Odabrana poglavlja fizike čvrstog stanja
Osnove fizike čvrstog stanja

- nastavna skripta -
v1.2

D.Radić, 2021.

"If you really want to do something, you'll find a way. If you don't, you'll find an excuse.

Jim Rohn

Literatura:

M. A. Omar, “Elementary solid state physics: Principles and applications” (Addison-Wesley, 1975)

dodatna literatura:

1) J.M. Ziman, "Principles of the Theory of Solids" (Cambridge University Press, 1972)
2) J. Solyom, "Fundamentals of the Physics of Solids" (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007)
3) J.F. Annet, "Superconductivity, Superfluids and Condensates" (Oxford University Press, 2004)
4) V. Šips, "Uvod u fiziku čvrstog stanja" (Školska knjiga Zagreb, 2003.)
5) C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics" (Wiley, 2004)

Sadržaj:

1. Kristalna struktura
2. Međuatomske interakcije u kristalima
3. Dinamika kristalne rešetke
4. Sommerfeldov model metala
5. Elektron u periodičkom potencijalu
6. Električni i toplinski transport
7. Poluvodiči
8. Dielektrični odziv
9. Magnetska svojstva tvari
10. Supravodljivost

Predgovor

Nastavna skripta Odabrana poglavlja fizike čvrstog stanja / Osnove fizike čvrstog stanja namijenjena je studentima nastavničkih smjerova fizike PMF-a, Sveučilišta u Zagrebu. Služi ponajprije kao vodič kroz predavanja iz istoimenih kolegija koji se održavaju na FO PMF-a. Gradivo je podijeljeno u 10 nastavnih cjelina koje čine poglavlja skripte. Ono uglavnom slijedi udžbenik M. A. Omar "Elementary Solid State Physics" koji predstavlja svojevrsni standard u svijetu za navedeni profil studenata. U skripti su obrađena temeljna područja fizike čvrstog stanja na što je moguće jednostavniji način, a da je istovremeno ostavljena otvorenom natruha kritičnog osvrta na simplifikacije iza kojih leži iznimna kompleksnost kako konceptualnog, tako i matematičkog aparata potrebnog da se ostvari rigorozan i ispravan uvid u razmatranu fizikalnu pojavu. To je učinjeno da se izbjegnu, često velike, miskoncepcije u poimanju fizikalnih fenomena, a koje nastaju kad se studentu predstavi samo simplificirani model koji on često identificira sa samom pojavom. Između ostalog, naglašavam iznimnu važnost, kako intuitivnog razumijevanja fizikalne pojave, tako, ništa manje, i napora koji je potrebno uložiti da se ona matematički ispravno opiše. Tek matematički zatvoren model, izgrađen na temelju intuitivnog uvida, provjeren eksperimentom, znači da neku pojavu razumijemo. Nemali broj puta svjedočio sam konstrukcijama intuitivnih objašnjenja fizikalnih fenomena od svjetski poznatih fizičara, od kojih, usprkos prvotnom dojmu da su besprijekorna, tek možda četvrtina njih "preživi" rigoroznu matematičku formulaciju kroz koju, ili simetrije prirode, ili pak nerealistični potrebni parametri naprosto brane da intuitivno predviđen fenomen doista postoji i u prirodi. Neka poglavlja označena su crvenom zvjezdicom uz naslov. To su matematički zahtjevnija poglavlja namijenjena izučavanju ambicioznijim studentima koji žele proniknuti korak dublje u razumijevanju prirode, izdići se iznad "razumijevanja na razini riječi". Njih odmah moram upozoriti da će, jednom kad iskreno krenu tim putem, ubrzo vidjeti da iza tog koraka dolazi sljedeći u neprekidnom nizu, i da je, ako dočekaju stare dane bez osjećaja da prirodu u potpunosti razumiju, to sasvim u redu i potpuno "normalno".

Za brojna područja moderne fizike čvrstog stanja nije bilo mjesta u okviru ovog kursa koji se održava u jednom semestru po satnici 2+1, no vodilo se računa da ona osnovna, nužna za dublje razumijevanje gradiva koje se predaje u osnovnim i srednjim školama, kao i neka koja otvaraju nova pitanja, budu pokrivena. Već osnovnoškolac, kad prvi put radi s dinamometrom, mjeri električnu struju, magnetizira iglu, razlaže svjetlost prizmom na spektar, ili mjeri specifičnu toplinu tijela, susreće se s konceptom elastičnosti, električne vodljivosti, magnetizma, optičke vodljivosti, toplinskog kapaciteta... Sve ove pojave duboko su ukorijenjene u mikroskopskim procesima u materijalima koje opisuje fizika čvrstog stanja koristeći standardne teorijske metode fizike mnoštva čestica, teorije polja itd. Profesor fizike, pored intuitivnog razumijevanja, mora imati barem uvid u pozadinu ovih procesa koji nadilazi simplificirani fenomenološki model koji predstavlja učeniku. Ova skripta pisana je u tom smjeru, služi kao vodič za praćenje predavanja, no nikako nije zamjena za literaturu koju je potrebno proučiti poradi podizanja razine razumijevanja i napose širine usvojenog znanja.

Na kraju, zahvaljujem svojoj obitelji, Zrinki i Mihaelu, na svesrdnoj podršci pri pisanju ovog teksta.

D. Radić

Uvod

Fizika čvrstog stanja, ili kondenzirane tvari grana je fizike koja promatra pojavni svijet na energijskim skalama reda veličine 1K - 10 eV.
Objekti promatranja, prema stupnju unutrašnje uređenosti strukture, svrstani su ugrubo u sljedeće grupe:

1) **kristali**
- tvorevine od atoma, molekula ili iona uređenim u kristalnu rešetku koju odlikuje translacijska simetrija
- primjeri: metali (željezo, bakar), kovalentni kristali (silicij, dijamant), soli (kuhinjska sol, Bechgaardove soli), molekulski kristali (kristali plemenitih plinova)…

2) **amorfni materijali**
- nemaju dugodosežno uređenje poput kristala, već tzv. "kratkodosežni red" u strukturi (nekoliko desetaka angstrema)
- primjeri: amorfni metali (nastali brzim hlađenjem taline), stakla…

3) **plastike (polimeri)**
- sastoje se od molekulskih lanaca (međusobno povezanih ili nepovezanih)

4) **mezomorfni materijali (nematici i smektici)**
- sastoje se od štapičastih molekula međusobno paralelnih s većim ili manjim stupnjem uređenosti njihovih centara mase u prostoru

5) **fraktali**
- objekti sa samosličnom strukturom, obično nastaju naraštanjem
- primjer: pahuljica snijega

6) **tekućine**
- jako neuređene strukture, ali postoje dinamički uređene tvorevine, npr. kratkoživući klasteri molekula vode

7) **plinovi**
- potpuno neuređene strukture

8) **kvazikristali**
- nemaju periodičku strukturu, ali daju difrakcijski uzorak zbog prisustva "skrivenog dugodosežnog uređenja", matematički se pokazuje da proiciranje 6-dimenzionalne periodičke strukture na 3-dimenzionalni prostor daje strukturu kvazikristala (npr. proiciranje 2-dimenzionalne rešetke na pravac čiji koeficijent smjera odgovara iznosu zlatnog presjeka daje Fibonacijev niz)
- posjeduju simetrijske odlike, npr. os rotacije 5. reda, koje kristali nemaju

9) **umjetno stvoreni mezoskopski i nanoskopski sustavi**
- metamaterijali (imaju indeks loma manji od 1)
- kvantne točke, MEMS, NEMS: kvantnomehanički efekti zbog malih dimenzija imaju važnu ulogu, sprega električnih i mehaničkih stupnjeva slobode da se iskoriste nelinearnosti u električnom transportu

10) **topološki materijali**
- materijali koji imaju netrivijalna topološka stanja zaštićena posebnim simetrijama hamiltonijana, npr. topološki izolatori su izolatori u unutrašnjosti dok površinska stanja mogu biti vodljiva i simetrijski su zaštićena kao topološka invarijanta sustava

11) **meka tvar ("soft matter")**
- materijali koji mijenjaju strukturu ili se deformiraju termalnim utjecajem, ili mehaničkim utjecajem energijske skale termalnih fluktuacija
- primjeri: gelovi, polimeri, tekući kristali, biološki materijali…

Fizika čvrstog stanja (FČS) operativno je kombinacija:
- nerelativističke kvantne mehanike (relativistički efekti poput spina uzimaju se u obzir perturbativno ili fenomenološki)
- statističke fizike
- klasične elektrodinamike i mehanike,

a temeljne interakcije su: elektromegnetska i Paulijev princip (statistika).
Karakteristična energijska skala je 1eV, a duljina 1Å.
Temeljni problem FČS: teorija mnoštva čestica koje interagiraju dugodosežnom kulonskom interakcijom.

I. KRISTALNA STRUKTURA

Iako se krutine (kondenzirana tvar) golom oku doimaju kao kontinuirani sustavi, uvid u njihovu mikrostrukturu na atomskoj razini otkriva diskretnu strukturu koja se sastoji od atoma, molekula, iona, nakupina atoma itd. Među njima, one kod kojih se takvi strukturni motivi ponavljaju periodički u prostoru, kao da su prostorno organizirani u zamišljenu rešetku, nazivamo *kristalima*, dok one, kod kojih takve periodičnosti nema, nazivamo amorfnim tvarima.

Spomenutu prostorno-periodičnu tvorevinu nazivamo *kristalnom rešetkom*, pri čemu zamišljenu periodičnu matricu u čije čvorove se smješta strukturni motiv ili *baza*, nazivamo *Bravaisovom rešetkom*.
O kristalnoj strukturi možemo govoriti u različitim dimenzionalnostima sustava: 1-dimenzionalnim (1D), 2-dimenzionalnim (2D), ili
3-dimenzionalnim (3D).
Iako je prostor u kojem opažamo fizikalne pojave trodimenzionalan, anizotropija interakcija vodi na *efektivnu anomalnu dimenzionalnost* u kojoj se sustav ponaša kao da mu je dimenzionalnost niža od tri.
Idealni kristal podrazumijeva periodičnost koja se proteže beskonačno u prostoru i ne mijenja se u vremenu.

kristal = Bravaisova rešetka (BR - periodična matrica bez baze) + baza (strukturni motiv smješten u čvorove BR)

- ilustracija u 2D:



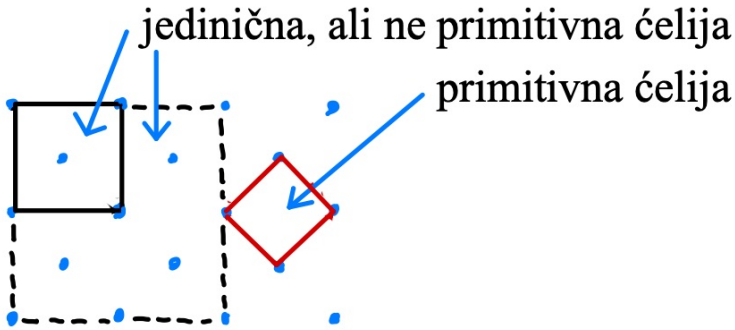
BRAVAISOVA REŠETKA: beskonačni diskretni skup točaka u prostoru, određen vektorima

$$\vec{R} = \sum_{i=1}^{D} n_i \vec{a}_i, \quad \forall n_i \in \mathbb{Z} \quad ; \quad D = \text{dimenzija prostora}$$

$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \ldots, \vec{a}_D$: *jednostavni (primitivni) translacijski vektori* koji određuju bridove *elementarne (primitivne) ćelije* (ne moraju biti ortogonalni) - oni čine *kristalografske osi*

ELEMENTARNA (PRIMITIVNA) ĆELIJA: volumenom najmanja strukturna jedinica čijim periodičkim ponavljanjem možemo izgraditi kristal (nema praznog prostora između ćelija, niti se dijelom preklapaju). *Jedinična ćelija* također je dio volumena čijim se periodičkim ponavljanjem može izgraditi kristal, ali taj volumen nije nužno najmanji moguć - jedinična ćelija nije jedinstveno određena, ali primitivna jest.

npr.

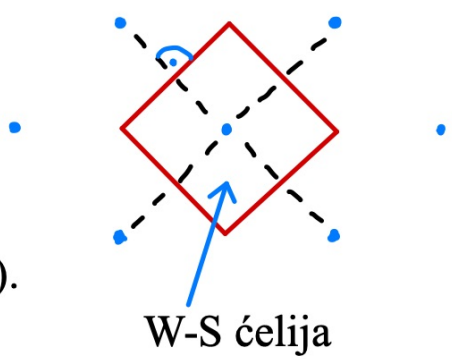


Volumen primitivne ćelije
(odnosi se i na rešetke s bazom):

$$\Omega = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$$

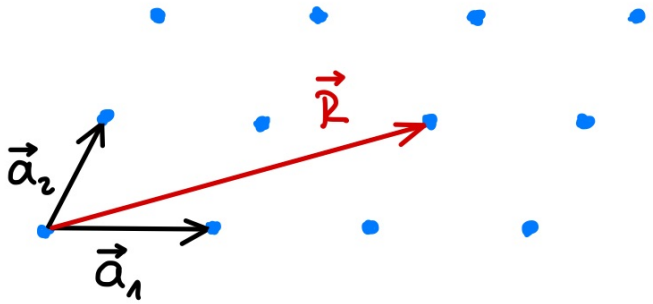
WIGNER-SEITZOVA ĆELIJA:
dio prostora koji omeđuju ravnine okomite na spojnice izabranog čvora rešetke s njegovim prvim susjedima, povučene kroz njihova polovišta.

Broj prvih susjeda zove se *koordinacijski broj* (Z).



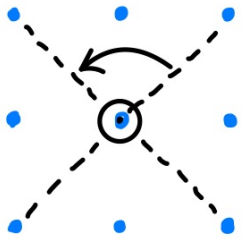
Operacije simetrije kristalne strukture:
Periodičnost strukture implicira određene operacije simetrije čijom primjenom struktura ostaje invarijantna (ne mijenja se).

1.) TRANSLACIJA (s obzirom na vektor)
Struktura se ne mijenja ako je translatiramo za vektor $\vec{R} = \sum_{i=1}^{3} n_i \vec{a}_i$, $n_i \in \mathbb{Z}$



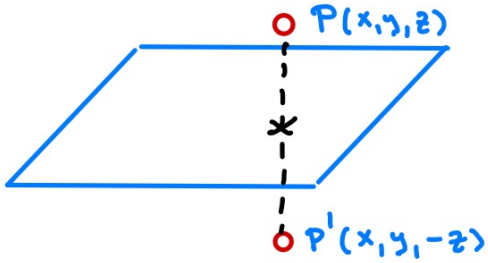
$\vec{R} = 2\vec{a}_1 + \vec{a}_2$

2.) ROTACIJA (s obzirom na os)
Ako je struktura invarijantna na rotaciju za kut 360°/p oko neke osi, kažemo da ima os p-tog reda. U kristalima može biti samo p=1, 2, 3, 4 i 6 zbog istovremene translacijske simetrije kristala.



$p = 4$

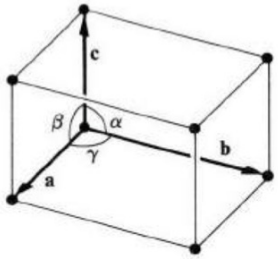
3.) REFLEKSIJA (s obzirom na ravninu)



* Ostale operacije simetrije možemo dobiti kombinacijom 1, 2 i 3; npr. inverzija **r** → –**r** dobije se refleksijom na ravnini pa zatim rotacijom za 180°.

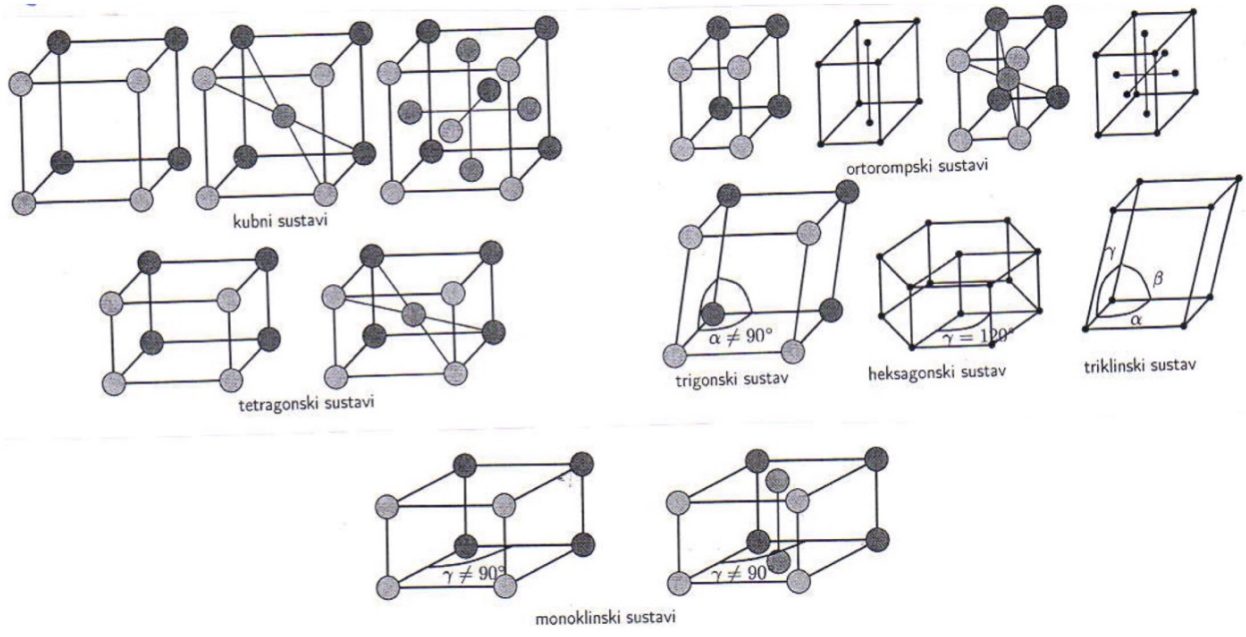
KRISTALOGRAFSKI SUSTAVI

Elementarna ćelija zadana je sa 6 parametara:
- duljine bridova: *a, b, c*
- kutevi između bridova: $\alpha = \sphericalangle(b,c)$, $\beta = \sphericalangle(a,c)$, $\gamma = \sphericalangle(a,b)$



Razlikujemo 7 kristalografskih sustava:
1) KUBIČNI ($a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$)
2) TETRAGONSKI ($a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$)
3) ORTOROMPSKI ($a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$)
4) TRIGONSKI ($a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^o$)
5) HEKSAGONSKI ($a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90^o$, $\gamma = 120^o$)
6) MONOKLINSKI ($a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = 90^o$, $\gamma \neq 90^o$)
7) TRIKLINSKI ($a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma$)

koji sadrže 14 Bravaisovih rešetki:



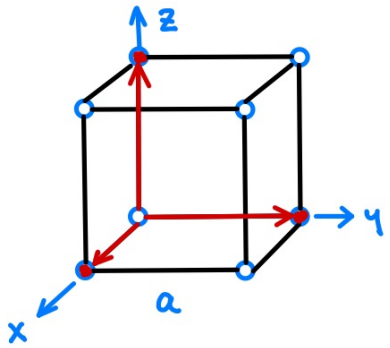
Tip kristalne rešetke kojom materijal kristalizira određen je minimumom Gibbsovog potencijala

$$G = U + pV - TS$$

za zadanu temperaturu T i tlak p (U je unutrašnja energija, V je volumen, S je entropija).
Promjenom T i p minimum G može se promijeniti - događa se strukturni fazni prijelaz u drugačiju kristalnu strukturu. Kristalne strukture koje se redaju povećanjem T nazivamo redom α-, β-, γ-, … faza.

Primjeri kristalnih struktura:

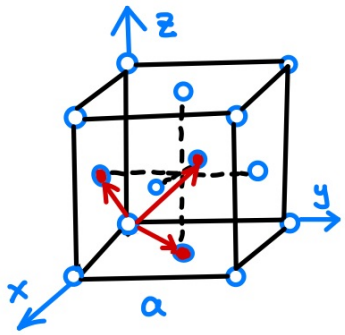
(1) Jednostavna kubična rešetka (SC - "simple cubic")



$$\vec{a}_1 = a\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix} \quad \vec{a}_2 = a\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix} \quad \vec{a}_3 = a\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}$$

-konstanta rešetke: a
-volumen pr. ćelije: a^3
-koordinacijski broj: 6
-materijali: α-Po
-broj atoma u jediničnoj ćeliji: $8\cdot\frac{1}{8} = 1$

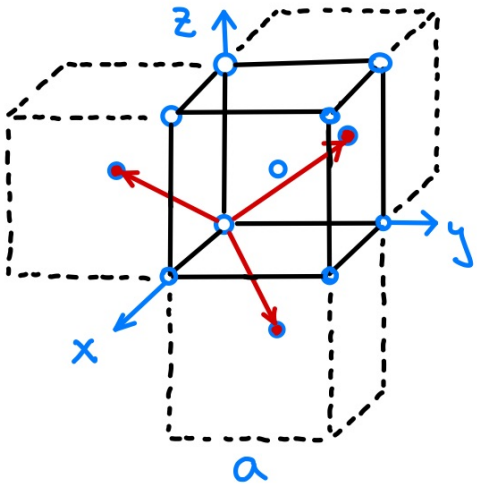
(2) Plošno centrirana kubična rešetka (FCC - "face centered cubic")



$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}\begin{pmatrix}1\\1\\0\end{pmatrix} \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}\begin{pmatrix}0\\1\\1\end{pmatrix} \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2}\begin{pmatrix}1\\0\\1\end{pmatrix}$$

-konstanta rešetke: a
-volumen pr. ćelije: $\frac{a^3}{4}$
-koordinacijski broj: 12
-materijali: Au, Ag, Cu, γ-Fe
-broj atoma u jediničnoj ćeliji: $8\cdot\frac{1}{8} + 6\cdot\frac{1}{2} = 4$

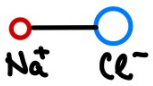
(3) Volumno centrirana kubična rešetka (BCC - "body centered cubic")

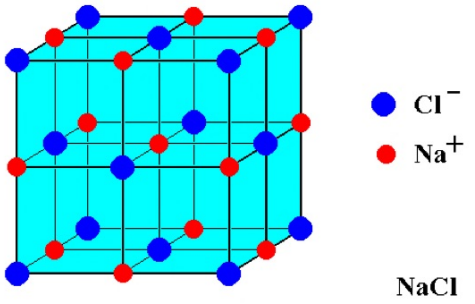


$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}\begin{pmatrix}1\\1\\-1\end{pmatrix} \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}\begin{pmatrix}-1\\1\\1\end{pmatrix} \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2}\begin{pmatrix}1\\-1\\1\end{pmatrix}$$

-konstanta rešetke: a
-volumen pr.ćelije: $\frac{a^3}{2}$
-koordinacijski broj: 8
-materijali: Li, Na, K, Cs, Mo
-broj atoma u jedinočnoj ćeliji: $8\cdot\frac{1}{8}+1=2$

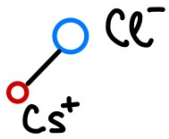
(4) NaCl rešetka - FCC rešetka s bazom

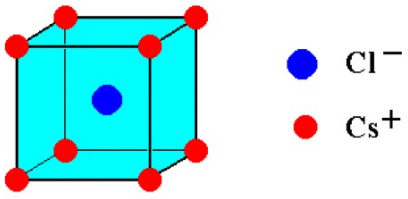




-konstanta rešetke: a
-volumen pr. ćelije: $\frac{a^3}{4}$
-koordinacijski broj: 6
-materijali: NaCl, AgBr, MgO
-broj atoma u jedinočnoj ćeliji: 4 Na, 4 Cl

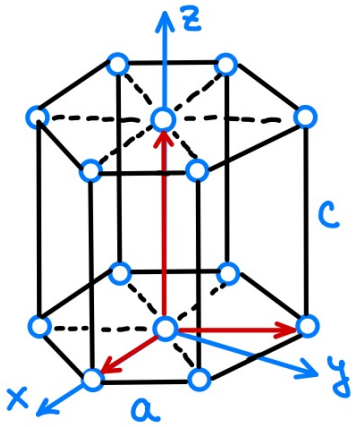
(5) CsCl rešetka - SC rešetka s bazom





-konstanta rešetke: a
-volumen pr. ćelije: a^3
-koordinacijski broj: 8
-materijali: CsCl, BeCu, LiHg
-broj atoma u jedinočnoj ćeliji: $8\cdot\frac{1}{8}+1=2$

(6) Heksagonska rešetka



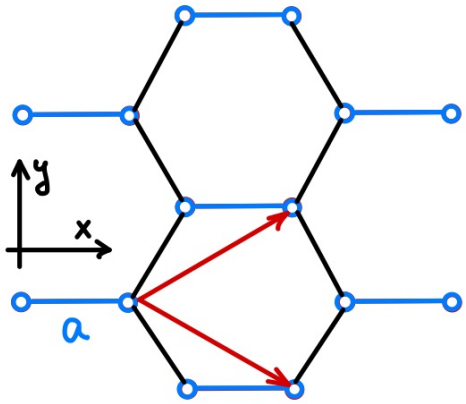
$\vec{a}_1 = a \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$

$\vec{a}_2 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} -1 \\ \sqrt{3} \\ 0 \end{pmatrix}$

$\vec{a}_3 = c \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$

-konstanta rešetke: a, c
-volumen ćelije: $\frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$
-koordinacijski broj: 6 ($a<c$), 2 ($a>c$)
-materijali: kvarc, grafit
-broj atoma u ćeliji: $4 \cdot \frac{1}{12} + 4 \cdot \frac{1}{6} = 1$

