrija, Građevinska knjiga, Beograd 1985.
- [24] B.Markoski, J.P.Šetrajčić, Lj.Džambas, D.Lj.Mirjanić, S.M.Vučenović, Electron Thermodynamics of Nanofilm-Structures, Mod.Phys.Lett.B 23, 129 (2009).
- [25] J.P.Šetrajčić, S.Armaković, I.J.Šetrajčić, Lj.D.Žambas, Surface Localization of Electrons in Ultrathin Crystalline Structures, Mod.Phys.Lett.B 28, 1450023 (2014).
- [26] J.P.Šetrajčić, S.M.Vučenović, S.K.Jačimovski, Possible States of Charge Carriers in Thin Multilayered Superconductive Ceramics, Zaštita materijala 57, 239 (2016).
- [27] J.P.Šetrajčić, S.K.Jačimovski, V.D.Sajfert, Phonon Engineering Theory of Crystalline Layered Nanostructures, LAP Lambert Academ.Publ., Saarbrücken 2015.
- [28] J.P.Šetrajčić, D.I.Ilić, S.K.Jačimovski, The Influence of the Surface Parameter Changes Onto the Phonon States in Ultrathin Crystalline Films, Physica A 496, 434 (2018).
- [29] P.G.de Gennes, Superconductivity of Metals and Alloys, Benjamin, New York 1966.
- [30] J.Bardeen, L.N.Cooper, J.R.Schrieffer, Theory of Superconductivity, Phys.Rev. 108, 1175 (1957).
- [31] J.P.Šetrajčić, Superprovodnost, Zmaj, Novi Sad 2001.
- [32] M.Tinkham, C.J.Lobb, Physical Properties of the New Superconductors, R.Beyers, T.M.Shaw, The Structure of Y₁Ba₂Cu₃O_{7-δ} and its

- Derivates, K.C.Hass, Electronic Structure of Copper-Oxide Superconductors, In Solid State Physics – Advances in Research and Applications, Eds. H.Ehrenreich, D.Turnbull, Vol.42 Academic Press, San Diego 1989.
- [33] V.M.Agranovich: Teoriya eksitonov, Nauka, Moskva 1968.
- [34] V. M. Agranovich and B. S. Tošić: Collective Properties of Frenkel Excitons, Zh.Eksp.Teor.Fiz. 53 149, 1967.
- [35] U.Kozmidis-Luburić, B.S.Tošić: Optička pobuđenja u materijalnim sredinama, UNS, Novi Sad 2000.
- [36] M.Combescot, W.Pogosov, Microscopic Derivation of Frenkel Excitons in Second Quantization, Phys.Rev. B 77 (2008), p. 085206.
- [37] S.M.Vučenović i J.P.Šetrajčić, Fizičke specifičnosti materijala i optička pobuđenja u nanomaterijalima, ISBN 978-99955-21-37-0, 2 dela, 11+2 gl. 134str. PMF, Banja Luka 2014.
- [38] S.G.Davison, M.Steslicka: Basic Theory of Surface States, Oxford, Clarendon 1996.
- [39] Light Scattering and Nanoscale Surface Roughness, Ed. A.A. Maradudin, In: Nanostructure Science and Technology, Ed. D. J.Lockwood, Springer, New York 2007.
- [40] V.D.Sajfert, J.P.Šetrajčić, Application of Green's Functions and Difference Equations In Theoretical Analyses of Nanostructures, In: "Series on the Foundations of Natural Science and Technology", ISSN: 2010-1961, Eds. C. Politis, W. Schommers and E. Meletis, Vol. 15: "Topics in Nanoscience, Part I: Basic Views, Complex Nanosystems: Typical Results and Future", ISBN 978-981-124-267-0, Ed. W. Schommers, Ch. 7, pp. 311-412; World Scientific, Singapore 2022; doi: <https://doi.org/10.1142/12419-vol1>.
- [41] I.J.Šetrajčić, D.Rodić, J.P.Šetrajčić, Optical Properties of Layers of Symmetric Molecular Nanofilms, J.Opt. 44/1, 1–6 (2015); doi: <https://doi.org/10.1007/s12596-014-0231-8>.
- [42] S.S.Pelemiš, J.P.Šetrajčić, B.Markoski, N.V.Delić, S.M.Vučenović, Selective Absorption in Twolayered Optic Films, J.Comput.Theor.Nanosci. 6/7 (2009), pp. 1474-1477.
- [43] Luminescence – From Theory to Applications, Ed. C.R.Ronda, Wiley, Weinheim 2008, Ch. 1, ISBN: 978-3-527-31402-7.
- [44] I.D.Vragović, J.P.Šetrajčić, R.Scholz, Quantum Size Effects in the Optical Properties of Organic Superlattices Containing 3, 4, 9, 10 Perylene Tetracarboxylic Dianhydride (PTCDA), Eur.Phys.J. B 66 (2008), pp.185-190.
- [45] C.Hippius, I.H.M.van Stokkum, M.Gsalnger, M.M.Groeneveld, R.M.Williams, F.Würthner, Excited State Interactions in Calix[4]arene–Perylene Bisimide Dye Conjugates: Global and Target

Analysis of Supramolecular Building Blocks, J.Phys.Chem. C 112 (2008), p. 2476.

ABSTRACT

One of the very popular, powerful and very reliable theoretical research methods in quantum statistical physics and/or solid state physics is the Green's function method. This method mathematically represents a completely closed principle, by means of which the problem of the system of particles and quasi-particles and their interactions can be completely solved, i.e. the energies and lifetimes of elementary excitations and, through them, the statistical mean values of the corresponding physical quantities can be calculated [1,2]. The established procedure then determines the characteristic properties of the observed system, i.e. the structure. This makes this method one of the most effective instruments for the theoretical analysis of phenomena in condensed matter physics [2,3].

Quantum Green's functions represent statistical mean values of time-ordered products of two complexes of Heisenberg operators [3,4]. Therefore, as Green's functions depend on both spatial and temporal variables, this method could be applied to the study of specific and unusual properties of nanostructured samples [5,6].

In this paper, we have presented the general procedure of defining and applying the theory of Green's functions, and the way of manipulating them in order to find peculiarities of the observed physical system. In the final part, this procedure will be applied to the research of specific properties of the system of electron particles and to the analysis of the optical properties of the corresponding ultrathin crystalline nanostructures.

Application of Green's functions methods in condensed matter physics to the research of the fundamental properties of crystalline nanostructures

Siniša M. Vučenović, Jovan P. Šetrajčić, Stevo K. Jaćimovski