(7) Saćasta rešetka ("honeycomb") - 2D heksagonska s 2 atoma u bazi

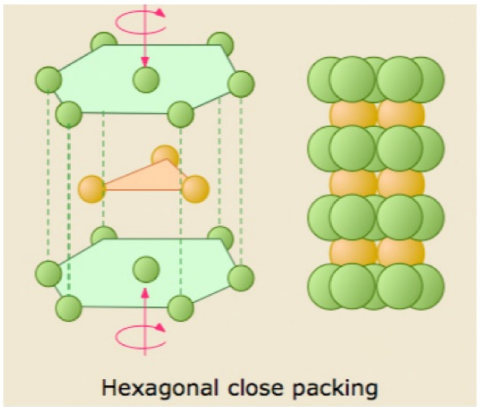


$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 3 \\ -\sqrt{3} \end{pmatrix}$

$\vec{a}_2 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 3 \\ \sqrt{3} \end{pmatrix}$

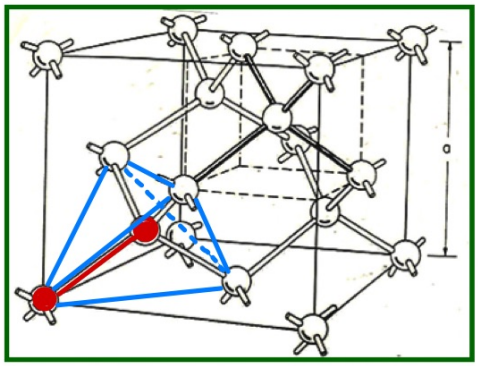
-konstanta rešetke: a
-volumen ćelije: $\frac{3\sqrt{3}}{2} a^2$
-koordinacijski broj: 6
-materijali: grafen
-broj atoma u ćeliji: 2

(8) Heksagonska gusta slagalina (HCP) - 2 isprepletene heksagonske rešetke pomaknute za vektor $\frac{2}{3}\vec{a}_1 + \frac{1}{3}\vec{a}_2 + \frac{1}{2}\vec{a}_3$



-konstanta rešetke: a, c
-volumen ćelije: $\frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$
-koordinacijski broj: 12
-materijali: Be, Mg, α-Ni, Ti, Zn
-broj atoma u ćeliji: $4 \cdot \frac{1}{12} + 4 \cdot \frac{1}{6} + 1 = 2$

(9) Dijamantna rešetka - FCC rešetka s bazom (2 atoma na (0,0,0) i (1/4, 1/4, 1/4)



-konstanta rešetke: a
-volumen ćelije: $a^3/4$
-materijali: dijamant, Ge, Si

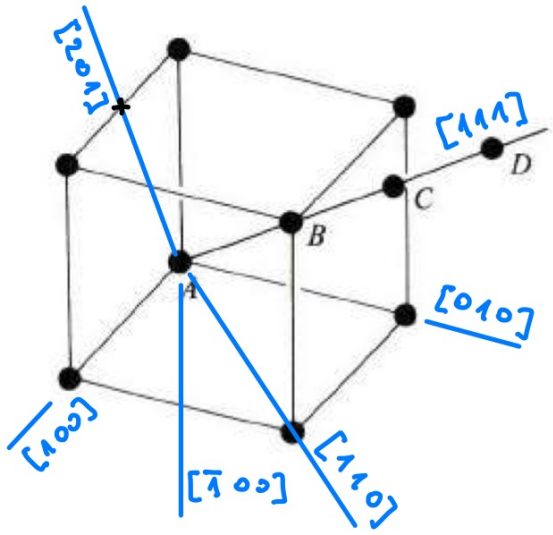
MILLEROVI INDEKSI

Millerovi indeksi (*h,k,l*) predstavljaju nomenklaturu za označavanje kristalnih ravnina i kristalografskih osi u kristalnoj strukturi.

Pravci (kristalografske osi):
Želimo indeksirati pravac koji prolazi točkama A, B, C, … kristalne strukture sa slike. Pravac indeksiramo kolinearnim vektorom

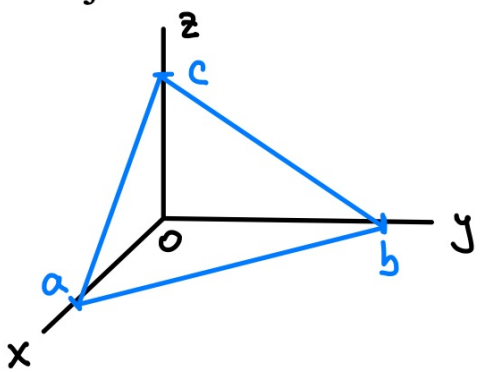
$$\vec{R} = h\vec{a}_1 + k\vec{a}_2 + l\vec{a}_3$$

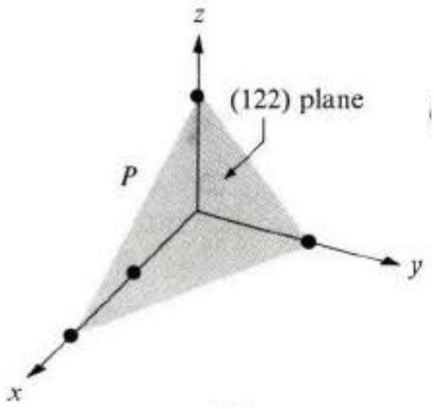
gdje je trojka [*h,k,l*] odabrana tako da je podijeljena najvećim zajedničkim faktorom tih brojeva tj. *h, k* i *l* su najmanji cijeli brojevi u istom relativnom omjeru. Negativan indeks označava se povlakom iznad broja.

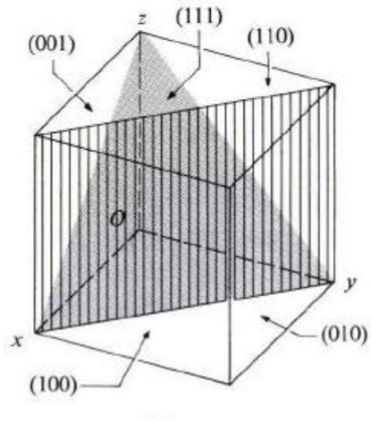


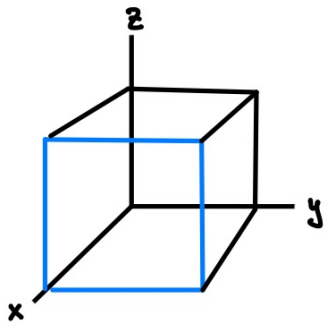
Ravnine:
Odredimo sjecišta promatrane ravnine s koordinatnim osima: *a, b, c*.
Millerovi indeksi te ravnine {*h,k,l*} su skup najmanjih brojeva (najmanji zajednički višekratnik) koji zadovoljava omjer:

$$h : k : l = \frac{1}{a} : \frac{1}{b} : \frac{1}{c}$$

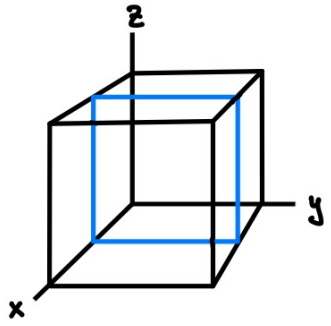




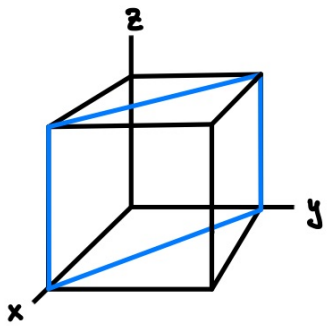




$\frac{1}{1} : \frac{1}{\infty} : \frac{1}{\infty} \Rightarrow \{100\}$

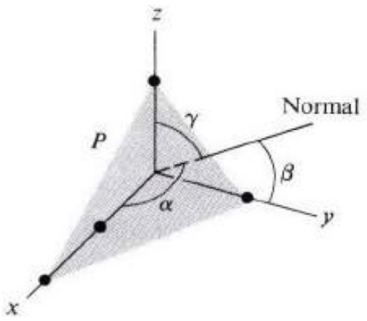


$\frac{1}{1/2} : \frac{1}{\infty} : \frac{1}{\infty} \Rightarrow \{200\}$



$\frac{1}{1} : \frac{1}{1} : \frac{1}{\infty} \Rightarrow \{110\}$

Udaljenost *n*-te (paralelne) kristalne ravnine indeksirane istim Millerovim indeksima:



$$d_{hkl} = x\cos\alpha = y\cos\beta = z\cos\gamma$$

$$\Downarrow$$

$$d_{hkl} = \frac{n}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

$$\left(d_{hkl} = 2\pi \frac{n}{|\vec{G}_{hkl}|} \right)$$

RECIPROČNA REŠETKA

Periodička rešetka, recipročna onoj u realnom prostoru određenom vektorom translacije **R**, je rešetka u prostoru valnog vektora **k** (ili impulsa **p**). Definiramo ju upravo radi pogodnosti za opis svojstava koja imaju periodičke strukture.

valni broj: $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ impuls: $p = \hbar k$ (λ - valna duljina)

def: jedinični vektori recipročne rešetke

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{\Omega}\vec{a}_2 \times \vec{a}_3 \;,\quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{\Omega}\vec{a}_3 \times \vec{a}_1 \;,\quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{\Omega}\vec{a}_1 \times \vec{a}_2 \;;\quad \Omega = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$$

Iz gornje definicije slijedi relacija:

- translacijski vektor realne rešetke: $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \;,\; n_i \in \mathbb{Z}$
- translacijski vektor recipročne rešetke: $\vec{G} = g_1\vec{b}_1 + g_2\vec{b}_2 + g_3\vec{b}_3 \;,\; g_i \in \mathbb{Z}$

$$\vec{R}\cdot\vec{G} = 2\pi\underbrace{(n_1g_1 + n_2g_2 + n_3g_3)}_{\equiv m} = 2\pi m,\; m \in \mathbb{Z}$$

$$\Rightarrow \underline{e^{i\vec{R}\cdot\vec{G}} = 1}$$

volumen elementarne ćelije recipročnog prostora: $\Omega^* = \vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3)$

$\Rightarrow$vrijedi: $\Omega\,\Omega^* = (2\pi)^3$

Primjeri elementarnih recipročnih vektora u različitim kristalografskim sustavima:

(1) SC: $\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix}$ $\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix}$ $\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}$ (SC → SC*)

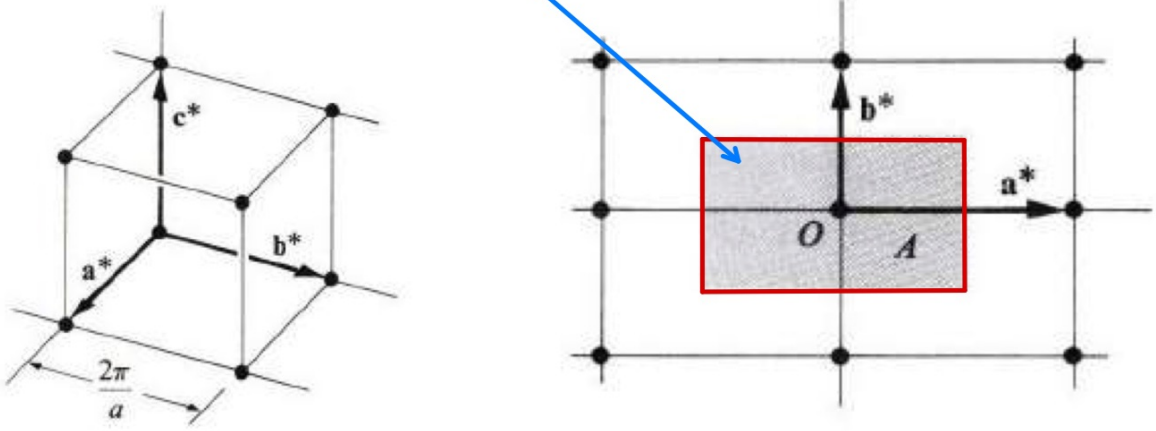
(2) FCC: $\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\begin{pmatrix}1\\-1\\-1\end{pmatrix}$ $\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\begin{pmatrix}-1\\1\\-1\end{pmatrix}$ $\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}\begin{pmatrix}-1\\-1\\1\end{pmatrix}$ (FCC → BCC*)

(3) BCC: $\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\begin{pmatrix}1\\1\\0\end{pmatrix}$ $\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\begin{pmatrix}0\\1\\1\end{pmatrix}$ $\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}\begin{pmatrix}1\\0\\1\end{pmatrix}$ (BCC → FCC*)

(4) heksagonska: $\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\begin{pmatrix}1\\1/\sqrt{3}\\0\end{pmatrix}$ $\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\begin{pmatrix}0\\2/\sqrt{3}\\0\end{pmatrix}$ $\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{c}\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}$

(5) saćasta: $\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}\begin{pmatrix}1\\-\sqrt{3}\end{pmatrix}$ $\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}\begin{pmatrix}1\\\sqrt{3}\end{pmatrix}$

Wigner-Seitzova ćelija u recipročnom prostoru naziva se
1. *BRILLOUINOVA ZONA* (BZ).



↑ recipročni prostor (**a***, **b***, **c***)

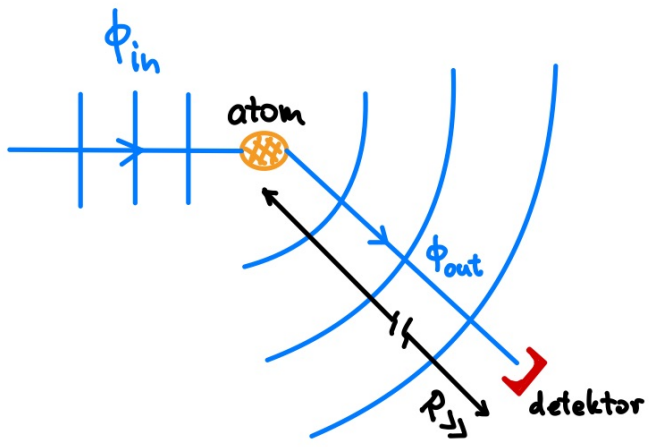
$|\vec{a}| = |\vec{b}| = |\vec{c}| = a$

$\Rightarrow |\vec{a}^*| = |\vec{b}^*| = |\vec{c}^*| = \frac{2\pi}{a}$

DIFRAKCIJA VALA NA KRISTALU

Periodičnost kristalne strukture omogućuje pojavu difrakcije (interferencije) valova valne duljine komparabilne udaljenosti ravnina tj. konstanti rešetke. Time difrakcija valova (X-zrake (rendgenske), elektroni, neutroni) predstavlja najvažniju metodu istraživanja kristalne strukture. U okviru jednostavnog modela opisat ćemo pojavu difrakcije upadnog ravnog vala na periodičkoj rešetci atoma. Pri tome pretpostavljamo da je raspršenje elastično i da se ravni upadni val karakteriziran valnim vektorom **k** raspršuje na elektronskom omotaču atoma "efikasnošću" određenom atomskim strukturnim faktorom.

na jednom atomu:



upadni val:

$\phi_{in} = \phi_0 e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ - ravni val

($\vec{k}\cdot\vec{r}$ = const. - jedn. ravnine)

reflektirani val:

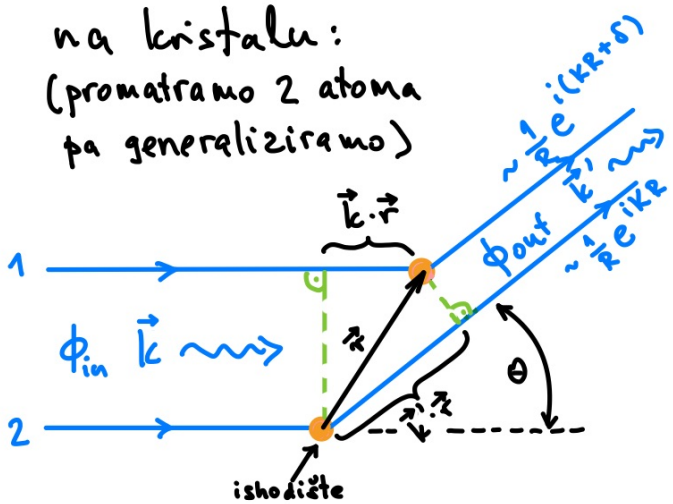
$\phi_{out} = \phi_0 f_a \frac{e^{iKR}}{R}$ - sferni val

f_a ↑ atomski strukturni faktor

ϕ_0 ↑ amplituda vala

(K - valni broj reflektiranog vala)

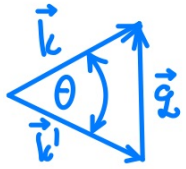
na kristalu:
(promatramo 2 atoma pa generaliziramo)



$|\vec{k}| = |\vec{k}'|$ - elastično raspršenje

$\delta = (\underbrace{\vec{k} - \vec{k}'}_{\equiv \vec{q}})\cdot\vec{r}$

↑ razlika faza upadnog i raspršenog vala

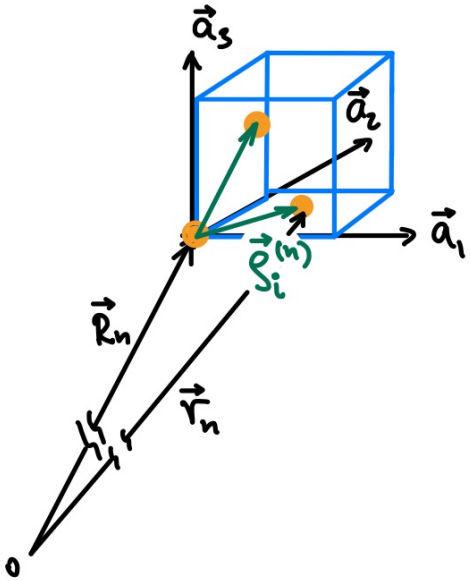


Tražimo konačnu razliku puteva koju su prevalile zrake 1 i 2: ona je određena razlikom projekcija vektora **r** na pravce **k** i **k'**.
Nakon toga generaliziramo razmatranje na N atoma u kristalnoj rešetci (ukupna valna funkcija reflektiranog vala suma je parcijalnih s N atoma):

$$\phi_{out} = \sum_{n=1}^{N} \phi_{out}^{(n)} = \phi_0 \frac{1}{R} e^{ikR} \sum_n f_a^{(n)} e^{i\delta_n}$$

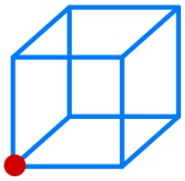
Neka svaka elementarna ćelija ima M atoma u bazi i neka je $\mathcal{N}$ elementarnih ćelija u kristalu ($N = \mathcal{N}M$).

Elementarna ćelija (n-ta) kristala na vektoru položaja **R** u odnosu na izabrano ishodište u kristalu, pri čemu su atomi u bazi, u odnosu na ishodište elementarne ćelije, na položajima **ρ**. Vektor **ρ** može se izraziti u bazi primitivnih vektora strukture, ili u bazi SC ćelija + baza (vidi sliku).



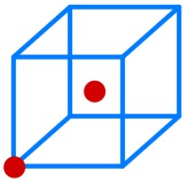
$$\vec{r}_{ni} = \vec{R}_n + \vec{\rho}_i^{(n)}$$

(1) SC ($M=1$)



$\vec{\rho}_1 = (0,0,0)$

(2) BCC ($M=2$)

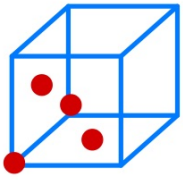


$\vec{\rho}_1 = (0,0,0)$

$\vec{\rho}_2 = \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$

$\Rightarrow \left(\frac{\vec{a}_1}{2}, \frac{\vec{a}_2}{2}, \frac{\vec{a}_3}{2}\right)$

(3) FCC ($M=4$)



$\vec{\rho}_1 = (0,0,0)$

$\vec{\rho}_2 = \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$

$\vec{\rho}_3 = \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$

$\vec{\rho}_4 = \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$

Budući su sve elementarne ćelije identične, sumu po *n* (produkti eksponencijalnih funkcija) nakon uvrštavanja **r**=**R**+**ρ** , možemo izraziti kao produkt dvije sume: po elementarnim ćelijama (*n*) i konstituentima baze (*i*):

$\vec{r}_{ni} = \vec{R}_n + \vec{\rho}_i^{(n)}$

$$\phi_{out} = \phi_0 \frac{e^{ikR}}{R} \underbrace{\sum_{n=1}^{N} e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_n}}_{=S(\vec{q})} \cdot \underbrace{\sum_{i=1}^{M} f_a^{(i)} e^{i\vec{q}\cdot\vec{\rho}_i}}_{=F(\vec{q})}$$

$f_a^{(i)}$ i $\vec{\rho}_i$ ne ovise o n jer su elementarne ćelije iste ⇒ sume su nezavisne

$S(\vec{q})$ – kristalni strukturni faktor

$F(\vec{q})$ – geometrijski strukturni faktor baze

Kristal je periodičan tj.

$$\vec{R}_n = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \qquad \left(\sum_n \to \sum_{n_1,n_2,n_3}\right)$$

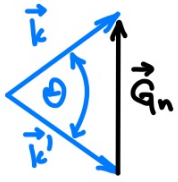
$$\Rightarrow S(\vec{q}) = \sum_{\{n\}} e^{i\vec{q}\vec{R}_n} = N\,\delta_{\vec{q},\vec{G}_n}$$

; $\vec{G}_n$ – vektor recipročne rešetke

(samo $e^{i\vec{q}_n\cdot\vec{R}_n} = 1$, svi ostali $\vec{q}$ u sumaciji po $\{n\}$ daju 0)

Kristalni strukturni faktor $S(\mathbf{q})$ je konačan tj. difrakcija na kristalu daje maksimum (ako pritom strukturni faktor baze $F(\mathbf{q})$ ne iščezava) za raspršenje vala s razlikom valnih vektora **q** tj, kutevima koji odgovaraju takvim **q**, za **q**=**G**. Difrakcijski uzorak u prostoru direktno oslikava simetriju recipročnog prostora.

Odatle direktno slijedi ***Laueova formula***:



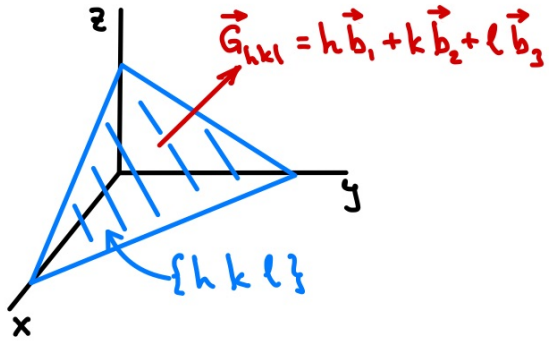
$$\vec{k} - \vec{G}_n = \vec{k}' \,|^2$$

$$k^2 - 2\vec{k}\cdot\vec{G}_n + G_n^2 = k^2$$

$$2\vec{k}\cdot\vec{G}_n = |\vec{G}_n|^2 \quad \Leftrightarrow \quad 2k\sin\frac{\theta}{2} = G_n$$

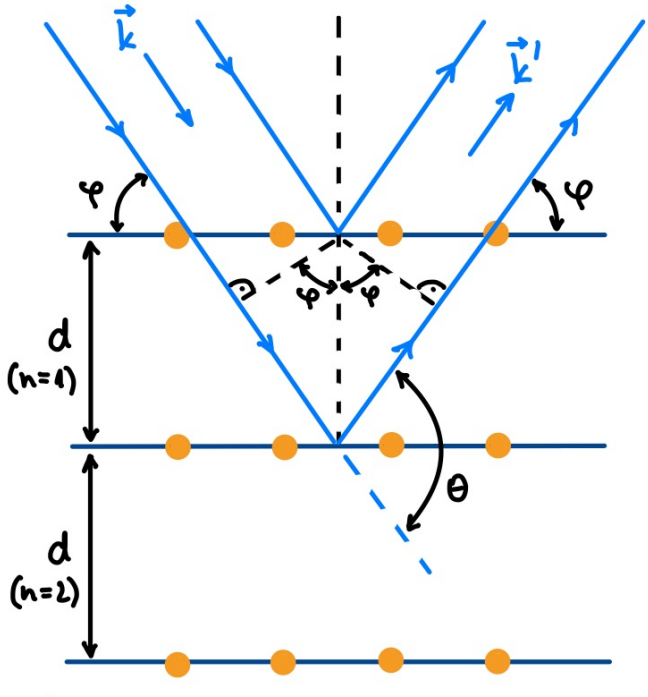
Braggov zakon

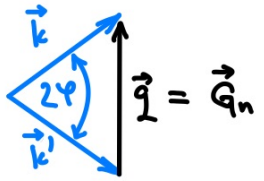
Upadni val raspršuje se na paralelnim kristalnim ravninama i, ovisno o njihovom razmaku *d*, valnoj duljini λ te kutu pod kojim je upao na ravninu φ, daje (ili ne daje) difrakcijski maksimum. Ovisno o simetriji kristala, u njemu se nalazi više skupova paralelnih ravnina na kojima se val raspršuje, a određene su Millerovim indeksima $\{h\,k\,l\}$, odnosno pripadnim vektorom **G** koji je okomit na ravninu.



razmak među ravninama {h k l}:

$$d_{hkl} = 2\pi \frac{n}{|\vec{G}_{hkl}|} \longrightarrow \frac{d}{n} = \frac{2\pi}{G_n}$$





$\theta = 2\varphi$

$$G_n = 2k \sin\frac{\theta}{2}$$

$$G_n = \frac{2\pi}{\frac{d}{n}} \qquad k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$2d \sin\varphi = n\lambda$$

Braggov zakon

određuje Braggovu točku (dozvoljeni $\vec{q}$ za maksimum)

$$\phi_{out} \sim N \cdot \delta_{\vec{q},\vec{G}_{hkl}} \cdot F(\vec{q})$$

određuje intenzitet pod danim $\vec{q}$; da bi se Braggova točka vidjela, mora biti $F(\vec{q}) \neq 0$

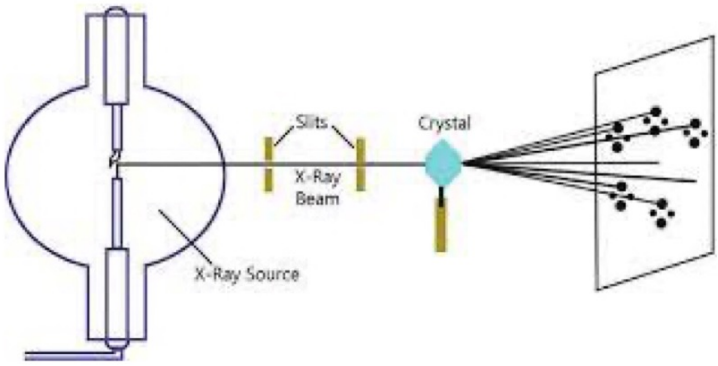
METODE ISTRAŽIVANJA KRISTALNE STRUKTURE

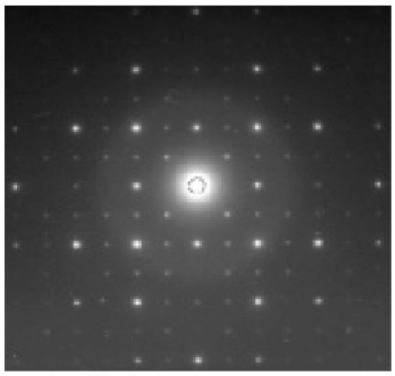
(1) **Difrakcija X-zraka na kristalu**

Ovo je jedna od najvažnijih eksperimentalnih metoda u kristalografiji. X-zrake se koriste jer im je valna duljina komparabilna međuatomskom razmaku tj. razmaku kristalnih ravnina (reda veličine 1Å). Difrakcija X-zraka provodi se u mnogo varijanti, no temeljne tehnike su:

- *Laueova metoda*:

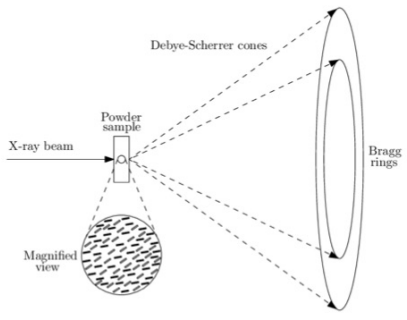
Monokristal se izloži "bijelim" X-zrakama (kontinuirani spektar valnih duljina), a raspršeno zračenje snima se na film. Ovom metodom može se dobro odrediti simetrija kristalne strukture, omjeri udaljenosti ravnina, ali ne i iznosi udaljenosti ravnina tj. konstante kristalne rešetke (jer valna duljina nije točno određena). Maksimumi se javljaju u točkama određenim uvjetima konstruktivne difrakcije.

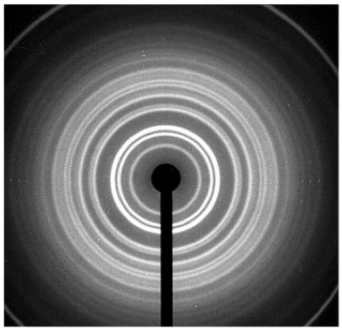


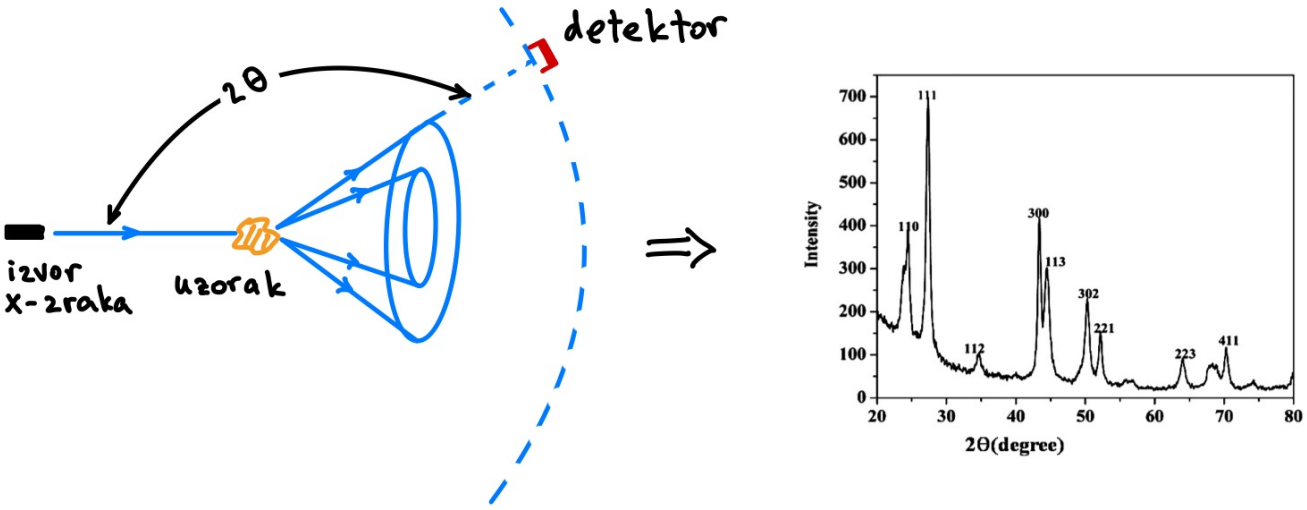


- *Metoda kristala u prahu*:

U kristalnom prahu kristaliti su orijentirani nasumično - uvijek ih je dovoljno da za zadanu valnu duljinu i kut konstruktivne difrakcije daju maksimum duž cijelog konusa pa se na filmu vide koncentrične kružnice.







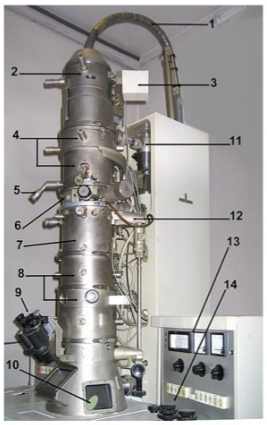
Određivanje $\{h\ k\ l\}$ indeksa kristalnih ravnina koje za izmjereni kut Θ daju difrakcijski maksimum naziva se *indiciranje*.

(2) **Elektronska mikroskopija**

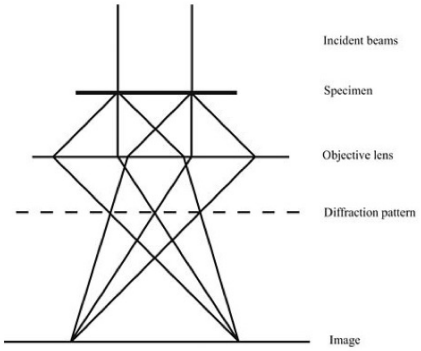
Koristeći valnu prirodu čestica, difraktiramo snop elektrona na kristalu. Ubrzani elektroni razlikom potencijala V imaju impuls p te odgovarajuću valnu duljinu puno manju od X-zraka. Time je omogućena znatno veća rezolucija. Također, elektronski snop prodire dublje u kristal, interagira kulonski s nabijenom strukturom i daje specifičan uvid u nju. Najčešće se koristi *transmisijska elektronska mikroskopija (TEM)* na tankom filmu uzorka, a slika na fluorescentnom ekranu snima se CCD kamerom.

$$p = \sqrt{2meV}$$

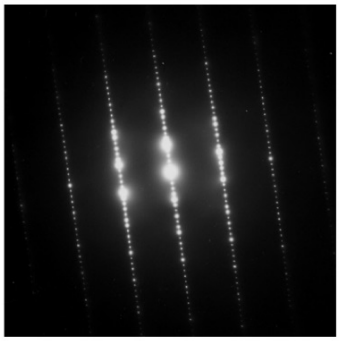
$$\lambda = \frac{h}{p} \sim 1\ \text{pm} \div 1\ \text{Å}$$



TEM



shematski prikaz mjerenja paralelnim snopom



difrakcijska slika

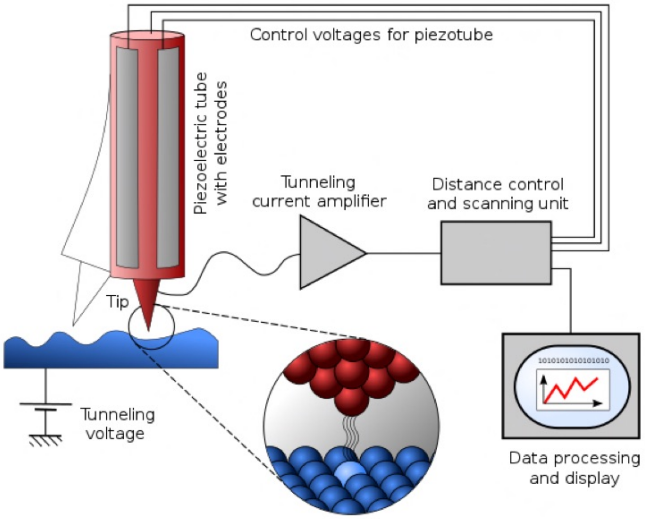
(3) **Neutronska difrakcija**

Neutroni, kao neutralne čestice, prodiru duboko u strukturu i u potpunosti se raspršuju na atomskim jezgrama u kristalnoj strukturi (za razliku od X-zraka i elektrona koji to čine uglavnom na elektronskom omotaču) nuklearnim međudjelovanjem, a razlikuju i različite izotope materijala. Pored toga, budući da posjeduju magnetski moment, raspršuju se i na magnetskim momentima u kristalnoj strukturi pa su pogodni za istraživanje magnetizma. Posebno se koriste za precizna mjerenja eksitacija kristalne rešetke na titranje (fononi). Kako se koriste tzv. "termalni neutroni", za mjerenja je potrebno imati nuklearni reaktor, a zbog neutralnosti se i teško detektiraju.

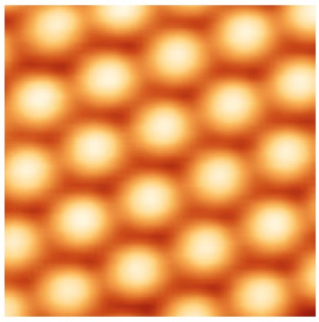
$$E = \frac{p^2}{2m} \Rightarrow \lambda\,[\text{Å}] = \frac{0.28}{\sqrt{E(\text{eV})}}$$

(4) **STM** ("scanning tunnelling microscope")

Tehnika se sastoji od vodljivog vrha ("tip") koji se piezoelektričnom kontrolom (x,y) koordinata pomiče iznad površine uzorka s atomskom preciznošću ne dodirujući ga. Uzorak mora biti vodljiv te se dovođenjem razlike potencijala između vrha i uzorka ostvaruje tunelirajuća struja. Vrh se pomiče održavajući konstantnu struju tj. na istoj udaljenosti od površine, snimajući "z-koordinatu" na svakom (x,y) položaju. Tako se snimaju korugacije površine tj. konture koje čine atomi na njoj s preciznošću ~1Å.



shematski prikaz STM-a



površina silicijevog karbida (SiC)
(heksagonalna rešetka; a=0.3 nm)

DEFEKTI U KRISTALNOJ STRUKTURI

Defekt u kristalu jest *lokalno odstupanje* od idealne periodičnosti. Važni su jer mnoga svojstva materijala određena su upravo defektima, npr. električni otpor, toplinska vodljivost, čvrstoća itd.

Defekte dijelimo na:
- *statičke defekte*: geometrijske nepravilnosti u kristalu, ne ovise o vremenu
- *dinamičke defekte*: elementarna pobuđenja stupnjeva slobode u kristalu, formiraju se kratkotrajno u vremenu pod utjecajem vanjskih pobuda (EM zračenje, tlak…)

Elementarna pobuđenja u kristalu:
- fononi: kvanti harmoničkog titranja kristalne rešetke
- eksitoni: vezana stanja elektron - šupljina
- magnoni: spinski valovi u magnetskim materijalima
- plazmoni: kvanti kolektivnog titranja elektronske plazme
- polaritoni: hibridizirana stanja titranja rešetke i EM vala
- polaroni: vezana stanja elektrona i lokalne deformacije rešetke (fononi)

Kristal se u cjelini nalazi u pobuđenom stanju (kolektivna pobuđenja), a distribucija tih pobuđenja po energiji zadovoljava uglavnom Bose-Einsteinovu statistiku.

Pored defekata izazvanih vanjskom pobudom, glavni uzrok njihovog nastanka je termodinamički: konačna temperatura T i entropija sustava S

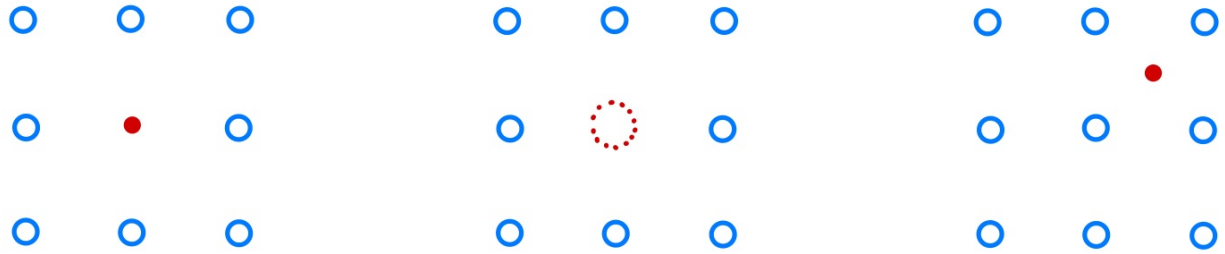
$G = U + pV - TS$

$S = k_B \ln B$

B = "termodinamička vjerojatnost" tj. broj mikroskopskih konfiguracija sustava koji vodi istom makroskopskom stanju energije

Formiranje defekta u kristalu povećava unutrašnju energiju U, ali istvremeno povećava i entropiju S te time smanjuje Gibbsovu energiju G. Na konačnoj temperaturi T, broj defekata određen je minimumom Gibbsove energije.

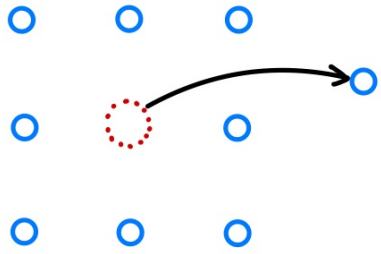
Statički točkasti defekti



supstitucijska primjesa | vakancija | intersticijska primjesa

- *Schottkyev defekt*

Nastaje izbacivanjem atoma s regularnog mjesta u rešetci iz kristala (npr. zračenjem) pri čemu u kristalu nastaje vakancija



N = broj regularnih mjesta u kristalnoj rešetci

N_s = broj Schottkyevih defekata u termalnoj ravnoteži

B = broj načina kako možemo realizirati N_s defekata na N regularnih mjesta

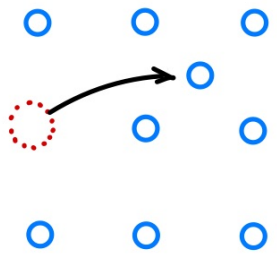
$$B = \frac{N!}{N_s!\,(N-N_s)!}$$

Minimizira se slobodna energija $F=U-TS = E_sN_s - k_BT \ln(B)$ po N_s, gdje je E_s energija potrebna za formiranje jednog Schottkyevog defekta, uz uvjet $N >> N_s >> 1$ te konstantan tlak i volumen. Broj defekata u termalnoj ravnoteži je:

$$N_s = N e^{-\frac{E_s}{k_B T}}$$

- *Frenkelov defekt*

Nastaje izbacivanjem atoma s regularnog mjesta u rešetci kristala i njegovim dovođenjem u intersticijski položaj, pri čemu u kristalu nastaje vakancija i intersticijska primjesa



N = broj regularnih mjesta u kristalnoj rešetci
N' = broj mogućih intersticijskih položaja (ovisno o simetriji kristala)
E_F = energija formiranja jednog Frenkelovog defekta
N_F = broj Frenkelovih defekata u termalnoj ravnoteži
B = broj realizacija N_F defekata na N regularnih položaja za sve moguće konfiguracije N' intersticijski dozvoljenih mjesta

$$B = \frac{N!}{N_F!\,(N-N_F)!} \cdot \frac{N'!}{N_F!\,(N'-N_F)!}$$

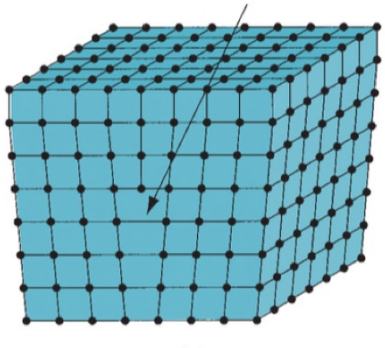
Minimizacija slobodne energije uz uvjet $N, N' >> N_F >> 1$ daje:

$$N_F = \sqrt{N \cdot N'}\, e^{-\frac{E_F}{2k_B T}}$$

Statički linijski defekti - dislokacije

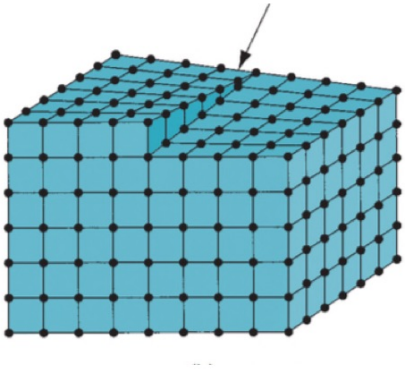
Kod ovakvih defekata periodičnost rešetke lokalno je narušena na razini dijela kristalne ravnine.

- *bridna dislokacija*:



Jedna kristalna ravnina je uklonjena iz strukture na tom mjestu (strelica).

- *vijčana dislokacija*:



Dolazi do paralelnog pomaka ravnina poput uvrtanja.

Plastične deformacije kristala nastaju gibanjem i preraspodjelom dislokacija.

II. KEMIJSKE VEZE I MEĐUATOMSKE INTERAKCIJE U KRISTALIMA

Uvođenjem pojma kristala postulirali smo uređeno stanje. Konstituenti kristala (atomi, ioni, molekule itd.) vežu se u kristal i formiraju ga posredstvom sila od kojih je najvažnije kulonsko međudjelovanje i kvantna mehanika. Te sile efektivno formiraju više tipova veza ovisno o tipu objekata koji u kristalu međudjeluju, pa tako razlikujemo:

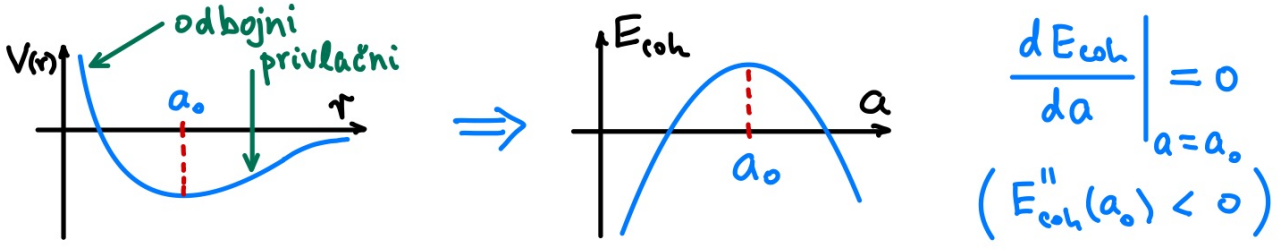
- ionska veza
- kovalentna veza
- van der Waalsova veza
- vodikova veza
-metalna veza

te se shodno tome formira više tipova kristala (ionski kristali, molekulski kristali, metali itd.).

Nastajanje uređenog stanja (kristal) međudjelovanjem atoma rezultat je termodinamike tj. snižavanja totalne energije sustava ulaženjem u uređeno stanje u odnosu na neuređeno. Razlika energije kristalnog stanja E_{cryst} i neuređenog stanja E_0 prije formiranja kristalne strukture naziva se *KOHEZIVNA ENERGIJA* kristala:

$$E_{coh} = E_0 - E_{cryst} > 0$$

Kohezivna energija kristala određuje svojstva kristala, temperaturu tališta itd. U kristalima kohezivna energija je reda veličine 1 eV.
Ako se formiralo kristalno stanje, znači da kohezivna energija kao funkcija međuatomske udaljenosti a ima maksimum za $a=a_0$ - to je konstanta kristalne rešetke. Tipične vrijednosti a_0 su reda veličine 1Å. Ovo je posljedica oblika potencijala među atomima.

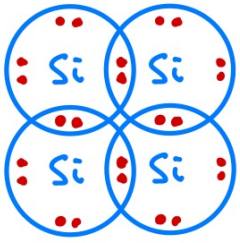


Međudjelovanja koja dovode do formiranja kristala:
- elektron(-) - elektron(-): odbijanje zbog kulonske sile i Paulijevog principa
- ion(+) - ion(+): odbijanje zbog kulonske sile
- elektron(-) - ion(+): privlačenje zbog kulonske sile
- kvantna mehanika: Ako delokaliziramo elektron da umjesto jednom atomu pripada cijelom kristalu, smanjit ću mu se kinetička energija. To je rezultat relacija neodređenosti $\Delta x\, \Delta p \sim \hbar$. Povećanjem Δx, smanjuje se Δp, a time i kinetička energija $E_{kin} \sim (\Delta p)^2$.

(1) **KOVALENTNA VEZA**

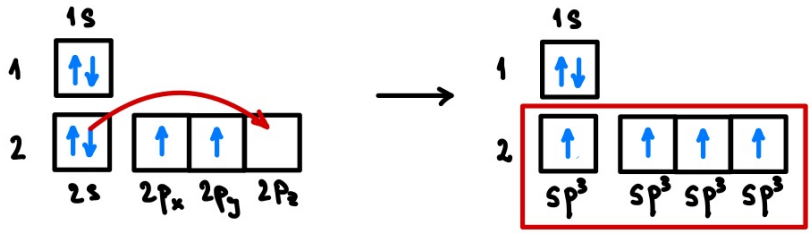
Kovalentnom vezom vežu se pretežno atomi s *polupopunjenom* vanjskom ljuskom, tako da atomi u vezi tvore zajednički elektronski par (svaki atom u vanjsku ljusku onog drugog daje jedan elektron suprotnog spina i tako ju nadopuni do stabilne elektronske konfiguracije - potpuno popunjena ljuska bez spinski nesparenih elektrona. Ovo je vrlo jaka veza s kohezivnom energijom reda veličine 10eV.
Tipični kovalentni kristali su elementi IV grupe koji kristaliziraju u *dijamantnoj* rešetci.

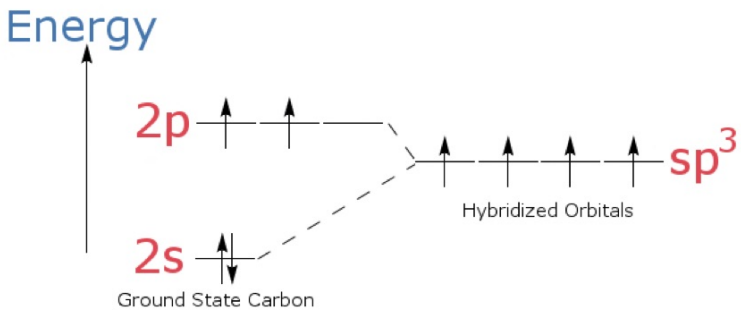
	Si	Ge	B	C (dijamant)
E_{coh} [eV]	4.64	3.86	5.81	7.37

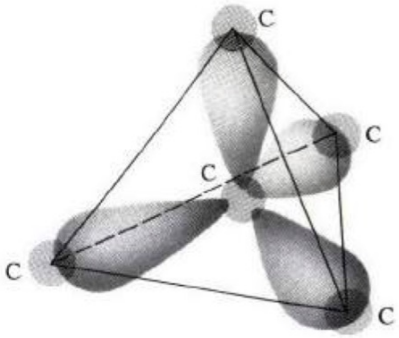


Ovi kristali nastaju *s-p* hibridizacijom atomskih orbitala (napose, sp^3 hibridizacijom u gornjem slučaju). Ulaženjem u kovalentnu vezu, *s* i *p* orbitale izjednačavaju se u energiji, čime kvantnomehaničke valne funkcije hibridiziranih stanja postaju linearne kombinacije jedne *s* i tri moguće *p*-orbitale (*x,y,z*). Odlika ove veze je prostorna *usmjerenost* (elektronskog oblaka vjerojatnosti nalaženja).

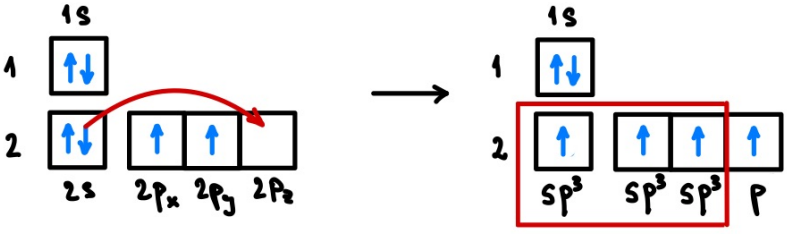
primjer: ugljik u alotropskoj modifikaciji dijamanta (sp^3-hibridizacija - molekula je tetraedarskog oblika i vodi na dijamantnu rešetku):

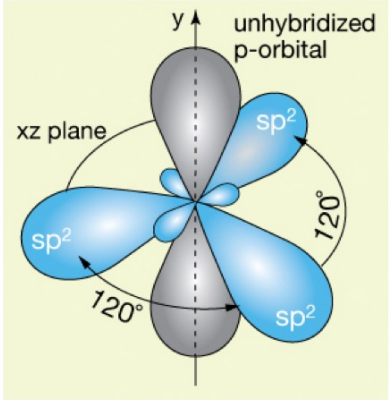






primjer: ugljik u alotropskoj modifikaciji grafena (sp^2-hibridizacija - molekula je planarna i vodi na 2D saćastu rešetku, jedna *p*-orbitala ostaje nehibridizirana (okomita na ravninu kristala) i ona je odgovorna za vodljiva svojstva grafena/grafita jer omogućava delokalizaciju elektrona stvaranjem π-veze):



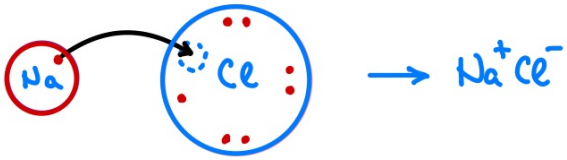


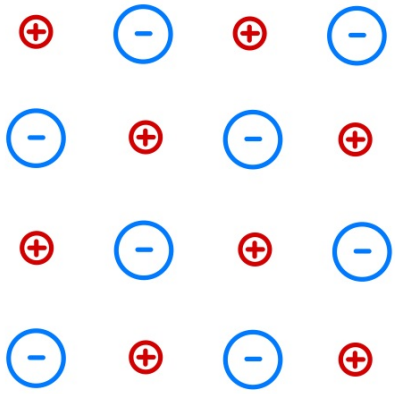
(2) **IONSKA VEZA**

Ionska veza karakteristična je za elemente čije su vanjske ljuske gotovo popunjene (npr. alkalijski halkogenidi). Stvaranjem veze jedan atom oduzima elektron iz vanjske ljuske drugom i njim nadopunjava svoju elektronsku konfiguraciju. Time se formiraju dva iona suprotnih naboja koji se kulonski privlače. Tipične kohezivne energije su 5 - 10 eV.

	NaCl	KF	AgBr
E_{coh} [eV]	7.93	8.24	8.76

npr. NaCl:





Kulonska energija strukture sastavljene od + i - iona ovisno o njihovoj međusobnoj udaljenosti $r_{i,j}$, dodajući uvijek odbojni član koji dolazi od Paulijevog principa kad se ioni previše približe (udaljenosti komparabilne atomskom radijusu a_H) pa se elektronski oblaci počnu preklapati (to vodi do eksitacije elektrona u više pobuđeno stanje jer se dva elektrona ne mogu nalaziti u istom kvantnom stanju - energija se povećava i karakterizirana je konstantom ϵ), može se napisati u obliku:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \left[\epsilon e^{-\frac{r_{ij}}{a_H}} \pm \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \right] < 0$$

↑ da bi kristal postojao

↑ kulonski član:
+ : za istoimene (odbojno)
− : za raznoimene (privlačno)

↑ odbojni Paulijev član

Normirajmo udaljenost $r_{i,j}$ na udaljenost najbližih susjednih iona R, tj. izrazimo ju preko diskretne bezdimenzionalne veličine $p_{i,j}$: $r_{i,j} = R p_{i,j}$

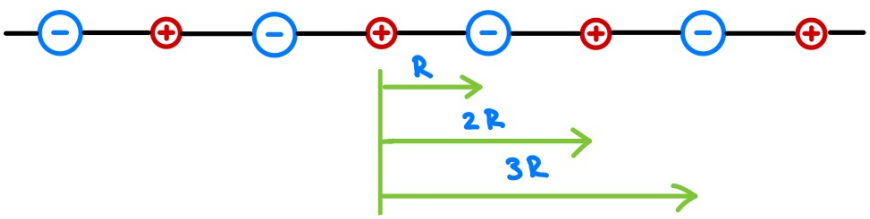
Nadalje, u Paulijevom članu zadržimo samo doprinose Z prvih susjeda jer taj doprinos pada izrazito brzo s međusobnom udaljenošću atoma.
Energiju možemo napisati u obliku:

$$E = N\left[z \cdot \epsilon\, e^{-\frac{R}{a_H}} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R} \underbrace{\sum_{\substack{j \\ j\neq i}} \frac{\mp 1}{p_{ij}}}_{\equiv \alpha_M} \right]$$

$$\alpha_M = \sum_{\substack{j \\ j\neq i}} \frac{\mp 1}{p_{ij}} \quad ; \quad \ominus \text{ istoimeni} \quad \oplus \text{ raznoimeni}$$

α_M = Madelungova konstanta: Ova suma predstavlja ozbiljan matematički problem. Suma je alternirajuća te zbog toga sporo konvergira - to je posljedica dugodosežnosti kulonske interakcije. 1D slučaj može se riješiti egzaktno, ali za njezino općenito rješavanje pribjegava se nizu metoda (Evjen - Frank, numerika, itd.).

Madelungova konstanta za 1D ionski kristal:



$$\alpha_M = 2 \cdot \left[\frac{+1}{1} + \frac{-1}{2} + \frac{+1}{3} + \frac{-1}{4} + \cdots \right]$$
$$= 2 \cdot \left[1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \cdots \right]$$
$$= 2 \ln(2)$$

Optimalnu udaljenost susjednih iona $R=R_0$ (konstanta rešetke) nalazimo minimiziranjem energije E po udaljenosti R:

$$\left.\frac{dE}{dR}\right|_{R_0} = 0$$

$$N\left[z\epsilon\left(-\frac{1}{a_H}\right)e^{-\frac{R_0}{a_H}} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R_0^2}\alpha_M\right] = 0$$

$$z\epsilon\, e^{-\frac{R_0}{a_H}} = \frac{a_H e^2}{4\pi\varepsilon_0 R_0^2}\alpha_M$$

$$\Rightarrow E = -N\frac{e^2\alpha_M}{4\pi\varepsilon_0 R_0}\left(1-\frac{a_H}{R_0}\right)$$

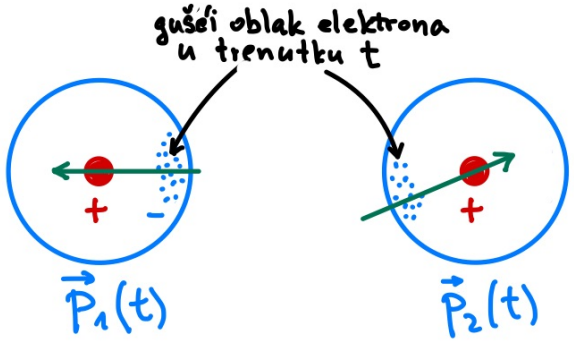
Za NaCl je:
- Madelungova konstanta: $\alpha_M \approx 1.76$
- kulonska energija po 1 atomskom paru: $E_c^{1\,par} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R_0}\alpha_M \simeq 7.26\ eV$

(3) **Van der Waalsova veza**

VdW vezu stvaraju neutralne molekule ili atomi s potpuno popunjenim vanjskim ljuskama (npr. kristali plemenitih plinova, molekulski kristali). Privlačenje nastaje dipol-dipol interakcijom i to između dipola koje atomi međusobno induciraju jedan u drugom (*fluktuirajući dipoli*). Odbojni dio interakcije nastaje zbog Paulijevog principa kad se elektronski oblaci počnu prekrivati na udaljenostima komparabilnim atomskom radijusu a_H. Nema dijeljenja i delokalizacije elektrona pa je ova veza puno slabija od kovalentne ili ionske, kohezivna energija tipično je reda veličine 0.1eV.

	Ar	Ne	Kr	Xe	H_2	CH_4
E_{coh} [eV]	0.08	0.02	0.12	0.17	0.01	0.1

- "fluktuirajući dipol":



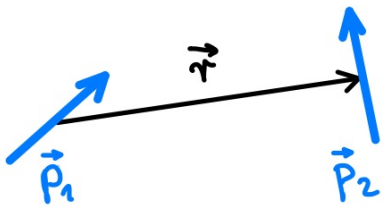
gustoća elektronskog oblaka fluktuira u vremenu (efektivnim periodom T) pa je:

$$\langle \vec{p} \rangle = \frac{1}{T}\int_0^T \vec{p}(t)\,dt = 0$$

$$\langle |\vec{p}|^2 \rangle = \frac{1}{T}\int_0^T |\vec{p}(t)|^2\,dt \neq 0$$

Atom 1 svojim dipolnim električnim poljem inducira dipol u atomu 2, time su dipolni momenti atoma 1 i 2 *korelirani*.

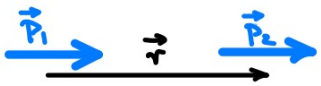
Energija interakcije dva dipola na udaljenosti r:



$$U = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left[\frac{\vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2}{r^3} - 3\frac{(\vec{p}_1\cdot\vec{r})(\vec{p}_2\cdot\vec{r})}{r^5}\right]$$

Za estimaciju energije vezanja promotrit ćemo ekstremalne situacije konfiguracija dva dipola i koristiti onu najniže energije jer samokorelirani dipoli ionako će se samosuglasno postaviti u nju.

1)



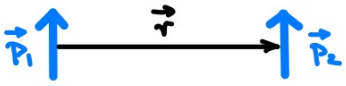
$$U = \frac{p_1 p_2 \cos 0}{r^3} - 3\frac{p_1 r \cos 0 \cdot p_2 r \cos 0}{r^5} = -2\frac{p_1 p_2}{r^3}$$ ✓ (najniža energija)

2)

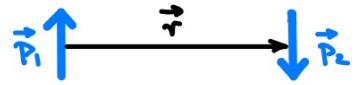


$$U = \frac{p_1 p_2 \cos \pi}{r^3} - 3\frac{p_1 r \cos 0 \cdot p_2 r \cos \pi}{r^5} = +2\frac{p_1 p_2}{r^3}$$

3)



$$U = \frac{p_1 p_2 \cos 0}{r^3} - 3\frac{p_1 r \cos\frac{\pi}{2} \cdot p_2 r \cos\frac{\pi}{2}}{r^5} = +\frac{p_1 p_2}{r^3}$$

4) 

$$U = \frac{p_1 p_2 \cos\pi}{r^3} - 3\frac{p_1 r\cos\frac{\pi}{2}\cdot p_2 r\cos\frac{\pi}{2}}{r^5} = -\frac{p_1 p_2}{r^3}$$

Red veličine interakcijske energije je: $U \sim -\frac{p_1 p_2}{r^3}$

Potencijal dipola 1 na položaju **r**:

$$V_1(\vec{r}) = \frac{\vec{p}_1\cdot\vec{r}}{r^3} \underset{(\vec{p}\parallel\vec{r})}{=} \frac{p_1}{r^2}$$

Električno polje dipola 1 na položaju **r**:

$$\begin{aligned}
\vec{E}_1(\vec{r}) &= -\vec{\nabla} V_1(\vec{r}) \\
&= -\left(\hat{x}\partial_x + \hat{y}\partial_y + \hat{z}\partial_z\right)\frac{p_1}{x^2+y^2+z^2} \\
&= -\hat{x}\frac{-p_1\cdot 2x}{(x^2+y^2+z^2)^2} - \hat{y}\frac{-p_1\cdot 2y}{(x^2+y^2+z^2)^2} - \hat{z}\frac{-p_1\cdot 2z}{(x^2+y^2+z^2)^2} \\
&= \frac{2p_1}{r^4}\underbrace{\left(\hat{x}x+\hat{y}y+\hat{z}z\right)}_{\vec{r}} \\
&= \frac{2p_1}{r^3}\hat{r} \underset{(\vec{p}_1\parallel\vec{r})}{=} \frac{2\vec{p}_1}{r^3} \sim \frac{\vec{p}_1}{r^3}
\end{aligned}$$

Dipol 2 induciran je djelovanjem polja dipola 1. Možemo reći da je dipol 1 pobuda, a dipol 2 odziv na tu pobudu. O tome će biti više riječi u poglavlju o dielektričnom odzivu, a za sada prihvatimo činjenicu da je (mala) pobuda vezana s odzivom linearnom vezom preko *odzivne funkcije*. U slučaju da je pobuda električno polje, a odziv na njega dipolni moment, odzivna funkcija naziva se *atomska polarizabilnost* α, i govori o susceptibilnosti atoma da se djelovanjem polja u njemu inducira dipolni moment određenog iznosa.

$$\vec{p}_2 = \alpha\vec{E}_1 = \alpha\frac{\vec{p}_1}{r^3}$$

Potencijalna energija dipola 2 u polju dipola 1 stoga je:

$$U = -\vec{p}_2 \cdot \vec{E}_1 = -\frac{\vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2}{r^3} = -\frac{\vec{p}_1}{r^3}\,\alpha\,\frac{\vec{p}_1}{r^3} = -\alpha\,\frac{p_1^2}{r^6}$$

Nakon usrednjavanja po vremenu nalazimo:

$$U(r) \sim -\alpha\,\frac{\langle p^2 \rangle}{r^6} \equiv -\frac{B}{r^6}$$

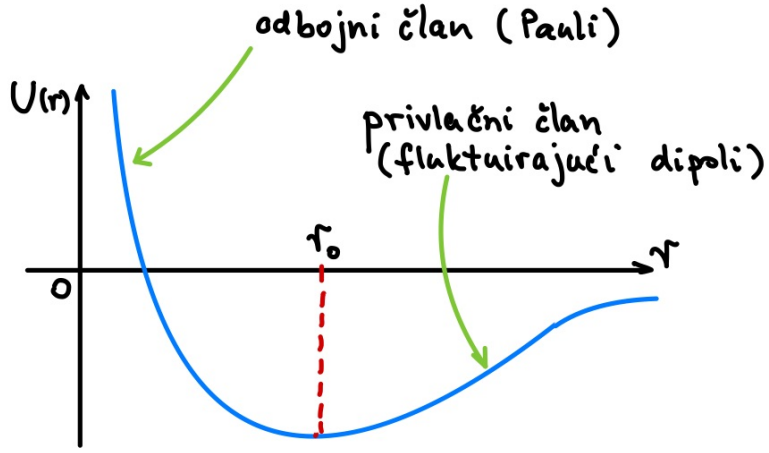
Ovo je privlačni dio interakcije (negativan je), karakteriziran konstantom B koja ovisi o atomskoj polarizabilnosti i vremenskom prosjeku kvadrata induciranog atomskog dipola.

Odbojni dio interakcijskog potencijala uzrokovan je Paulijevim principom kada se elektronski oblaci počnu preklapati (udaljenosti komparabilne s a_H) pa elektroni jednog atoma moraju prijeći u viša pobuđena stanja. Taj proces vrlo naglo poveća energiju sustava, ali isto tako vrlo brzo trne s udaljenošću većom od a_H. Modeliramo ga fenomenološki nekom brzo-trnućom funkcijom. Tradicionalno se koriste modeli potencijala:

$$U(r) = \frac{A}{r^{12}} \quad \text{ili} \quad U(r) = \epsilon\, e^{-\frac{r}{a_H}}$$

Ukupni potencijal između neutralnih atoma s fluktuirajućim dipolima modelira se *LENNARD - JONESOVIM POTENCIJALOM* karakteriziranim konstantama $A, B > 0$:

$$U(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6}$$



(4) **VODIKOVA VEZA**

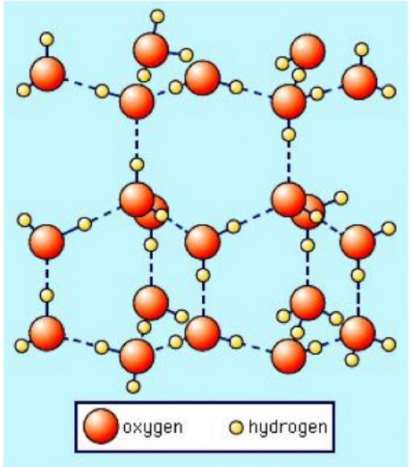
Vodikova veza (H-veza) ostvaruje se atomom vodika koji povezuje dva susjedna atoma na način da mu jedan od njih oduzme elektron te od njega ostane samo jezgra - proton. Taj proton nalazi se između susjednih atoma u dvostrukoj potencijalnoj jami podijeljenoj barijerom kroz koju proton tunelira "od jednog do drugog atoma" (u biti nalazi se u linearnoj kombinaciji dva degenerirana kvantna stanja u susjednim jamama koja potom tvore vezano stanje niže energije i antivezno stanje više energije). Možemo reći da mu se delokalizacijom snižava kinetička energija, ali, budući je masa protona velika, taj dobitak u energiji vezanja je mali. Posljedica je vrlo mala kohezivna energija ovakvih sustava, tipično 0.01 - 0.1 eV. Dovoljan je paketić energije ekvivalentan pedesetak kelvina da ju razori. Upravo ta "slabost" H-veze od iznimne je važnosti posebice za životne procese (npr. DNK lanci spojeni su upravo H-vezom, a repliciraju se njezinim otvaranjem i zatvaranjem).

	FH···F	H_2O (led)	amid–H_2O NH···O
E_{coh} [eV]	1.69	0.22	0.08

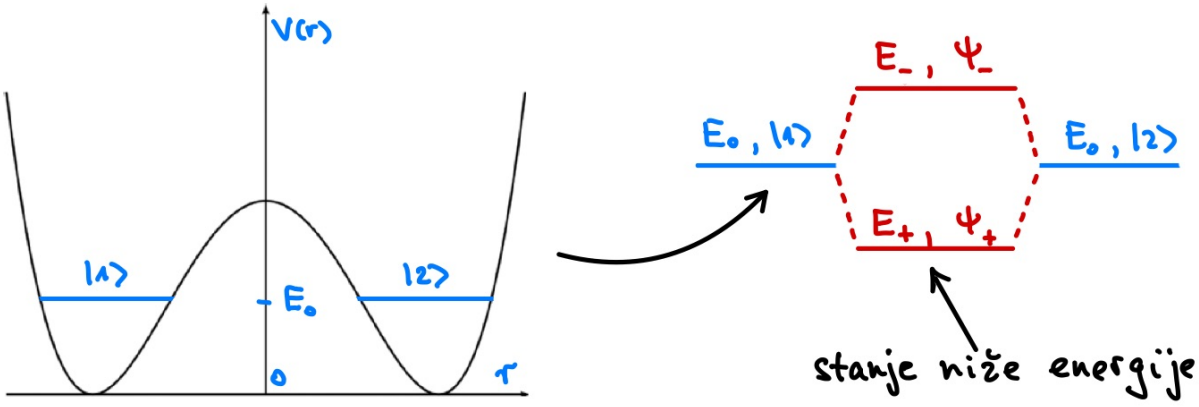
primjer: $(HF_2)^-$



primjer: H_2O (led)



model: Dvostruka potencijalna jama - sastoji se od jame 1 i 2 s barijerom između. Vlastita stanja protona u jamama su $|1\rangle$ i $|2\rangle$, a energija E_0 je degenerirana u obje. Između jama postoji tuneliranje karakterizirano matričnim elementom $-W$, totalna valna funkcija linearna je kombinacija stanja $|1\rangle$ i $|2\rangle$.



$$H\Psi = E\Psi$$

$$H = \begin{bmatrix} E_0 & -W \\ -W & E_0 \end{bmatrix}, \quad \Psi = a|1\rangle + b|2\rangle$$

---

svojstvene energije:

$$\begin{bmatrix} E_0 & -W \\ -W & E_0 \end{bmatrix}\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = E\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{vmatrix} E_0-E & -W \\ -W & E_0-E \end{vmatrix} = 0$$

$$(E_0-E)^2 - W^2 = 0$$

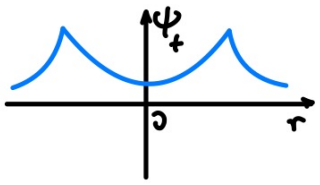
$$E_\pm = E_0 \mp W$$

svojstvene funkcije: $\begin{bmatrix} E_0-E_\pm & -W \\ -W & E_0-E_\pm \end{bmatrix}\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = 0$

⊕ SIMETRIČNA: ✓ $\Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + |2\rangle)$

$$\begin{bmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = 0$$

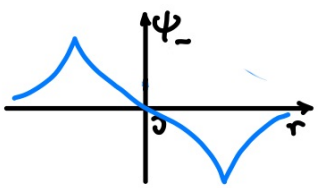
$a = b \Rightarrow$



⊖ ANTISIMETRIČNA $\Psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle - |2\rangle)$

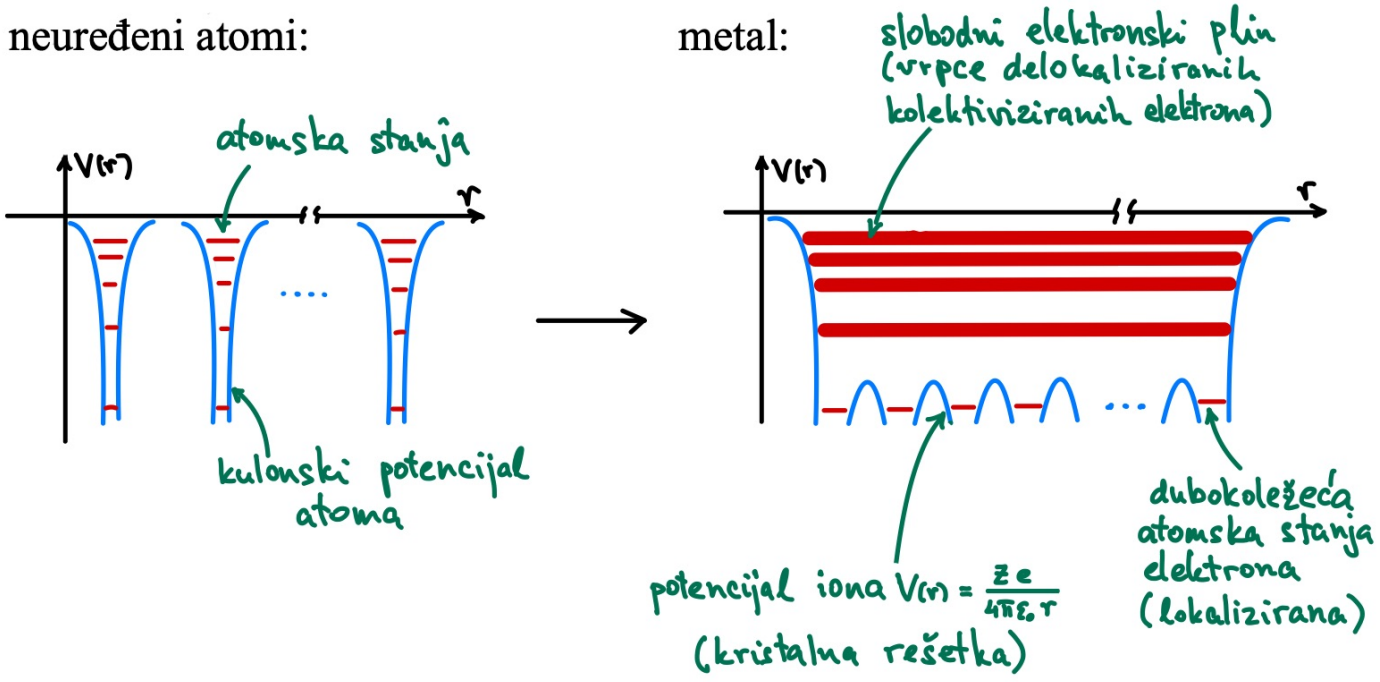
$$\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix}\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = 0$$

$a = -b \Rightarrow$



(5) **METALNA VEZA**

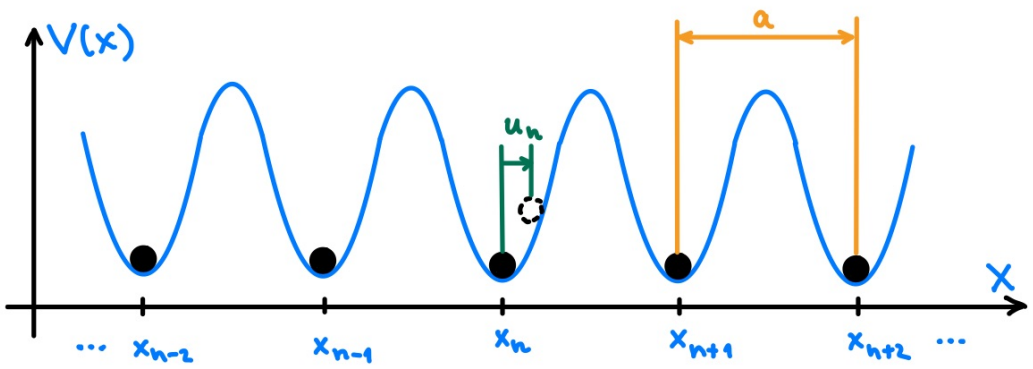
Materijale koji formiraju kristal metalnom vezom nazivamo metalima. To je većina elemenata. Najvažnija odlika ove veze je da atomi, formiranjem kristalnog stanja, otpuštaju elektrone iz vanjskih ljuski u kondenzat te oni prestaju biti lokalizirani na matičnom atomu i pripadaju cijelom kristalu. Tako kolektivizirani elektroni čine vrpce čija je energija, ovisno o popunjenosti vrpce, niža od energije (sume) atomskih stanja. Delokalizacijom elektrona s atoma na cijeli kristal značajno mu se spušta kinetička energija (zbog ranije spomenutih relacija neodređenosti). Svaki atom otpušta Z elektrona u kondenzat te od njega ostaje Z-puta ionizirani atom. Ukupna struktura električki je neutralna. Elektroni se u kristalu gibaju gotovo slobodno u dobroj aproksimaciji kao plin neutralnih čestica. Uzrok tome je što su vrlo efikasni u zasjenjenju kako pozitivne ionske rešetke koja preostane, tako i vanjskih elektrostatskih polja narinutih na kristal, pa tako i vlastitog naboja. Slobodno gibanje elektrona zaslužno je za dobru električnu i toplinsku vodljivost metala. Također, metalna veza, za razliku od kovalentne, nema usmjerenost u prostoru te su zbog toga metali pogodni za mehaničke deformacije.Tipične kohezivne energije su 1 - 10 eV. Ima više modela za opis metalne veze, nekim od njih detaljnije ćemo se pozabaviti kasnije.



III. DINAMIKA KRISTALNE REŠETKE

Postulirali smo savršeni kristal u kojem se u beskonačnoj 3D periodičkoj strukturi atomi nalaze nepomični u čvorovima kristalne rešetke. Ti položaji odgovaraju minimumima periodičkog kristalnog potencijala koji formira kristalno uređenje. Atomi, međutim, oko položaja definiranih minimumima potencijala (ravnotežni položaji) mogu titrati. Za dovoljno male pomake od ravnotežnih položaja, potencijal se može aproksimirati harmoničkim, a gibanje opisati kao harmoničko titranje atoma. Opis takvog gibanja vrši se vezanim diferencijalnim jednadžbama koje involviraju koordinate svih atoma u kristalu. Linearnim kombinacijama tih koordinata mogu se naći svojstveni modovi titranja sustava te na taj način diferencijalne jednadžbe razvezati i riješiti. Međutim, time prelazimo na kolektvne modove gibanja svih atoma u kristalu te ne možemo više govoriti o titranjima pojedinačnih atoma. Kvanti takvog kolektivnog titranja kristalne rešetke nazivaju se *fononima*.
Kristal je trodimenzionalan, a prelazak na kolektivne svojstvene modove razvezuje jednadžbe gibanja i po svojstvenim smjerovima (polarizacije) u 3D sustavu. Efektivno, sustav od N vezanih atoma koji titraju svodi se na sustav $3N$ nevezanih (jednodimenzionalnih) harmoničkih oscilatora.

Za ilustraciju promotrimo najjednostavniji slučaj 1D rešetke atoma mase m s ravnotežnim položajima x_n i odmacima od njih u_n, u periodičkom kristalnom potencijalu $V(x)$, razmaknutim za konstantu rešetke a.



Dozvolimo atomima male pomake oko ravnotežnih položaja, i razvijmo potencijal $V(x)$ po malim pomacima u_n oko ravnotežnih položaja x_n (kako je potencijal periodičan, razvoj je isti za svaki n):

$$V(u_n) = V_0 + \frac{\partial V}{\partial x}\Big|_{x=x_n} \cdot u_n + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\Big|_{x=x_n} \cdot u_n^2 + \cancel{\ldots} \approx \frac{\beta}{2} u_n^2 \rightarrow$$

harmonički potencijal $V(x) \sim x^2$;

$= 0$ (minimum $V(x)$)

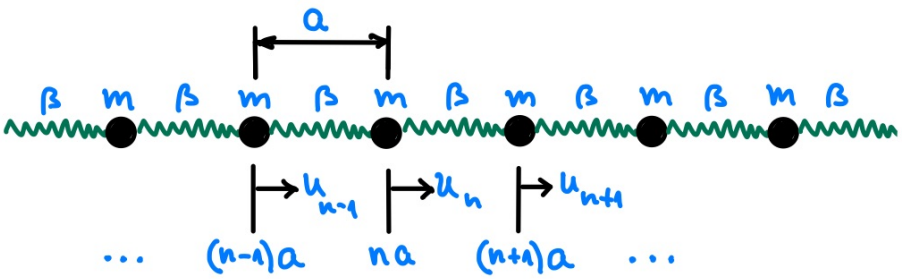
$\equiv \beta$

$\equiv 0$ (odabir ishodišta energije)

β: konstanta elastičnosti „opruge"

Hookeov zakon: $\vec{F} = -\text{grad}\, V = -\beta u_n \hat{x}$

Sustav se efektivno ponaša kao lanac masa m međusobno povezanih oprugama konstante elastičnosti β:



Pretpostavimo da su elastične sile kratkodosežne te da svaki atom indeksa n osjeća samo međudjelovanje sa svojim *prvim susjedima* n-1 i n+1. U toj aproksimaciji elastična energija n-tog atoma je:

$$\frac{\beta}{2}(u_n - u_{n-1})^2 + \frac{\beta}{2}(u_n - u_{n+1})^2$$

Ukupna elastična energija lanca suma je doprinosa elastičnih energija svih atoma:

$$U = \ldots + \frac{\beta}{2}(u_{n-2} - u_{n-1})^2 + \frac{\beta}{2}(u_{n-1} - u_n)^2 + \frac{\beta}{2}(u_n - u_{n+1})^2 + \frac{\beta}{2}(u_{n+1} - u_{n+2})^2 + \ldots$$

Ukupna kinetička energija lanca je: $T = \ldots + \frac{m}{2}\dot{u}_{n-1}^2 + \frac{m}{2}\dot{u}_n^2 + \frac{m}{2}\dot{u}_{n+1}^2 + \ldots$

Iz lagrangijana sustava $\mathscr{L}=T-U$, pomoću Euler - Lagrangeovih jednadžbi

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial \mathscr{L}}{\partial \dot{u}_n} - \frac{\partial \mathscr{L}}{\partial u_n} = 0$$

nalazimo jednadžbe gibanja za sve koordinate u_n:

$$m\ddot{u}_n + \frac{\beta}{2}\left(2(u_n - u_{n-1}) + 2(u_n - u_{n+1})\right) = 0$$

$$\ddot{u}_n = -\frac{\beta}{m}\left(2u_n - u_{n-1} - u_{n+1}\right)$$

Jednadžba gibanja je sustav *N vezanih linearnih diferencijanih jednadžbi drugug reda*, gdje je *N* broj atoma u lancu. Budući je jednadžba za svaki pomak u_n vezana s pomacima u_{n-1} i u_{n+1}, nemoguće je samo iz jedne jednadžbe naći *n*-ti pomak. Međutim, iz matematičkih svojstava linearnih diferencijalnih jednadžbi 2. reda, znademo oblik njezinog rješenja:

$u_n(x,t) = Ae^{i(kx-\omega t)}$ → ravni val: $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ (valni broj)

$x = na$ (diskretna koordinata)

ω (frekvencija titranja)

A (amplituda titranja)

Uvrstimo ovo rješenje u jednadžbe gibanja:

$$-\omega^2 Ae^{i(kna-\omega t)} = -\frac{\beta}{m}\left(2Ae^{i(kna-\omega t)} - Ae^{i(k(n-1)a-\omega t)} - Ae^{i(k(n+1)a-\omega t)}\right)$$

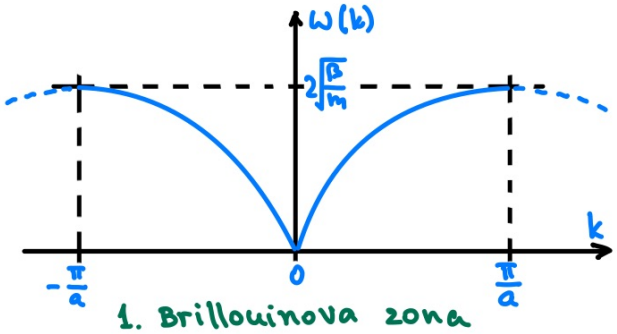
$$\omega^2 = \frac{\beta}{m}\left(2 - e^{-ika} - e^{ika}\right)$$

$$\left(1 - \cos ka = 2\sin^2\frac{ka}{2}\right)$$

$$\Downarrow$$

$$\omega(k) = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}}\left|\sin\frac{ka}{2}\right|$$

fononska disperzijska relacija



Disperzijska relacija periodička je funkcija valnog broja k, gdje je $k \in \left[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right]$ (to je područje 1. Brillouinove zone):

$$\omega(k) = \omega(k+G_n) \quad , \quad G_n = \frac{2\pi}{a} n$$

Maksimalna frekvencija: $2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \sim 10^{13}\,\mathrm{Hz}$

Grupna brzina vala: $v(k) = \frac{d\omega_k}{dk} = a\sqrt{\frac{\beta}{m}}\left|\cos\frac{ka}{2}\right| \longrightarrow$ max. u $k=0$

Aproksimacija kontinuiranog medija

Diskretni medij (kristal) možemo promatrati u aproksimaciji kontinuuma s obzirom na mehaničke valove koji se njim propagiraju kada je valna duljina vala puno veća od konstante kristalne rešetke ($\lambda >> a$ tj. $ka << 1$). Rješenje jednadžbe gibanja na poziciji n-1 i n+1 razvijamo u Taylorov red po malom parametru a oko položaja x koji promatramo kao kontinuiranu varijablu:

$$u_{n\pm1}(x,t) = u(x,t) \pm a\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{a^2}{2}\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \cdots$$

Uvrštavanjem u jednadžbu gibanja dobivamo:

$$\ddot{u} = -\frac{\beta}{m}\left(2u - u + a\frac{\partial u}{\partial x} - \frac{a^2}{2}\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - u - a\frac{\partial u}{\partial x} - \frac{a^2}{2}\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right)$$

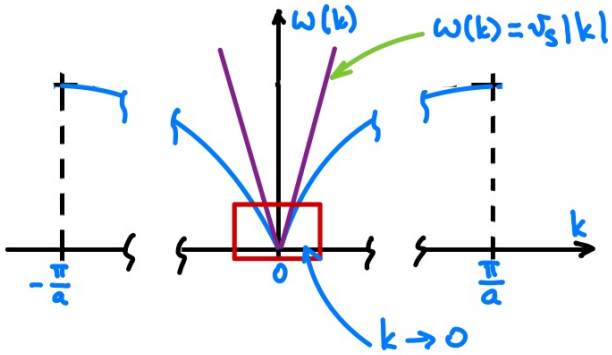
$$\Rightarrow \underbrace{\frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial t^2}}_{} - \underbrace{\frac{a^2\beta}{m}}_{\equiv v_s^2} \cdot \underbrace{\frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2}}_{} = 0 \longrightarrow \text{valna jednadžba (za kontinuirani medij)}$$

v_s : brzina propagacije mehaničkog vala medijem

$a \sim 1\,\text{Å}$

$v_s \sim 10^3 \frac{m}{s}$: brzina zvuka u mediju

Aproksimacija kontinuuma odnosi se na $k \to 0$ (dugovalnu) granicu u 1. BZ



razvijamo disperzijsku relaciju po $ka \ll 1$:

$$\omega(k) = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}}\left|\sin\frac{ka}{2}\right| \approx a\sqrt{\frac{\beta}{m}}\,|k|$$

$$v_s = v(k\to 0) = a\sqrt{\frac{\beta}{m}}$$

Mehaničke promjene čvrstih tijela u aproksimaciji kontinuuma opisujemo pogodno konstruiranim veličinama:

- deformacija ("strain"): gradijent elastičnog pomaka $u(x)$ u točki x

$$\epsilon(x) = \frac{du(x)}{dx}$$

- naprezanje ("stress"): sila po jedinici površine (u skladu s Hookeovim zakonom)

$$S(x) = Y\epsilon(x)$$

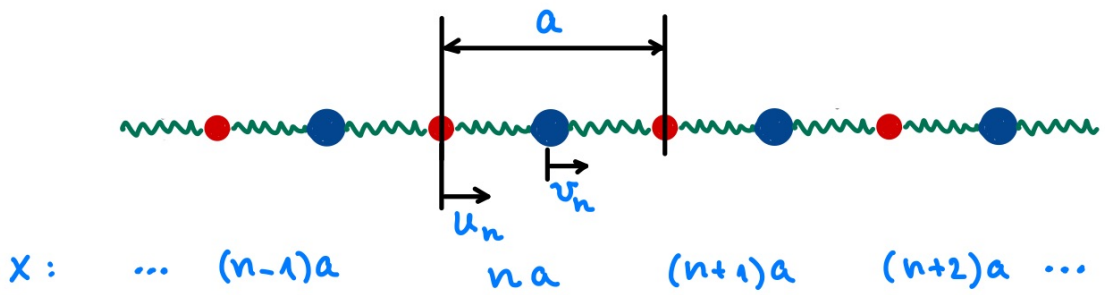
gdje je veličina Y poznata kao *Youngov modul elastičnosti*.
Za medij kontinuirane gustoće, brzina propagacije mehaničkog vala (zvuka) je:

$$v_s = \sqrt{\frac{Y}{\rho}}$$

napomena: Gornje veličine definirane su na najjednostavniji način za 1D kontinuirani medij. Kristal ne samo da je 3D objekt već posjeduje i strukturnu anizotropiju. Deformacija i naprezanje nisu stoga skalarne već *tenzorske* veličine i služe za opis razvlačenja, kompresija, torzija i smikova.

Linearna rešetka s dva atoma u elementarnoj ćeliji

Promatramo linearni kristal kojem se u elementarnoj ćeliji veličine a nalaze dva (različita) atoma masa m_1 i m_2, u okviru harmoničke aproksimacije prvih susjeda, gdje su sile među susjednim atomima karakterizirane konstantom elastičnosti β.



$$U = \cdots + \frac{\beta}{2}\left[(u_n - v_n)^2 + (u_n - v_{n-1})^2 + (v_n - u_{n+1})^2\right] + \cdots$$

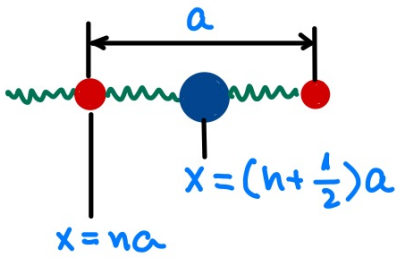
$$T = \cdots + \left[\frac{m_1}{2}\dot{u}_n^2 + \frac{m_2}{2}\dot{v}_n^2\right] + \cdots$$

E-L jednadžbe daju jednadžbe gibanja:

$$m_1\ddot{u}_n = -\beta(2u_n - v_n - v_{n-1})$$
$$m_2\ddot{v}_n = -\beta(2v_n - u_n - u_{n+1})$$

Jednadžbe gibanja opet su sustav vezanih linearnih diferencijalnih jednadžbi drugog reda za pomake s poznatim oblikom rješenja kao i u slučaju lanca s jednakim masama (ravni valovi). Ovdje, međutim, s obzirom da se radi o različitim masama, gdje pomake svake od njih opisujemo zasebnim funkcijama, moramo pretpostaviti različite amplitude ravnih valova, A i B:

$$u_n(x,t) = Ae^{i(kna-\omega t)}$$
$$v_n(x,t) = Be^{i(k(n+\frac{1}{2})a-\omega t)}$$



Uvrštavanjem u jednadžbe gibanja dobivamo:

$$-\omega^2 A e^{i(kna-\omega t)} = -\frac{\beta}{m_1}\left(2Ae^{i(kna-\omega t)} - Be^{i(k(n+\frac{1}{2})a-\omega t)} - Be^{i(k(n-\frac{1}{2})a-\omega t)}\right)$$

$$-\omega^2 B e^{i(k(n+\frac{1}{2})a-\omega t)} = -\frac{\beta}{m_2}\left(2Be^{i(k(n+\frac{1}{2})a-\omega t)} - Ae^{i(kna-\omega t)} - Ae^{i(k(n+1)a-\omega t)}\right)$$

iz čega slijedi homogeni sustav algebarskih jednadžbi za nepoznate amplitude A i B:

$$\left(-\omega^2 + \frac{2\beta}{m_1}\right)\cdot A - \frac{2\beta}{m_1}\cos\frac{ka}{2}\cdot B = 0$$

$$-\frac{2\beta}{m_2}\cos\frac{ka}{2}\cdot A + \left(-\omega^2 + \frac{2\beta}{m_2}\right)\cdot B = 0$$

čija determinanta, da bi rješenje bilo netrivijalno, mora iščezavati:

$$\begin{vmatrix} -\omega^2 + \frac{2\beta}{m_1} & -\frac{2\beta}{m_1}\cos\frac{ka}{2} \\ -\frac{2\beta}{m_2}\cos\frac{ka}{2} & -\omega^2 + \frac{2\beta}{m_2} \end{vmatrix} = 0$$

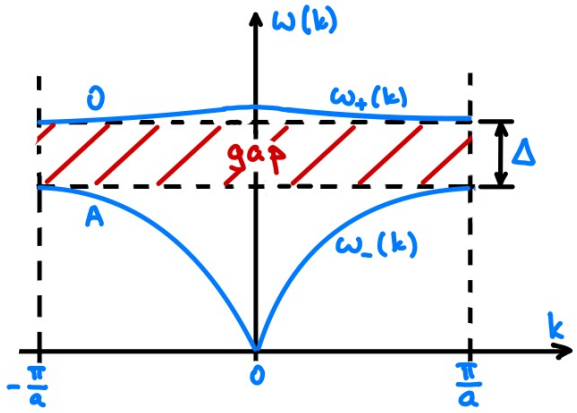
$$\Rightarrow \quad \left(-\omega^2 + \frac{2\beta}{m_1}\right)\left(-\omega^2 + \frac{2\beta}{m_2}\right) - \frac{4\beta^2}{m_1 \cdot m_2}\cos^2\frac{ka}{2} = 0$$

te konačno nalazimo disperzijsku relaciju sustava:

$$\omega_{\pm}^2(k) = \beta\frac{m_1+m_2}{m_1\cdot m_2}\left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{4m_1m_2}{(m_1+m_2)^2}\sin^2\frac{ka}{2}}\right]$$

Disperzijska relacija ima dvije grane koje opisuju dva kvalitativno drugačija načina titranja: $\omega_-(k)$: *AKUSTIČKO* (A) i $\omega_+(k)$: *OPTIČKO* (O). Između spektra frekvencija akustičke i optičke grane nalazi se pojas zabranjenih frekvencija širine Δ kojima sustav ne može titrati - nazivamo ga *procijep* u spektru ("gap").

napomena: U slučaju da se u lancu nalazi supstitucijska primjesa mase $M<m_1,m_2$, stanje titranja primjese nalazi se u procijepu na rubu 1.BZ, tj. frekvencija je $\omega_-(\pi/a) < \omega < \omega_+(\pi/a)$, a valni broj $k = \pi/a$.



$$\omega_-(0) = 0$$

$$\omega_+(0) = \sqrt{2\beta \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}}$$

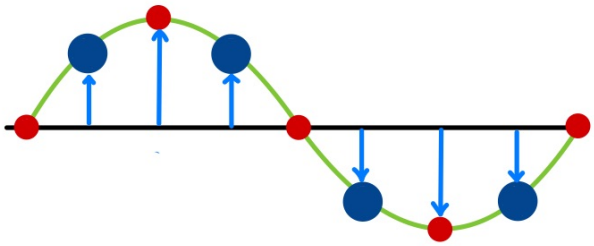
$$\omega_\pm\left(\frac{\pi}{a}\right) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2\beta}{m_2}}, & (+) \\ \sqrt{\frac{2\beta}{m_1}}, & (-) \end{cases}$$

$$\Delta = \omega_+\left(\frac{\pi}{a}\right) - \omega_-\left(\frac{\pi}{a}\right)$$

(1) AKUSTIČKO TITRANJE

U ovom načinu (modu) titranja mase m_1 i m_2 titraju u *fazi* (pomak je u istom smjeru). Takav način titranja ujedno je jedini moguć u ćeliji s jednim atomom u bazi. Ovo je način titranja kojim se kristalom propagira mehanički val (zvuk) te otud i naziv.

Shematski prikaz (samo ilustracija faze, u biti mase se gibaju duž lanca i čine veća i manja zgušnjenja atoma):



dugovalni limes:

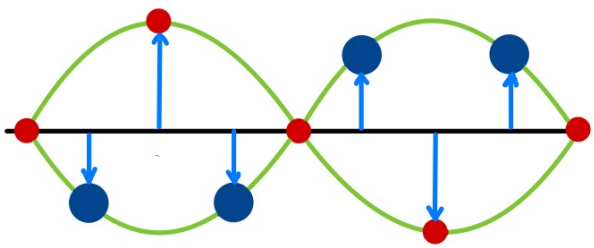
- brzina zvuka: $v_s = a\sqrt{\frac{\beta}{2(m_1+m_2)}}$

- disperzijska relacija: $\omega_-(k) \approx v_s|k|$

(2) OPTIČKO TITRANJE

U ovom načinu titranja mase m_1 i m_2 titraju u *protufazi* (pomaci su u suprotnim smjerovima). Ovo je način titranja kojim se npr. ionskim kristalom veže i propagira EM val (svjetlost) te otud i naziv.

Shematski prikaz (ilustracija faze, mase se također gibaju duž lanca):



dugovalni limes:

- disperzijska relacija:

$$\omega_+(k) \approx \sqrt{2\beta \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}} = \text{const.}$$

Aproksimativne disperzijske relacije za akustičko, odnosno optičko titranje u dugovalnoj granici nazivaju se Debyev, odnosno Einsteinov model. O njima će biti više riječi kasnije.

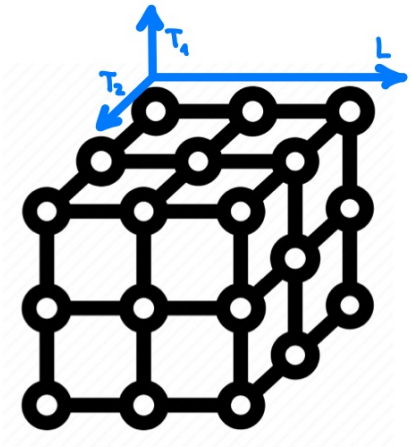
Modovi titranja 3D kristala

Postavljanje jednadžbi gibanja za 3D kristal, ovisno o njegovoj simetriji predstavlja netrivijalan problem o kojem neće biti riječi u ovom kursu (valja pogledati dodatnu literaturu - Sólyom). Radi se o problemu od N vezanih 3D harmoničkih oscilatora jer svaki od N atoma može titrati u 3 smjera. Pored svojstvenih modova koji razvezuju koordinate titranja atoma, postoje i 3 svojstvena smjera u kristalu - polarizacije λ. Nalaženjem svojstvenih modova i smjerova problem se razvezuje u $3N$ svojstvenih modova. Dodatno, u kristalu s N atoma može biti $\mathcal{N}$ elementarnih ćelija s po B atoma ($N=B\mathcal{N}$) što implicira pojavu akustičkih i optičkih grana.

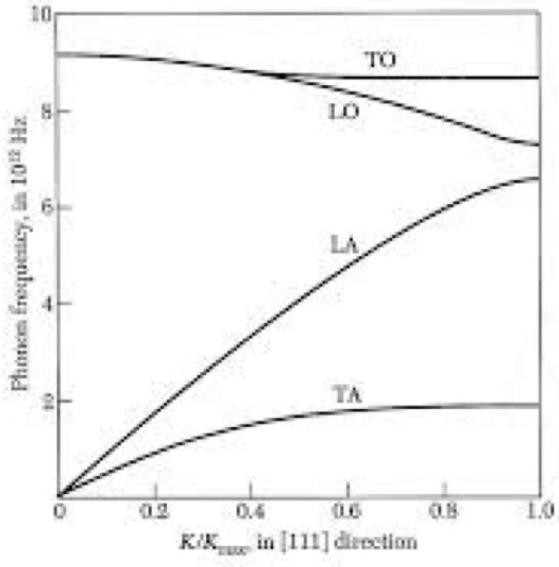
općenito:

D - dimenzija kristala
$\mathcal{N}$ - broj elementarnih ćelija
B - broj atoma u elementarnoj ćeliji (bazi)

$\Rightarrow$ D akustičkih grana (A)
$D(B\text{-}1)$ optičkih grana (O)



L : longitudinalna polarizacija
T1, T2 : transverzalne polarizacije



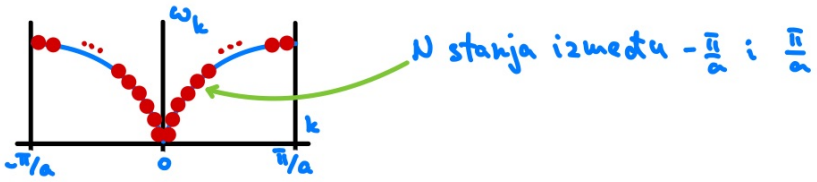
Fononi

Fononi su kvantizirani svojstveni modovi titranja kristalne rešetke. Kvantizacija dolazi iz nametnutih rubnih uvjeta na rješenje jednadžbi gibanja. Zahtijevamo da sustav bude invarijantan na translaciju za duljinu L u kojoj se nalazi N stopa kristalne rešetke a tj. $L=Na$ (radi jednostavnosti ilustrirat ćemo postupak za 1D sustav, ali analogno je moguće provesti ga u 3D). Može se zamisliti da 1D lanac od N atoma zatvorimo u prsten. Ovo nazivamo periodičkim ili *Born - van Karmanovim rubnim uvjetima*.

$$u_{n+N} = u_n \Rightarrow e^{ikNa} = 1 \Rightarrow k = \frac{2\pi}{Na} \cdot m \,, \quad m \in \mathbb{Z}$$

Odavde proizlazi da broj mogućih stanja (valnog broja) u 1.BZ iznosi N; to su *diskretna stanja* s indeksima m:

$$-\frac{N}{2} < m \leq \frac{N}{2}$$



Ovakvo kvantizirno stanje titranja kristalne rešetke naziva se fonon - ono je kvant titranja harmoničkog oscilatora s energijom:

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) \,, \quad n = 0, 1, 2, \ldots$$

Fononi su po svojoj prirodi *bozoni* te zadovoljavaju *Bose-Einsteinovu statistiku*.

Srednja energija jednog harmoničkog oscilatora u kontaktu s termostatom na temperaturi T, gdje je z particijska funkcija, g degeneracija stanja, je:

$$\overline{E}_{HO} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z \,, \quad \beta \equiv \frac{1}{k_B T}$$

$$Z = \sum_i g_i e^{-\beta E_i} = \sum_{n=0}^{\infty} \underbrace{g_n}_{=1 \text{ za H.O.}} e^{-\beta E_n} = e^{-\beta\frac{\hbar\omega}{2}} \underbrace{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega n}}_{\text{geometrijski red}} = \frac{e^{-\beta\frac{\hbar\omega}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

$$\bar{E}_{HO} = \frac{\partial}{\partial\beta}\left(\beta\frac{\hbar\omega}{2} + \ln\left(1-e^{-\beta\hbar\omega}\right)\right) = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega\, e^{-\beta\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} = \hbar\omega\left(\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega}-1} + \frac{1}{2}\right)$$

↑ za jedan HO frekvencije ω

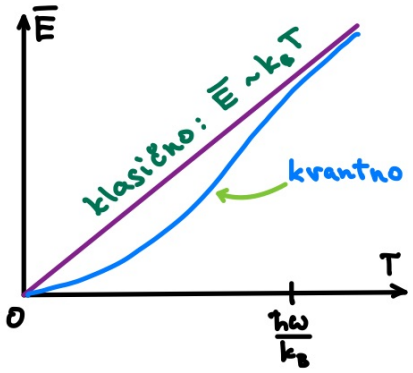
⇓

Za sustav harmoničkih oscilatora (kristal) s disperzijskom relacijom $\omega(k)$:

$$\bar{E}_k = \hbar\omega_k\left(n_k + \frac{1}{2}\right)$$

$$n_k = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_k}-1}$$

→ PLANCKOVA RASPODJELA (inačica Bose-Einsteinove raspodjele za bezmasene bozone (fononi, fotoni…)) daje srednji broj fonona u stanju valnog broja k na temperaturi T.



Amplituda titranja (klasično - kvantno):

- virijalni teorem za harmonički oscilator: $\bar{E}_{KIN} = \bar{E}_{POT} \Rightarrow \bar{E}_{HO} = 2\bar{E}_{POT}$

$$\bar{E}_{HO} = 2\cdot\frac{1}{2}m\omega^2\langle u^2\rangle = \hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)$$

⇒ 1°) $T=0$: $n=0$, $\langle u^2\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega}$ - amplituda nultog gibanja

2°) $T\neq 0$: $\langle u^2\rangle = \frac{\hbar}{m\omega}\left(n+\frac{1}{2}\right) \sim n$ - amplituda titranja proporcionalna je broju termički pobuđenih fonona

Utjecaj fonona na raspršenje X-zraka na kristalu:

- amplituda raspršenog zračenja proporcionalna je kristalnom strukturnom faktoru:

$$A(\vec{q}) \sim \sum_{n=1}^{N} e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_n}$$

položaj čvora rešetke : $\vec{R}_n \to \vec{R}_n + \vec{u}_n$

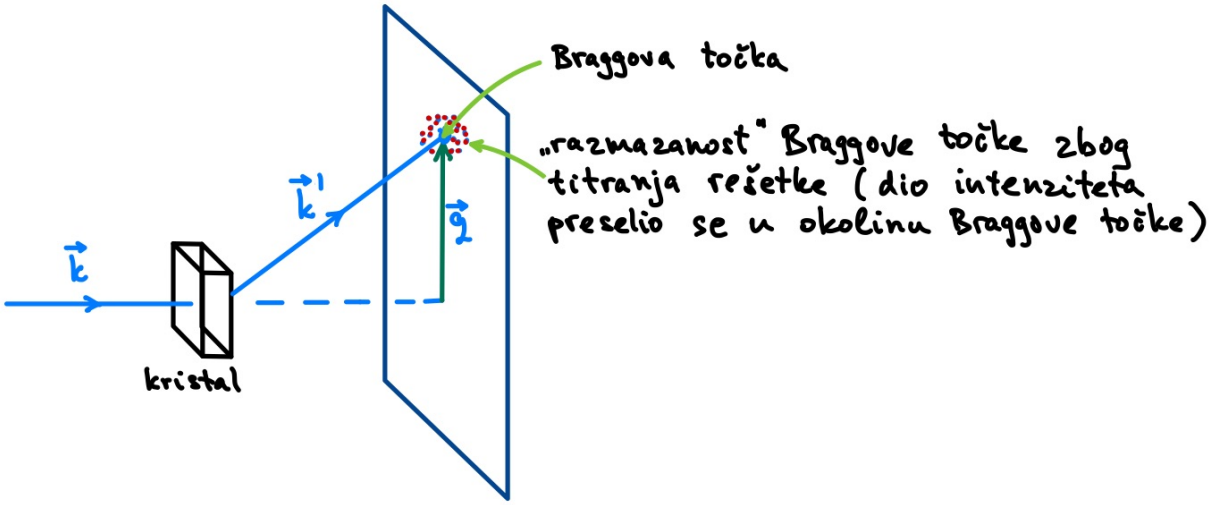
- udarni presjek: $\sigma(\vec{q}) \sim |A(\vec{q})|^2$

Nakon usrednjavanja po vremenu dobiva se:

$$\sigma(\vec{q}) \sim \delta_{\vec{q},\vec{G}_n} \cdot \left[1 - \sum_{\lambda,\vec{k}} \langle u^2_{\lambda,\vec{k}} \rangle\right]$$

$\sim n_{\lambda,\vec{k}}$: broj fonona, raste s T

Braggova točka (za „zamrznutu" rešetku);
smanjuje intenzitet oštre Braggove točke i „seli" ga u njezinu okolinu (zbog prisustva termalno pobuđenih fonona)



Gustoća stanja

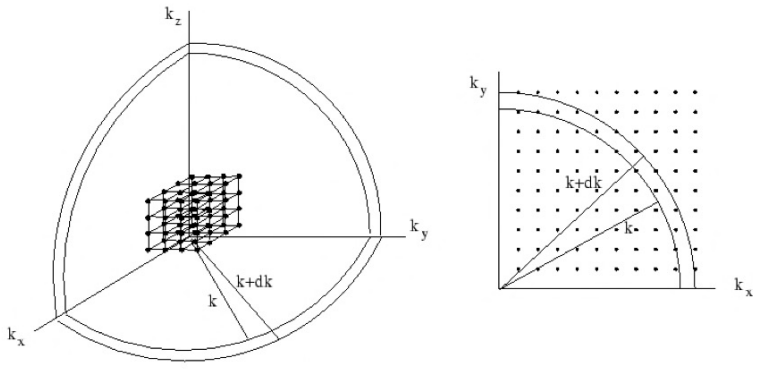
Gustoća stanja je funkcija koja govori o broju dostupnih stanja (valnog broja k) na energiji E (u ovom slučaju frekvencije ω; $E=\hbar\omega$) u infinitezimalno uskom intervalu energije dE (tj. dω). Kao takva, oslikava karakteristike disperzijske relacije. Praktično nam može poslužiti kao jacobian transformacije koordinata pri prijelazu s integrala po stanjima valnog vektora k u integral po energiji.

Brojanje stanja

Pretpostavimo da imamo D-dimenzionalni sustav s duljinom svake stranice jednakoj L, dakle volumen je L^D. Ranije smo pokazali da nametanjem Born - van Karmanovih rubnih uvjeta na 1D sustav slijedi kvantizacija valnog broja $kL=2\pi n$, $n\in\mathbb{Z}$. Analogan postupak provodimo duž svake i-te prostorne koordinate D-dimenzionalnog sustava te nalazimo uvjete kvantizacije komponenti valnog vektora:

$$k_i L=2\pi n_i,\ n_i\in\mathbb{Z},\ i=1,2\ldots,D.$$

Tražimo broj stanja dn_i u sfernoj ljusci debljine dk_i:



$$n_i = \frac{L}{2\pi}k_i \quad \Downarrow \quad dn_i = \frac{L}{2\pi}dk_i$$

$$dn_1 dn_2 \cdots dn_D = d^D n$$

$$\Rightarrow d^D n = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^D d^D k$$

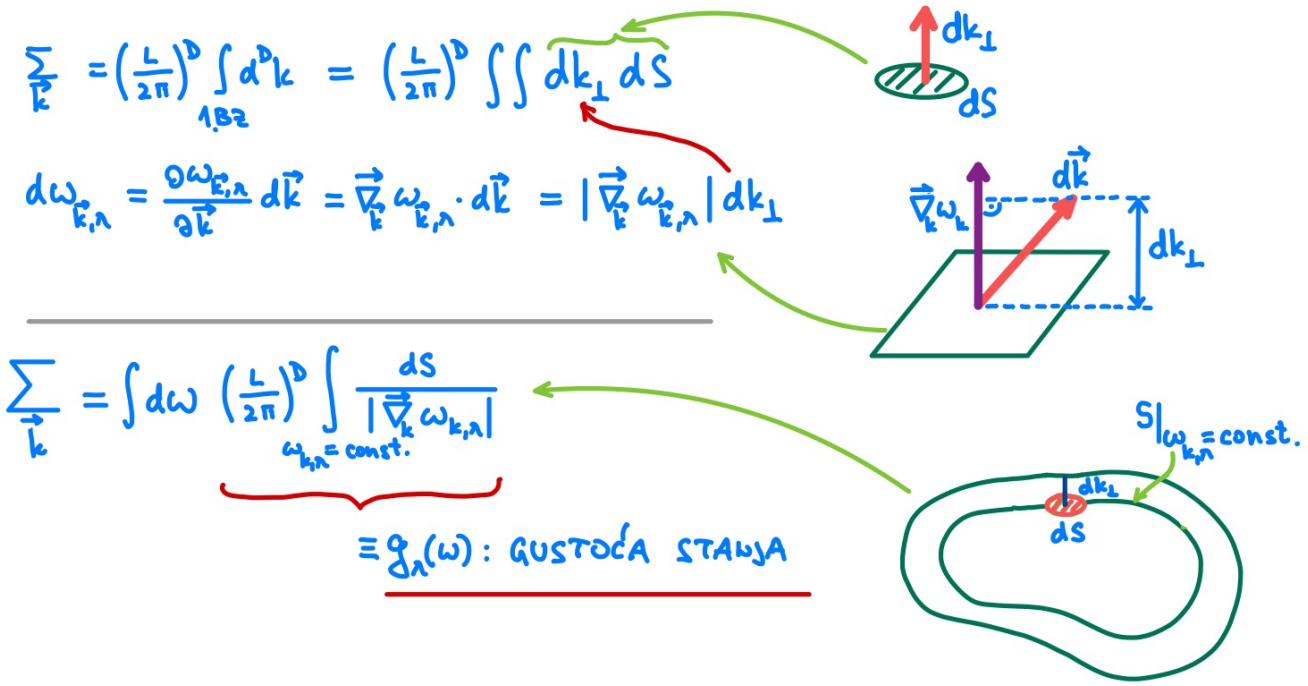
$$d^D k = k^{D-1}\,dk\,d\Omega$$

radijalni dio; kutni dio

Sumacija po kvantiziranim stanjima valnog vektora:

$$\sum_{\vec{k}} = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^D \int d^D k = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^D \int k^{D-1}dk \int d\Omega$$

Ovu integraciju općenito nije trivijalno provesti. Kutna ovisnost, koja oslikava anizotropiju sustava predstavlja matematički problem. Jedan način njegovog rješavanja je napisati gornji (volumni u recipročnom prostoru) integral po $\mathrm{d}^D k$ u pogodnom obliku: volumen integriramo tako da integriramo elemente površine $\mathrm{d}S$ prvo po plohi konstantne energije (frekvencije) i dobijemo njezinu površinu S, a potom prointegriramo sve takve infinitezimalno tanke ljuske konstantne energije u "radijalnom smjeru" $\mathrm{d}k_\perp$ (okomitom na površinu) do konačnog volumena.

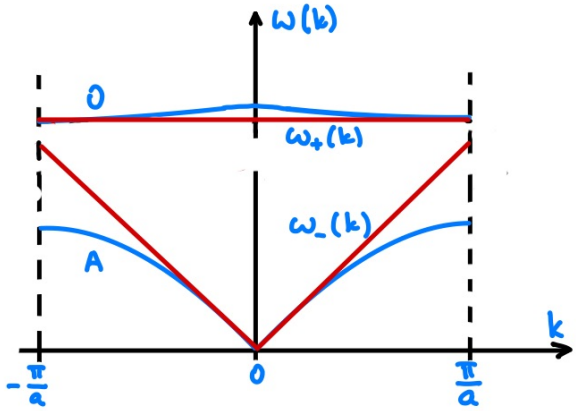


Transformacija sumacije po stanjima u integral po energiji (frekvenciji):

$$\sum_{\vec{k}} f(\vec{k}) = \int \mathrm{d}\omega \, g_\lambda(\omega) \, h(\omega)\Big|_{h = f(k(\omega))}$$

Aproksimacije na disperzijsku relaciju

Kako smo iz ranijih poglavlja vidjeli, funkcija $\omega_\lambda(k)$ nije jednostavna. Da bi se mogli raditi analitički izračuni, pristupamo njezinim aproksimacijama. Dvije su najpoznatije aproksimacije su: *Debyev model* za akustičke, i *Einsteinov model* za optičke grane disperzijske relacije.



(1) *Einsteinov model* (optički modovi):

$$\omega_+(k) \approx \omega_0 = \text{const.}$$

(2) *Debyev model* (akustički modovi):

$$\omega_-(k) \simeq v_s|k|$$

O: Iz gornjeg izraza vidimo da je optička grana nedisperzivna u smislu $\omega(k)$=const. Sva stanja valnog vektora k iz 1.BZ upadnu u isti infinitezimalni interval frekvencije, oko frekvencije ω_0. Derivacija $\omega(k)$ po k je nula pa funkcija gustoće stanja divergira na toj frekvenciji dok na ostalima iščezava. Gustoća stanja optičkih modova stoga je delta-funkcija:

$$g_\lambda^{(0)}(\omega) \sim \delta(\omega - \omega_0^{(\lambda)})$$

A: Za akustičke modove primjenjujemo Debyev model:

$$\sum_k = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^D \int\int k^{D-1}\, dk\, d\Omega \equiv \int d\omega \left[\left(\frac{L}{2\pi}\right)^D \omega^{D-1} \int \frac{d\Omega}{[v_s^{(\lambda)}(\Omega)]^D}\right] \equiv \int d\omega\, g_\lambda(\omega)$$

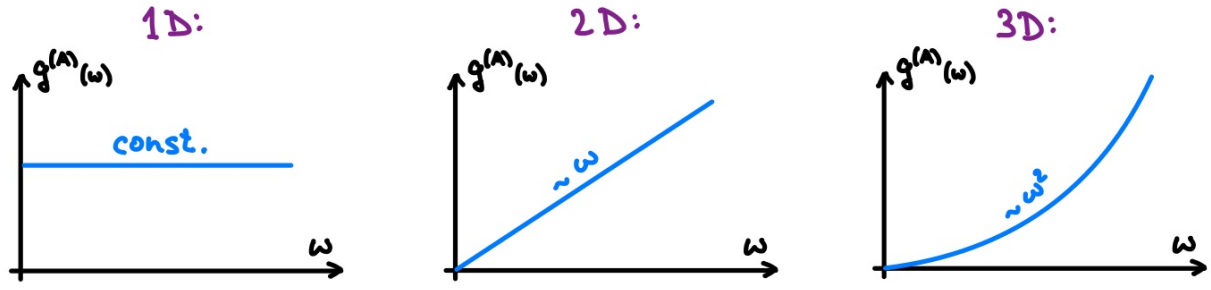
$\omega_{k,\lambda} = v_s^{(\lambda)}|k|$

$= v_s^{(\lambda)} k$, $k>0$ ← radijalna integracija u polarnom sustavu

$\int \frac{d\Omega}{[v_s^{(\lambda)}(\Omega)]^D} = \text{const}(\lambda)$

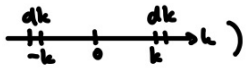
↑ brzina zvuka ovisi o polarizaciji (ne širi se jednakom brzinom u svim kristalnim smjerovima)

$$\Rightarrow g_\lambda^{(A)}(\omega) = C_\lambda \omega^{D-1} \sim \omega^{D-1}$$



Specijalno, u *izotropnom* sustavu (nema kutne ovisnosti funkcija, već samo radijalna), brzina zvuka je također izotropna $v_s(\lambda) \to v_s$:

$$\int d\Omega = \begin{cases} 2 & , 1D \quad \text{(dvije točke na } +k \text{ i } -k: \\ 2\pi & , 2D \quad \text{(kružnica)} \\ 4\pi & , 3D \quad \text{(sferna ljuska)} \end{cases}$$



$$\Rightarrow \sum_{\vec{k}} = \begin{cases} \frac{L}{\pi} \int dk & , 1D \\ \frac{L^2}{2\pi} \int k\,dk & , 2D \\ \frac{L^3}{2\pi^2} \int k^2 dk & , 3D \end{cases}$$

$$g^{(A)}(\omega) = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^D \frac{1}{v_s^D}\, \omega^{D-1} \int d\Omega = \begin{cases} \frac{L}{\pi v_s} & , 1D \\ \frac{L^2}{2\pi v_s^2}\,\omega & , 2D \\ \frac{L^3}{2\pi^2 v_s^3}\,\omega^2 & , 3D \end{cases}$$

napomena: Gustoća stanja izvorno se definira kao suma po svim kvantnim brojevima $\{\kappa\}$ koji karakteriziraju spektar $E_{\{\kappa\}}$ na način:

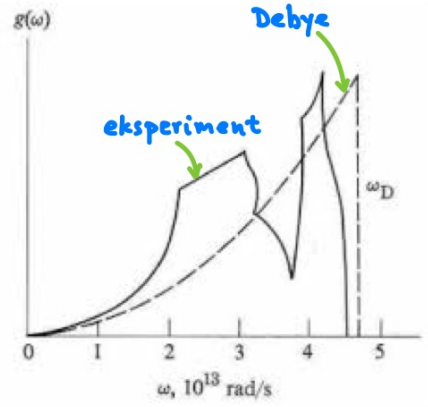
$$g(E) = \sum_{\{\kappa\}} \delta(E - E_\kappa)$$

Ilustrirajmo ovaj postupak za 3D izotropni kristal u Debyevom modelu:

$$\begin{aligned} g(\omega) &= \sum_{\vec{k}} \delta(\omega - \omega_k) \\ &= \sum_{\vec{k}} \delta(\omega - v_s k) \\ &= \frac{1}{v_s} \sum_{\vec{k}} \delta\left(\frac{\omega}{v_s} - k\right) \\ &= \frac{1}{v_s} \frac{L^3}{(2\pi)^3} 4\pi \int k^2 dk\, \delta\left(\frac{\omega}{v_s} - k\right) \\ &= \frac{L^3}{2\pi^2 v_s^3}\,\omega^2 \quad \checkmark \end{aligned}$$

Debyeva frekvencija i temperatura

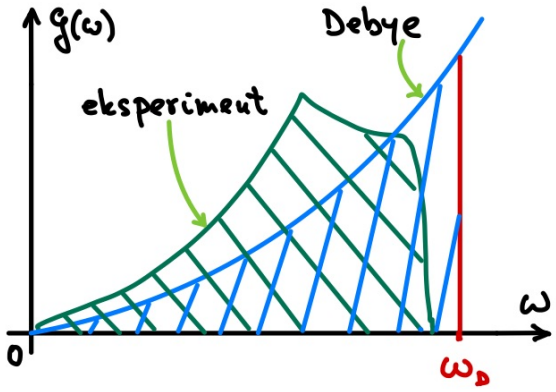
Usporedimo rezultat za gustoću fononskih stanja dobiven u Debyevom modelu s eksperimentom:



Iz eksperimenta je vidljivo ono što se razumski može zaključiti: u konačnom sustavu postoji konačan broj svojstvenih modova titranja s različitim energijama (frekvencijama) što implicira postojanje neke maksimalne energije na kojoj su svi modovi aktivni i daljnje povećanje energije više ne može aktivirati nove tj. gustoća stanja pada na nulu. Kako Debyeov model, $g(\omega)\sim\omega^2$, nema inherentno ograničenje na frekvenciju u tom smislu, valja ga omeđiti fenomenološkim uvjetom: maksimalni broj modova u Debyevom modelu mora biti jednak onom dobivenom iz eksperimenta za određeni materijal. Budući je broj modova N jednak integralu gustoće stanja (površini ispod krivulje funkcije gustoće stanja), parabolu u Debyevom modelu integriramo do neke maksimalne frekvencije ω_D kada je površina ispod te krivulje jednaka onoj ispod eksperimentalno izmjerene.
Ta frekvencija naziva se *Debyeva frekvencija*: frekvencija na kojoj su svi modovi titranja aktivni.

$$N = \sum_k 1 = \int_0^{\omega_D} g(\omega)\, d\omega$$

ω_D: Debyeva frekvencija ("cut off")



Na temelju definirane Debyeve frekvencije, slijede izvedene veličine:

- Debyeva temperatura θ_D: temperatura iznad koje su svi (akustički) modovi titranja kristala aktivni

$$\hbar\omega_D \equiv k_B\theta_D \Rightarrow \underline{\Theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}} \quad ; \quad \Theta_D \sim 10^2\,K$$

	Hg	Pb	K	Na	Au	Ag	W	Mg	Cu	Al	Fe	Be	C (dijamant)
θ_D [K]	75	95	100	150	170	220	270	290	340	390	420	1200	1850

- Debyev valni vektor k_D i Debyeva brzina v_D u 3D kristalu s $\mathcal{N}$ elementarnih ćelija:

$\omega_D \equiv v_D k_D$:

$\frac{1}{v_D^3} \equiv \frac{1}{D}\sum_\lambda \frac{1}{\Omega}\int \frac{d\Omega}{v_\lambda^3(\Omega)}$: usrednjena brzina zvuka $v_D^3 = v_1 v_2 v_3$

$* \quad \mathcal{N} = \sum_{\vec{k}} 1 = \int_0^{\omega_D} g(\omega)\,d\omega = \int_0^{\omega_D} \frac{L^3}{2\pi^2 v_D^3}\omega^2\,d\omega = \frac{L^3\omega_D^3}{6\pi^2 v_D^3} \Rightarrow \omega_D = v_D \cdot \underbrace{\sqrt[3]{6\pi^2\frac{\mathcal{N}}{L^3}}}_{\equiv k_D}$

$\underline{v_D = \omega_D\left(6\pi^2\frac{\mathcal{N}}{L^3}\right)^{-\frac{1}{3}}}$

Toplinski kapacitet kristalne rešetke

Toplinski kapacitet ili specifična toplina sposobnost je sustava da pohrani termalnu energiju u unutrašnje stupnjeve slobode. Tehnički se definira kao količina energije potrebna da se kilogramu tvari podigne temperatura za 1K. U kristalnoj rešetci ti unutrašnji stupnjevi slobode su svojstveni modovi titranja koji se termalno pobuđuju. Kod kristala, za razliku od plinova, volumen se zagrijavanjem ne mijenja značajno pa ćemo za opis koristiti toplinski kapacitet pri stalnom volumenu c_V. Prosječna unutrašnja energija D-dimenzionalne kristalne rešetke s $\mathcal{N}$ elementarnih ćelija s po B atoma u svakoj dana je sumom energija svih svojstvenih modova (harmonički oscilatori u stanju $\mathbf{k}$) po svim polarizacijama λ na danoj temperaturi T:

$$\bar{U} = \sum_{\vec{k},\lambda} \hbar\omega_{\vec{k},\lambda}\left[n_{\vec{k},\lambda} + \frac{1}{2}\right] \; ; \quad n_{\vec{k},\lambda} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_{k,\lambda}} - 1} \qquad \left(\beta \equiv \frac{1}{k_B T}\right)$$

- $n_{\vec{k},\lambda}$: srednji broj fonona u stanju $\vec{k}$, polarizacije λ na temperaturi T
- $\hbar\omega_{\vec{k},\lambda}$: energija moda u stanju $(\vec{k},\lambda)$
- $\sum_{\vec{k},\lambda}$: polarizacija: ovisi o D i B

Toplinski kapacitet je:

$$c_v = \frac{\partial \bar{U}}{\partial T}$$

Analitički možemo izračunati granične slučajeve visoke i niske temperature (u odnosu na karakteristične fononske energije).

(1) *Granica visoke temperature* (*klasična granica*)

$$k_B T \gg \hbar\omega_{k,\lambda}$$

$$n_{k,\lambda} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_{k,\lambda}} - 1} \approx \frac{1}{1 + \beta\hbar\omega_{k,\lambda} - 1} = \frac{k_B T}{\hbar\omega_{k,\lambda}}$$

$$\bar{U} = \sum_{\vec{k},\lambda} \hbar\omega_{k,\lambda}\left[\frac{k_B T}{\hbar\omega_{k,\lambda}} + \frac{1}{2}\right] \approx k_B T \sum_{\vec{k},\lambda} 1 = \mathcal{N} D B k_B T$$

($\frac{1}{2}$ zanemarivo na $T \gg$; $\sum_{\vec{k},\lambda} 1 = \mathcal{N}\cdot\lambda = \mathcal{N} B D$)

$$\Rightarrow \quad c_v = \mathcal{N} D B k_B = \text{const.} \quad - \text{ DULONG-PETITOV ZAKON}$$

za 3D kristal s $B = 1$ atomom po elementarnoj ćeliji:

$$c_v = 3\mathcal{N} k_B$$

* Akustički i optički modovi nisu diskriminirani u ovoj granici. Klasični rezultat obuhvaća sve stupnjeve slobode i ekvivalentan je zakonu ekviparticije energije (svaki stupanj slobode HO doprinosi unutrašnjoj energiji s $k_B T$, a imamo ih $\mathcal{N} DB$, što daje gore navedenu U i c_v).

(2) *Granica niske temperature* (*kvantna granica*) - 3D kristal

$$k_B T \ll \hbar\omega_{k,\lambda}$$

$$n_{k,\lambda} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_{k,\lambda}} - 1}$$

$$c_V = \sum_{\vec{k},\lambda} \hbar\omega_{k,\lambda} \left(\frac{\partial n_{k,\lambda}}{\partial T} + \frac{\partial}{\partial T}\frac{1}{2} \right) \to 0$$

$$c_V = c_V^{(0)} + c_V^{(A)}$$

$c_V^{(A)}$ ← akustički doprinos

$c_V^{(0)}$ ← optički doprinos

a) *Optički doprinos toplinskom kapacitetu*

Imamo $3(B\text{-}1)$ polarizacija, disperzija je $\omega(\mathbf{k},\lambda)=\omega_0=$const. pa suma po $(\mathbf{k},\lambda)$ daje samo konstantni faktor $3(B\text{-}1)\mathcal{N}$.

$$c_V^{(0)} = 3(B-1)\sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega_0 \frac{\frac{\hbar\omega_0}{k_B T^2} e^{\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}} - 1\right)^2}$$

$$c_V^{(0)} = 3\mathcal{N}(B-1) k_B \left(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}\right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}}$$

– optički doprinos eksponencijalno trne na niskim temperaturama

b) *Akustički doprinos toplinskom kapacitetu*

$$c_V^{(A)} = 3\sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega_k \frac{\frac{\hbar\omega_k}{k_B T^2} e^{\frac{\hbar\omega_k}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega_k}{k_B T}} - 1\right)^2}$$

$$= 3k_B \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 4\pi \int_0^{k_D} k^2 dk \, \frac{\left(\frac{\hbar\omega_k}{k_B T}\right)^2 e^{\frac{\hbar\omega_k}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega_k}{k_B T}} - 1\right)^2} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Debye: } \omega = v_s k \\ \text{supst.: } x = \frac{\hbar\omega}{k_B T} \\ x_{max} = \frac{\hbar\omega_D}{k_B T} = \frac{\theta_D}{T} \end{array} \right\}$$

$$C_V^{(A)} = \frac{3L^3 k_B}{2\pi^2} \frac{1}{v_s^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} dx \, \frac{x^4 e^x}{(e^x-1)^2} \; ; \qquad N = \frac{L^3 \omega_D^3}{6\pi^2 v_s^3}$$

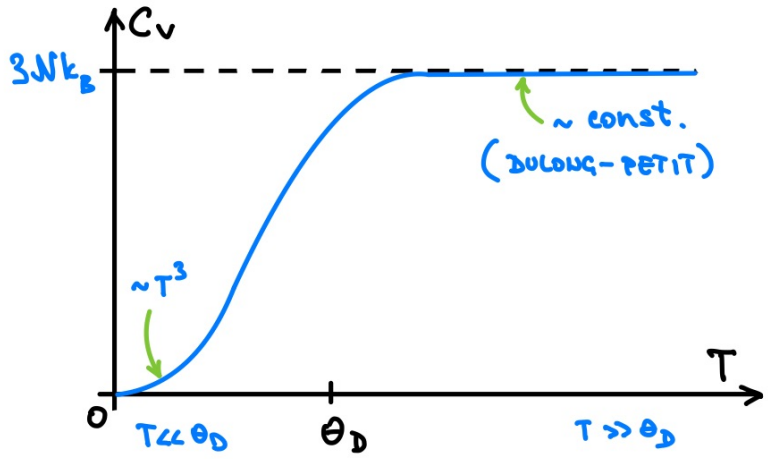
$$\frac{1}{v_s^3} = \frac{6\pi^2 N}{L^3 \omega_D^3} = \frac{6\pi^2 N \hbar^3}{(L k_B \theta_D)^3}$$

$$= 9 N k_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} dx \, \frac{x^4 e^x}{(e^x-1)^2} \; ; \qquad \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} dx \xrightarrow{T \ll \theta_D} \int_0^{\infty} dx$$

$$\approx 9 N k_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \underbrace{\int_0^{\infty} dx \, \frac{x^4 e^x}{(e^x-1)^2}}_{= \frac{4\pi^4}{15}} \quad \text{(tablični integral)}$$

U ukupnom toplinskom kapacitetu na niskoj temperaturi optički doprinos je zanemariv u odnosu na akustički pa rezultat pišemo u obliku:

$$C_V = \frac{12\pi^4}{5} N k_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3$$



Prosječan broj termalno pobuđenih fonona na temperaturi *T*

$$\bar{n} = \sum_{\vec{k},\lambda} n_{\vec{k},\lambda} = \sum_{\vec{k},\lambda} \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_{k,\lambda}}{k_B T}} - 1}$$

a) *Akustički modovi*

$$\bar{n}^{(A)} = 3\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 4\pi \int_0^{k_D} \frac{k^2 dk}{e^{\frac{\hbar\omega_k}{k_B T}} - 1} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Debye: } \omega_k = v_s k \\ \text{supst.: } x = \frac{\hbar\omega}{k_B T} \\ \qquad\quad x_{max} = \frac{\hbar\omega_D}{k_B T} = \frac{\Theta_D}{T} \end{array} \right\}$$

$$= \frac{1}{v_s^3} 12\pi \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^2 dx}{e^x - 1}$$

$$\frac{1}{v_s^3} = \frac{6\pi^2 N \hbar^3}{(L k_B \Theta_D)^3}$$

$$= 9N\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^2 dx}{e^x - 1}$$

- granica niskih temperatura: $T \ll \Theta_D$; $\int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} dx \approx \int_0^{\infty} dx$; $\int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} = 2\zeta(3)$

$$\bar{n}^{(A)} = 18N\zeta(3)\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \sim T^3$$

$\zeta(3) \approx 1.202\ldots$ (zeta f-ja)

- granica visokih temperatura: $T \gg \Theta_D$; $e^x \approx 1 + x$; $\int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} x\, dx = \frac{1}{2}\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^2$

$$\bar{n}^{(A)} = \frac{9}{2}N\left(\frac{T}{\Theta_D}\right) \sim T$$

b) *Optički modovi*

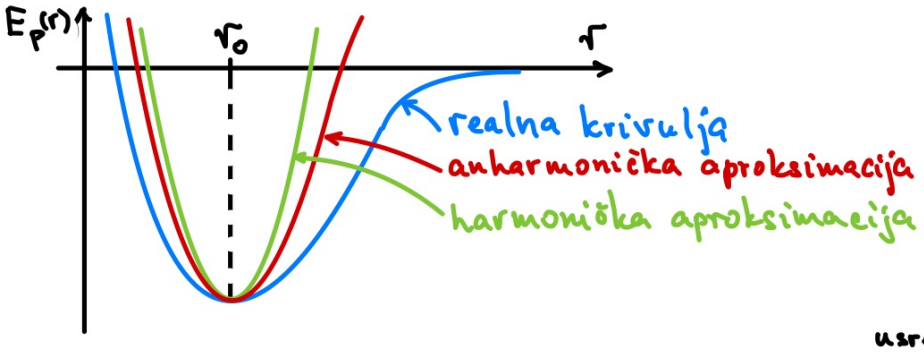
$$\bar{n}^{(O)} = 3N(B-1)\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}} - 1} \quad ; \quad \omega_k \approx \omega_0 \text{ (Einstein)}$$

- granica niskih temperatura: $k_B T \ll \hbar\omega_0$: $\bar{n}^{(O)} \approx 3N(B-1)e^{-\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}}$

- granica visokih temperatura: $k_B T \gg \hbar\omega_0$: $\bar{n}^{(O)} \approx 3N(B-1)\left(\frac{k_B T}{\hbar\omega_0}\right) \sim T$

Toplinsko širenje kristala

Iz iskustva znamo da se krutine s kristalnom strukturom u pravilu šire s porastom temperature. Pokazat ćemo da je taj efekt uzrokovan *anharmoničnošću* kristalnog potencijala tj. korekcijama na harmoničku aproksimaciju u okviru koje smo izveli svojstvene modove titranja (fonone). Potencijalnoj energiji $E_p(r)$ u harmoničkoj aproksimaciji (kvadratična u pomaku od ravnotežnog položaja r_0: $x=r-r_0$) dodat ćemo korekciju trećeg reda u pomaku. Ne tražimo egzaktno rješenje nelinearne diferencijalne jednadžbe gibanja već vremenski uprosječeno stacionarno rješenje. Za simetrični potencijal pomak x simetričan je te je njegov vremenski prosjek <x>=0. Za anharmonički potencijal (nesimetričan), ta simetrija pomaka "lijevo/desno" je narušena i vremenski je prosjek konstanta različita od nule.



$$\text{def: } x = r - r_0$$

$$E_p(x) = \frac{m\omega^2}{2}x^2 - Ax^3, \quad A>0,\ A \ll 1$$

jednadžba gibanja: $m\ddot{x} = -\frac{dE_p(x)}{dx} \Rightarrow \ddot{x} = -\omega^2 x + \frac{3A}{m}x^2$ (usrednjenje po vremenu) $\Rightarrow \langle\ddot{x}\rangle = -\omega^2\langle x\rangle + \frac{3A}{m}\langle x^2\rangle$ (*)

s druge strane: $\langle E_p\rangle = \frac{m\omega^2}{2}\underbrace{\langle x^2\rangle}_{\neq 0} - A\underbrace{\langle x^3\rangle}_{A\ll 1} \Rightarrow \langle x^2\rangle = \frac{2\langle E_p\rangle}{m\omega^2} = \frac{\langle E\rangle}{m\omega^2}$

$\langle E\rangle = 2\langle E_p\rangle$ (virijalni teorem HO)

rješenje tražimo u obliku: $x(t) = x_{osc}(t) + c \Rightarrow \langle x\rangle = \underbrace{\langle x_{osc}\rangle}_{=0} + c$

c: konstanta; x_{osc}: oscilatorni član

(*) $\Rightarrow 0 = -\omega^2 c + \frac{3A}{m^2\omega^2}\langle E\rangle \Rightarrow c = \frac{3A\langle E\rangle}{m^2\omega^4}$

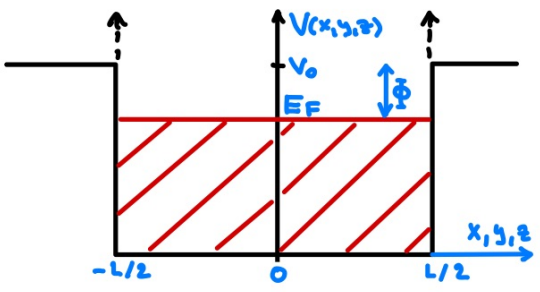
Prosječni položaj oscilatora modificiran je u odnosu na r_0: $\langle r\rangle = r_0 + \frac{3A\langle E\rangle}{m^2\omega^4}$

- def: koeficijent linearnog rastezanja: $\alpha = \frac{1}{r_0}\frac{d\langle r\rangle}{dT} = \frac{3AC_v}{r_0 N m^2\omega^4} = \begin{cases} 0, & T\to 0 \\ \frac{3Ak_B}{r_0 m^2\omega^4}, & T\gg\Theta_D \end{cases}$

$C_v = N\frac{d\langle E\rangle}{dT}$

IV. SOMMERFELDOV MODEL METALA

O metalima je bilo riječi u poglavlju gdje smo uveli metalnu vezu kao odgovornu za njihovu kondenzaciju. Kao jedno od najvažnijih svojstava naveli smo postojanje plina (gotovo) slobodnh elektrona, s obzirom na kristalnu rešetku iona, koji su delokalizirani na području cijelog kristala. Sommerfeldov model metala najjednostavniji je u smislu opisa istih i uzima u obzir samo plin slobodnih elektrona koji tretira kao *jako degenerirani plin slobodnih fermiona bez naboja*. U tom smislu uzima u obzir samo Paulijev princip tj. statistiku čestica spina 1/2 opisanu *Fermi-Diracovom raspodjelom*. Elektron-elektron interakcije u potpunosti su zanemarne (opravdanje te pretpostavke naći ćemo u učinku zasjenjenja naboja u sustavu slobodnih elektrona na ionskoj pozadini koje će biti obrađeno u poglavlju o dielektričnom odzivu). Također, učinci periodičnog potencijala ionske rešetke nisu uzeti u obzir - njih ćemo sagledati u sljedećem poglavlju. U Sommerfeldovom modelu elektron se nalazi u "pravokutnoj" 3D potencijalnoj jami $L\times L\times L$ ravnog dna na nultom potencijalu unutar koje se, samim time, giba slobodno tj. ima samo translacijske (kinetičke) stupnjeve slobode. Rubovi jame potencijala $V(x,y,z)$ omeđuju gibanje elektrona na volumen kristala i daju osnovnu Born - van Karmanovu kvantizaciju stanja valnog vektora elektrona $\mathbf{k}$. U tom smislu rubovi su beskonačno visoki (zanemareno je ikakvo postojanje konačne valne funkcije "u zidu jame"), ali artificijelno govorimo o konačnoj dubini jame V_0 u smislu mogućnosti pobuđivanja elektrona da napusti metal (izlazni rad Φ) vanjskom pobudom (termalno, zračenjem…). Jako degenerirani fermionski plin u jami popunjava dozvoljena stanja od kojih ono najviše energije na T=0 nazivamo *Fermijevom energijom* E_F, a na konačnoj temperaturi to je *kemijski potencijal* $\mu(T)$. Sommerfeldov model omogućava opis termodinamičkih svojstava metala (toplinski kapacitet) i nekih osnovnih svojstava vodljivosti.



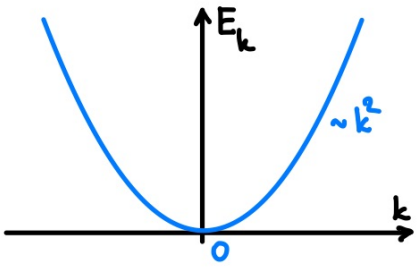
SOMMERFELDOV MODEL (T=0)

Schrödingerova jednadžba za slobodni elektron: $\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi + E\Psi = 0$

Spektar i valna funkcija (ravni val):

$$E_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2|\vec{k}|^2}{2m}$$

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{1}{L^3}}\, e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$



Stanja u jami su kvantizirana zbog rubnog uvjeta iščezavanja valne funkcije na rubu jame, $\Psi(x,y,z)=0$ za $x,y,z = -L/2, L/2$.
Rubne uvjete možemo formulirati i kao *periodičke* (Born - van Karmanove) $\Psi(x_i+L)= \Psi(x_i)$, i=1,2,3 tj. $\{x_1,x_2,x_3\}=\{x,y,z\}$ odakle slijedi:

$$e^{i\sum_i k_i(x_i+L)} = e^{i\sum_i k_i x_i} \Rightarrow k_i^{(n_i)} L = 2\pi n_i \longrightarrow k_i^{(n_i)} = \frac{2\pi}{L} n_i\,,\ n_i \in \mathbb{Z}\,,\ i = x,y,z$$

Gustoća stanja

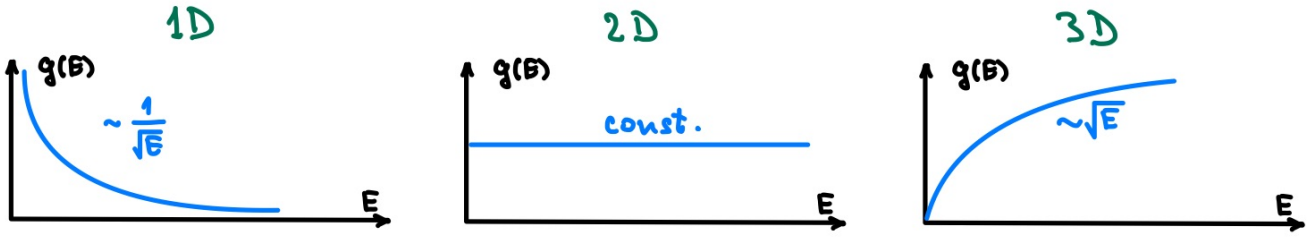
Sommerfeldov model je izotropan pa je angularnu integraciju pri brojanju stanja **k** lako provesti. Integral $\int d\Omega$ iznosi: 2 (1D), 2π (2D), 4π (3D). Dodatni stupanj slobode u odnosu na fonone koji treba ubrojiti je spin elektrona s dva moguća stanja s=-1/2, +1/2 koja su u odsustvu magnetskih polja ili drugih interakcija koje se vežu na spin (npr. spin-orbit) degenerirana te u brojanje stanja doprinose faktorom 2. Za D-dimenzionalni sustav:

$$\sum_{s,\vec{k}} = 2\left(\frac{L}{2\pi}\right)^D \int d^D k = 2\left(\frac{L}{2\pi}\right)^D \int k^{D-1}\, dk\, d\Omega = \begin{cases} 2\frac{L}{\pi}\int dk\,, & 1D \\ \frac{L^2}{\pi}\int k\,dk\,, & 2D \\ \frac{L^3}{\pi^2}\int k^2 dk\,, & 3D \end{cases}$$

Kako je $\sum_{s,\vec{k}} = \int dE\, g(E)$; $g(E) = 2\left(\frac{L}{2\pi}\right)^D \int_{E=\text{const.}} \frac{dS}{|\vec{\nabla}_k E_k|}$,

slijedi:

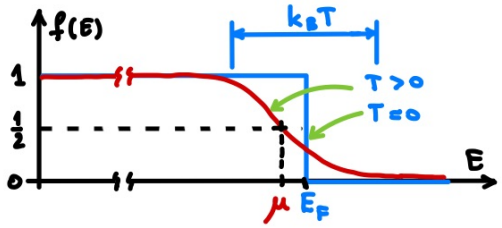
$$g(E) = \begin{cases} 2\frac{L}{\pi}\frac{1}{dE/dk} \\ \frac{L^2}{\pi}\frac{k}{dE/dk} \\ \frac{L^3}{\pi^2}\frac{k^2}{dE/dk} \end{cases} \quad \begin{array}{l} k = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE} \\ \frac{dE}{dk} = \frac{\hbar^2}{m}k \end{array} \quad \begin{cases} 2\frac{Lm}{\pi\hbar}\frac{1}{\sqrt{2mE}} \sim \frac{1}{\sqrt{E}}\,, & 1D \\ \frac{L^2 m}{\pi\hbar^2} \sim \text{const.}\,, & 2D \\ \frac{L^3 m}{\pi^2\hbar^3}\sqrt{2mE} \sim \sqrt{E}\,, & 3D \end{cases}$$



Jako degenerirani plin fermiona - Fermi-Diracova statistika

Elektronski plin koji se nalazi u jami kvantna je tekućina koja se sastoji od fermiona koji zaposjedaju stanja valnog vektora zadovoljavajući Fermi-Diracovu raspodjelu:

$$f(E) = \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)}+1}$$



$T=0: \quad f(E) = \Theta(E_F - E)$ ← step-funkcija

Fermijeva energija E_F najviša je energija do koje je fermionski sustav popunjen na T=0. Fermioni, za razliku od bozona, zbog Paulijevog principa ne mogu okupirati isto kvantno stanje te se uzlazno slažu po energijskim stanjima valnog vektora **k**. Na konačnoj temperaturi ($\beta=1/k_BT$) fermioni se raspodjeljuju po svim energijama (iako im broj na visokim energijama pada eksponencijalno), a kemijski potencijal $\mu(T)$ određen je točkom infleksije Fermi-Diracove raspodjele. U sustavu s $\mathcal{N}$ elementarnih ćelija gdje je u svakoj po Z elektrona otpušteno u kondenzat (ukupno ih je $N = \mathcal{N}Z$), Fermijeva energija je:

$$N = \mathcal{N}Z = \int_0^{E_F} g(E)\,dE = \frac{L^3 m\sqrt{2m}}{\pi^2\hbar^3}\int_0^{E_F}\sqrt{E}\,dE = \frac{(2mE_F)^{3/2}L^3}{3\pi^2\hbar^3} \Rightarrow E_F = \frac{\hbar^2}{2m}\underbrace{\left(3\pi^2\frac{N}{V}\right)^{2/3}}_{k_F^2}$$

slijedi:

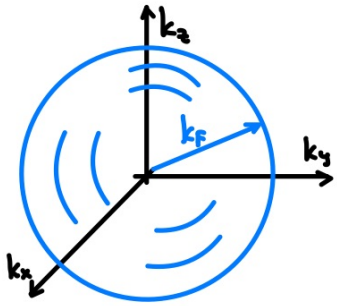
- koncentracija elektrona: $n = \frac{N}{V} \sim 10^{28}\ m^{-3}$
- Fermijev valni vektor: $k_F = \sqrt[3]{3\pi^2 n} \sim 10^{10}\ m^{-1}$
- Fermijeva brzina: $v_F = \frac{\hbar k_F}{m} \sim 10^6\ m/s$
- Fermijeva temperatura: $T_F = \frac{E_F}{k_B} \sim 10^4\ K$ $\quad (E_F \sim 1\ eV)$

	Li	Na	K	Rb	Cs	Cu	Ag	Au
E_F[eV]	4.82	3.2	2.11	1.87	1.61	7.05	5.44	5.52

napomena: Fermijeva temperatura reda veličine 10^4 K iznimno je visoka (čak viša od tališta metala). Na sobnoj temperaturi (i nižim) metali su sa stanovišta elektronskog plina "hladni" i predstavljaju *jako degenerirani fermionski plin*.

Na T=0 u recipročnom prostoru elektroni popunjavaju stanja unutar kugle radijusa k_F. Tu kuglu, ili bolje rečeno taj skup popunjenih fermionskih stanja nazivamo *Fermijeva kugla* ili *Fermijevo more*. Ono predstavlja osnovno stanje fermionskog sustava (vakuum bez eksitacija).

Fermijeva kugla (T=0):



Prosječna (kinetička) energija čestice u jako degeneriranom fermionskom plinu na T=0 bit će ukupna energija sustava U podijeljena s brojem čestica N:

$$U = \int_0^\infty E f(E) g(E)\, dE$$

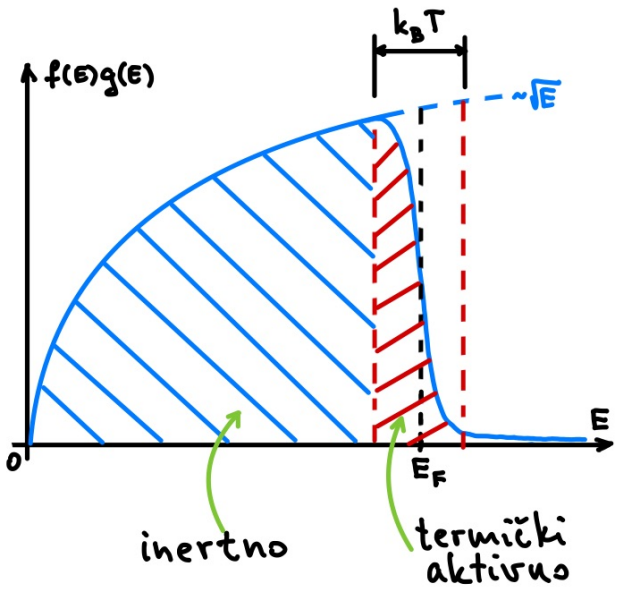
$$\bar{E} = \frac{U}{N} = \frac{\int_0^\infty E f(E) g(E)\, dE}{\int_0^\infty f(E) g(E)\, dE} \quad ; \qquad T=0: \quad f(E) = \Theta(E_F - E)$$

$$= \frac{\frac{L^3 m\sqrt{2m}}{\pi^2\hbar^3} \int_0^{E_F} E^{3/2}\, dE}{\frac{L^3 m\sqrt{2m}}{\pi^2\hbar^3} \int_0^{E_F} E^{1/2}\, dE} = \frac{\frac{2}{5} E_F^{5/2}}{\frac{2}{3} E_F^{3/2}}$$

$$= \frac{3}{5} E_F \qquad \Rightarrow \qquad \overline{v^2} = \frac{3}{5} v_F^2 \qquad \left(\text{jer je } \bar{E} = \frac{m\overline{v^2}}{2}\right)$$

Toplinski kapacitet elektronskog plina u metalima

Translacijski (kinetički) stupnjevi slobode elektrona mogu se termalno pobuđivati i kao takvi pohraniti energiju što plinu elektrona daje toplinski kapacitet. Treba, međutim, voditi računa da se radi o kvantnom plinu u kojem vrijedi Paulijev princip, a ne klasičnom. U klasičnom plinu sve čestice mogu se pobuditi bez obzira na stanje energije. U jako degeneriranom plinu fermiona, da bi se neka čestica energije E pobudila na višu energiju, npr. termalno apsorpcijom k_BT energije, mora postojati nepopunjeno stanje na energiji $E+k_BT$. Kako su u jako degeneriranom plinu fermiona na $T=0$ sva stanja do Fermijeve energije uniformno popunjena, dostupna prazna stanja postoje tek za fermione koji se nalaze u intervalu energije širine k_BT oko Fermijeve energije dok je većina kondenzata ispod te energije potpuno inertna i ne doprinosi pohranjivanju termalne energije. Slično razmatranje proširujemo i na konačne temperature gdje ćemo toplinski kapacitet najprije estimirati uzimanjem u obzir dijela elektronskog plina koji se nalazi u k_BT inervalu oko Fermijieve energije. Kasnije ćemo toplinski kapacitet izračunati rigoroznijim računom koristeći Sommerfeldov razvoj.



aproksimacija: Budući su samo elektroni u k_BT-okolini E_F termički aktivni (aktivnost ostalih eksponencijalno je potisnuta), možemo smatrati da se termički pobudi N_{eff} elektrona s prosječnom energijom k_BT u okolini E_F. Nadalje, budući je $T\sim10^2\text{K} \ll T_F\sim10^4\text{K}$, u k_BT-okolini E_F gustoća stanja vrlo malo se promijeni pa je možemo aproksimirati konstantom $g(E) \approx g(E_F) \equiv g_F$.

N_{eff} dobit ćemo množenjem broja stanja po jedinici energije (g_F) s prosječnom energijom pobuđenja svake čestice (k_BT):

$$\Delta\bar{E} \approx k_B T$$

$$N_{eff} = g_F \Delta\bar{E} = g_F k_B T$$

$$U = U_{T=0} + N_{eff}\Delta\bar{E} = U_{T=0} + g_F (k_B T)^2$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 2 g_F k_B^2 T \sim T$$

Ovim postupkom estimirali smo red veličine i funkcionalnu ovisnost toplinskog kapaciteta, dobivamo da *linearno ovisi o temperaturi*. Numerički faktor u izrazu (u ovom slučaju 2) ovisi o primijenjenom modelu izračuna i njegovoj točnosti. Rigoroznijim izračunom (Sommerfeldov razvoj do ~T^2 člana) izvest ćemo točniji izraz s obzirom na numerički faktor:

$$C_V = \frac{\pi^2}{3} g_F k_B^2 T$$

napomena:
Usporedimo rezultat za jako degenerirani fermionski plin s rezultatom za klasični plin čestica. Za klasični plin, po zakonu ekviparticije energije, unutrašnja energija plina bila bi $U=(3/2)Nk_BT$, te toplinski kapacitet:

$$C_V = \frac{3}{2} N k_B$$

Za jako degenerirani fermionski plin je:

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2 \frac{N}{L^3}\right)^{2/3} \Rightarrow L^3 = \frac{3\pi^2\hbar^3}{(2m)^{3/2}} \frac{N}{E_F^{3/2}}$$

$$g_F = \frac{L^3 m\sqrt{2m}}{\pi^2\hbar^3}\sqrt{E_F} = \frac{3}{2}\frac{N}{E_F}$$

$$\Rightarrow C_V = \frac{\pi^2}{3}\frac{3}{2} N k_B \frac{k_B T}{E_F}$$

$\frac{k_BT}{E_F}$ „kvantni faktor"
$\frac{3}{2}Nk_B$ klasični rezultat
$\frac{\pi^2}{3}$ numerički faktor (model)

Klasični c_V reduciran je (malim ~10^{-2}) kvantnim faktorom jer je plin elektrona degeneriran tj. u pobuđenju ne sudjeluju svi elektroni već samo njihov mali broj (k_BT okolina oko Fermijeve površine).

Eksperimentalno određivanje toplinskog kapaciteta

Zagrijavanjem kristala pobuđuju se i fononski (kristalna rešetka) i elektronski stupnjevi slobode pa izmjereni rezultat ukupnog toplinskog kapaciteta sadrži oba doprinosa. Ovisno o režimu temperature u odnosu na Debyevu, fononski doprinos može se napisati na dva načina dok je elektronski uvijek u niskotemperaturnom režimu:

1) $T \gg \theta_D$:

$$C_V^{(TOT)} = \gamma T + 3Nk_B \approx 3Nk_B$$

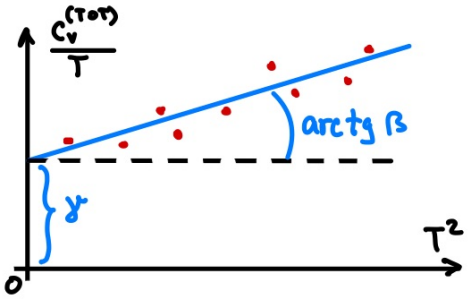
↳ puno manji od fononskog doprinosa

2) $T \ll \theta_D$:

$$C_V^{(TOT)} = \gamma T + \beta T^3 \quad | : T$$

$$\frac{C_V^{(TOT)}}{T} = \gamma + \beta T^2$$

$$y = a + b \cdot x$$



$$\gamma = \frac{\pi^2 k_B^2 N}{2 E_F}$$

$$\beta = \frac{12\pi^4 N k_B}{5\theta_D^3}$$

Linearnom regresijom određujemo koeficijente γ i β koji određuju elektronski i fononski doprinos toplinskom kapacitetu. Metali imaju $\gamma \neq 0$ (jer imaju plin slobodnih elektrona), dok je kod izolatora $\gamma \approx 0$.

Sommerfeldov razvoj

Sommerfeldov razvoj aproksimativna je tehnika računanja (inače vrlo teških) integrala po energiji preko Fermijeve funkcije raspodjele $f(E)$ kojom se integral zadane funkcije $F(E)$ računa do točnosti u temperaturi $\sim T^2$:

$$\int_0^\infty F(E) f(E) dE \approx \int_0^\mu F(E) dE + \frac{1}{6}(\pi k_B T)^2 \left.\frac{dF(E)}{dE}\right|_{E=\mu}$$

1. korak: izračunati μ(*T*)

$$N_{T=0} = \int_0^{E_F} g(\varepsilon)\,d\varepsilon \overset{g(\varepsilon)\equiv g_0\sqrt{\varepsilon}}{=} g_0 \int_0^{\varepsilon_F} \sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon = \frac{2}{3} g_0 E_F^{3/2}$$

$$N_{T\neq 0} = \int_0^{\infty} g(\varepsilon) f(\varepsilon)\,d\varepsilon = g_0 \int_0^{\infty} \sqrt{\varepsilon}\, f(\varepsilon)\,d\varepsilon = \left\{ \text{(*) } F(\varepsilon) = \sqrt{\varepsilon} \right\}$$

$$= g_0 \left[\int_0^{\mu} \sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon + \frac{1}{6}(\pi k_B T)^2 \frac{1}{2}\mu^{-1/2} \right]$$

$$= g_0 \left(\frac{2}{3}\mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{12}(k_B T)^2 \mu^{-1/2} \right)$$

$$= \frac{2}{3} g_0 \mu^{3/2} \left[1 + \frac{3}{2}\frac{\pi^2}{12}(k_B T)^2 \frac{1}{\mu^2} \right] \approx \frac{2}{3} g_0 \mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8}\left(\frac{k_B T}{E_F}\right)^2 \right]$$

μ ostaje u vodećem članu — u korekciji aproksimiramo $\mu \approx E_F$

broj čestica je sačuvan pa vrijedi: $N_{T=0} = N_{T\neq 0}$

$$\Rightarrow \mu^{3/2} = E_F^{3/2} \left(1 + \frac{\pi^2}{8}\left(\frac{k_B T}{E_F}\right)^2\right)^{-1}$$

$$\mu = E_F \left(1 + \frac{\pi^2}{8}\left(\frac{k_B T}{E_F}\right)^2\right)^{-2/3} \approx E_F \left(1 - \frac{2}{3}\frac{\pi^2}{8}\left(\frac{k_B T}{E_F}\right)^2\right)$$

$$\underline{\mu(T) = E_F \left(1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{k_B T}{E_F}\right)^2\right)}$$

Izveli smo ovisnost kemijskog potencijala o temperaturi. Ovisnost je slaba (kvadratična korekcija već malog broja $k_B T/E_F$) i $\mu(T) < E_F$.

2. korak: izračunati $c_V(T)$

$$U = \int_0^{\infty} \varepsilon g(\varepsilon) f(\varepsilon)\,d\varepsilon = g_0 \int_0^{\infty} \varepsilon^{3/2} f(\varepsilon)\,d\varepsilon = \left\{ \text{(*) } F(\varepsilon) = \varepsilon^{3/2} \right\}$$

$$= \int_0^{\mu} \varepsilon^{3/2}\,d\varepsilon + \frac{1}{6}(\pi k_B T)^2 \frac{d}{d\varepsilon}\varepsilon^{3/2}\Big|_{\varepsilon=\mu}$$

$$= g_0 \left(\frac{2}{5}\mu^{5/2} + \frac{1}{6}(\pi k_B T)^2 \frac{3}{2}\mu^{1/2} \right)$$

$$\approx \frac{2}{5} g_0 \mu^{5/2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{k_B T}{E_F}\right)^2 \right]$$

u dobiveni izraz uvrštavamo izračunati izraz za $\mu(T)$:

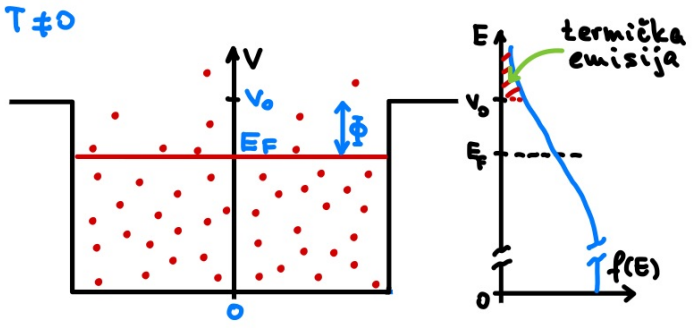
$$U = \frac{2}{5} g_0 E_F^{5/2} \left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{k_B T}{E_F}\right)^2\right]^{5/2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{k_B T}{E_F}\right)^2\right] \approx \frac{2}{5} g_0 E_F^{5/2} \left(1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{k_B T}{E_F}\right)^2 + \cancel{O(\ldots)}\right)$$

$$\approx \left[1 - \frac{5}{2}\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{k_B T}{E_F}\right)^2\right]$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{\pi^2}{3} \underbrace{g_0 E_F^{1/2}}_{g_F} k_B^2 T = \frac{\pi^2}{3} g_F k_B^2 T \quad \checkmark$$

Termoelektronska emisija u metalima

Termičkim pobuđenjem energija elektrona može se podići "preko ruba potencijalne jame" te on napušta metal. Nastaje struja elektrona iz metala - termoelektronska emisija. Na tom principu temeljio se rad brojnih (starijih) uređaja poput elektronskih cijevi, katodne cijevi itd. Neka je V_0 dubina potencijalne jame, a $\Phi = V_0 - E_F$ izlazni rad (energija potreba za napuštanje metala). Postavimo koordinatni sustav tako da z-os okomita na površinu metala, x- i y-os paralelne s površinom (metal se u tim smjerovima prostire u beskonačnost u ovom modelu). Elektron u metalu je slobodan (ima samo kinetičke stupnjeve slobode tj. kinetičku energiju, a da bi napustio metal, mora imati brzinu u z-smjeru veću od kritične, $v_z > v_0$, koja je određena dubinom jame V_0. Razlog je taj što elektron da bi napustio metal, mora popunjavati stanja energije, određena Fermi-Diracovom raspodjelom, koja su na višoj energiji od $V_0 = E_F + \Phi$.



$$E = \frac{m|\vec{v}|^2}{2}, \quad |\vec{v}|^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

$$\frac{m v_0^2}{2} = V_0 \; ; \; v_z \geq v_0$$

Elektroni s energijom $E>V_0$ rijetko su naseljeni po stanjima (eksponencijalno ih je malo) tj. ne nalaze se u režimu jake degeneracije kao oni ispod E_F. Stoga možemo Fermi-Diracovu raspodjelu aproksimirati:

$$f(E)=\frac{1}{e^{\beta(E-\mu)}+1}\approx e^{-\beta(E-E_F)}$$

Termoelektronska struja (u z-smjeru) je:

$$j_z=\frac{1}{V}\sum_{s,\vec{k}} q v_z(\vec{k}) f(\vec{k}) = \frac{2e}{V}\frac{V}{(2\pi)^3}\int d^3k\, v_z\, e^{-\beta\left(\frac{m|\vec{v}|^2}{2}-E_F\right)}$$

$$= \frac{2e}{(2\pi)^3}\left(\frac{m}{\hbar}\right)^3\int dv_x\, dv_y\, dv_z\, v_z e^{-\frac{m}{2k_BT}(v_x^2+v_y^2+v_z^2)+\frac{E_F}{k_BT}}$$

$$= \frac{2e}{(2\pi)^3}\left(\frac{m}{\hbar}\right)^3 e^{\frac{E_F}{k_BT}}\left[\int_{-\infty}^{\infty} dv_x e^{-\frac{mv_x^2}{2k_BT}}\right]\left[\int_{-\infty}^{\infty} dv_y e^{-\frac{mv_y^2}{2k_BT}}\right]\left[\int_{v_0}^{\infty} dv_z\, v_z e^{-\frac{mv_z^2}{2k_BT}}\right]$$

vrijedi: $\int e^{-ax^2}dx=\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a}}\,\mathrm{erf}(\sqrt{a}x)$; $\int x e^{-ax^2}dx=-\frac{1}{2a}e^{-ax^2}$

$$= \frac{2e}{(2\pi)^3}\left(\frac{m}{\hbar}\right)^3 e^{\frac{E_F}{k_BT}}\left[\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2k_BT\pi}{m}}\underbrace{\mathrm{erf}(x)\Big|_{-\infty}^{\infty}}_{=1-(-1)=2}\right]^2\left[-\frac{k_BT}{m}e^{-\frac{mv_z^2}{2k_BT}}\Big|_{v_0}^{\infty}\right]$$

$$= \frac{2e}{(2\pi)^3}\left(\frac{m}{\hbar}\right)^3\frac{1}{4}\frac{2k_BT\pi}{m}\,4\,\frac{k_BT}{m}\,e^{-\frac{1}{k_BT}\left(\underbrace{\frac{mv_0^2}{2}}_{=\Phi}-E_F\right)}$$

$$j_z=\frac{4\pi me}{\hbar^3}(k_BT)^2 e^{-\frac{\Phi}{k_BT}} \equiv AT^2 e^{-\frac{\Phi}{k_BT}}$$

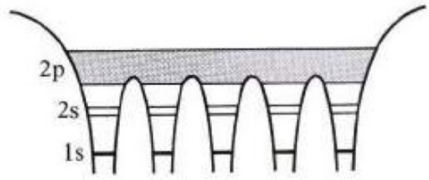
DUSHMAN-RICHARDSONOVA FORMULA

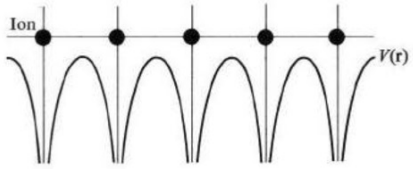
$A=120\ \mathrm{A\,cm^{-2}\,K^{-2}}$

Predznak termostruje izabran je na gornji način konvencijom.

V. ELEKTRON U PERIODIČKOM POTENCIJALU

U Sommerfeldovom modelu u potpunosti je zanemaren periodički potencijal ionske pozadine (kristalna rešetka) u kojem se gibaju elektroni. U ovom poglavlju sagledat ćemo aspekte djelovanja periodičkog potencijala rešetke na dinamiku i simetrijska svojstva elektrona kao kvantnomehaničke čestice.





Blochov teorem

Hamiltonijan uvijek reflektira simetriju sustava, u promatranom slučaju translacijsku simetriju:

$$H(\vec{r}) = H(\vec{r}+\vec{R}) \quad , \quad \vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad ; \; n_i \in \mathbb{Z}$$

Schrödingerova jednadžba za elektron glasi:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})\right]\Psi(\vec{r}) = E\,\Psi(\vec{r}) \quad , \quad V(\vec{r}) = V(\vec{r}+\vec{R})$$

$V(\mathbf{r})$ je *periodički* potencijal rešetke s periodom određenim vektorom translacije rešetke **R**.
Fizikalna observabla (mjerljiva veličina), a to je vjerojatnost nalaženja elektrona na mjestu **r** koja je određena valnom funkcijom kao $|\Psi(\mathbf{r})|^2$, mora također poštovati simetriju kristala tj. mora vrijediti:

$$|\Psi(\vec{r})|^2 = |\Psi(\vec{r}+\vec{R})|^2$$

Da bi to bilo ispunjeno, $\Psi(\mathbf{r})$ i $\Psi(\mathbf{r}+\mathbf{R})$ smiju se razlikovati do na *fazni faktor* u kojem se nalazi jedina ovisnost o **R** (jer iščezne u $|\Psi(\mathbf{r}+\mathbf{R})|^2$):

$$\Psi(\vec{r}+\vec{R}) = e^{i\varphi(\vec{R})}\Psi(\vec{r})$$

Schrödingerova jednadžba koja opisuje ovaj problem (parcijalna) je diferencijalna jednadžba 2. reda s (jedno)periodičkim koeficijentom perioda **R** - to je potencijal $V(\mathbf{r})$. Za takvu jednadžbu vrijedi matematički teorem koji određuje oblik rješenja kao dvoperiodičke funkcije oblika:

$$\psi(\vec{r}) = e^{i\phi(\vec{r})} u(\vec{r}) \quad , \quad u(\vec{r}) = u(\vec{r}+\vec{R})$$

gdje je $u(\mathbf{r})$ periodička funkcija s istim periodom kao potencijal $V(\mathbf{r})$ u jednadžbi, a $\phi(\mathbf{r})$ je faza (funkcija) koja određuje drugu periodičnost rješenja. Povežimo dva navedena svojstva valne funkcije:

$$\begin{aligned} &a) \quad \psi(\vec{r}+\vec{R}) = e^{i\phi(\vec{r}+\vec{R})} u(\vec{r}+\vec{R}) = e^{i\phi(\vec{r}+\vec{R})} u(\vec{r}) \\ &b) \quad \psi(\vec{r}+\vec{R}) = e^{i\varphi(\vec{R})} \psi(\vec{r}) = e^{i\varphi(\vec{R})} e^{i\phi(\vec{r})} u(\vec{r}) \\ &\hline \\ &e^{i\phi(\vec{r}+\vec{R})} u(\vec{r}) = e^{i\varphi(\vec{R})} e^{i\phi(\vec{r})} u(\vec{r}) \\ &\Rightarrow \quad \varphi(\vec{R}) = \phi(\vec{r}+\vec{R}) - \phi(\vec{r}) \end{aligned}$$

Funkciju $\phi(\mathbf{r}+\mathbf{R})$ na desnoj strani razvijemo u Taylorov red po **R** u točki **r** pa slijedi:

$$\begin{aligned} \varphi(\vec{R}) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{\partial^n \phi(\vec{r})}{\partial \vec{r}^n}\bigg|_{\vec{r}} \cdot \vec{R}^n - \phi(\vec{r}) \\ &= \cancel{\phi(\vec{r})} + \frac{\partial \phi(\vec{r})}{\partial \vec{r}}\bigg|_{\vec{r}} \cdot \vec{R} + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{\partial^n \phi(\vec{r})}{\partial \vec{r}^n}\bigg|_{\vec{r}} \cdot \vec{R}^n - \cancel{\phi(\vec{r})} \end{aligned}$$

Lijeva strana jednadžbe ne ovisi o **r**, dakle ni desna strana ne smije ovisiti o **r** (to je uvjet na dozvoljene oblike faznih funkcija $\varphi(\mathbf{R})$ i $\phi(\mathbf{r})$). Prvi član na desnoj strani sadrži derivaciju $\phi(\mathbf{r})$ po **r**. Najopćenitija klasa funkcija koje nakon deriviranja po varijabli ne ovise više o njoj su linearne funkcije. Funkciju $\phi(\mathbf{r})$ biramo stoga u obliku $\phi(\mathbf{r})=\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}$ (**k** je za sada samo neki konstantni vektor). Kako je prva derivacija funkcije $\phi(\mathbf{r})$ konstanta, druge i više derivacije iščezavaju, pa time i svi pribrojnici sume u drugom članu na desnoj strani.

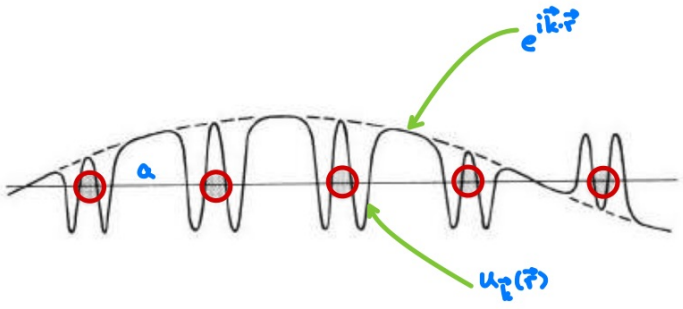
$$\frac{\partial \phi}{\partial \vec{r}}\bigg|_{\vec{r}} = \vec{k} \quad \Rightarrow \quad \varphi(\vec{R}) = \vec{k}\cdot\vec{R}$$

Na temelju izvedenog zapisujemo dva ekvivalentna zapisa oblika valne funkcije koja je rješenje Schrödingerove jednadžbe u periodičkom potencijalu. Ovaj opći oblik valne funkcije koji reflektira konsekvence periodičnosti potencijala rešetke i koji mora zadovoljavati valna funkcija u *idealnom* kristalu nazvamo *Blochov teorem*:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\, u_{\vec{k}}(\vec{r}) \;,\; u_{\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})$$

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\, \psi(\vec{r})$$

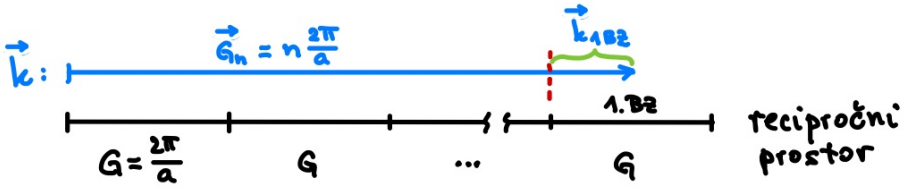
Funkcija $u_k(\mathbf{r})$ zadovoljava translacijsku simetriju rešetke, veličina **k** povezana je s valnim vektorom čestice.
Vidimo da je jednoelektronska valna funkcija u kristalu produkt *ravnog vala i periodičke funkcije* $u_k(\mathbf{r})$ koja oscilira na atomskoj skali - to nazivamo dvoperiodičkom funkcijom.



Ostaje pokazati na koji način je veličina **k** povezana s valnim vektorom odnosno impulsom elektrona u kristalu.

tvrdnja: **k** je vektor periodičnosti i može se ograničiti na 1. Brillouinovu zonu.

neka je: $\vec{k} = \vec{k}_{1BZ} + \vec{G}_n$



$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\, u(\vec{r})$$
$$= e^{i\vec{k}_{1BZ}\cdot\vec{r}}\, \underbrace{e^{i\vec{G}_n\cdot\vec{r}}\, u(\vec{r})}_{\equiv \tilde{u}(\vec{r})\,:\,\text{periodično s } \vec{R}}$$
$$= e^{i\vec{k}_{1BZ}\cdot\vec{r}}\, \tilde{u}(\vec{r}) \rightarrow \text{Blochova f-ja}$$

Od sada pod **k** podrazumijevamo $\mathbf{k}_{1.BZ}$.

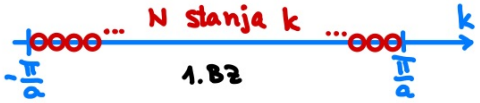
Kvantizacija elektronskih stanja

Kao i u prethodnom poglavlju, primijenivši periodičke Born - van Karmanove rubne uvjete na valnu funkciju sustava dimenzija $L\times L\times L$, $\Psi(x_i+L)=\Psi(x_i)$, i=1,2,3, dolazimo do kvantizacijskog uvjeta za valni vektor **k** u 1.BZ:

$$k_i^{(n_i)}=\frac{2\pi}{L}n_i\,,\quad n_i\in\mathbb{Z}\,,\quad i=x,y,z$$

Postupak je analogan duž sve tri prostorne koordinate, ilustrirajmo ga duž x-smjera u kojem je sustav duljine $L=Na$ (a je pripadna konstanta rešetke):

$$k^{(n)}=\frac{2\pi}{Na}n\in 1.BZ\;\Rightarrow\;-\frac{\pi}{a}<\frac{2\pi}{Na}n\le\frac{\pi}{a}\;\Rightarrow\;n\in\left[-\frac{N}{2},\frac{N}{2}\right]$$



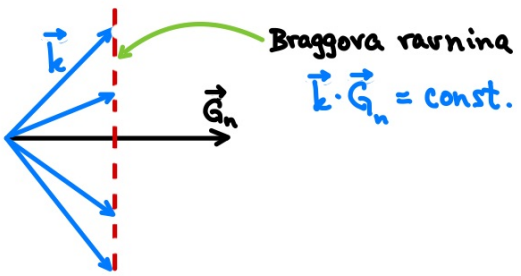
U 1.BZ nalazi se, dakle, N stanja valnog vektora **k**.

napomena:
Konstrukcija Blochove funkcije i pokazana periodičnost svojstava u recipročnom prostoru, $f(\mathbf{k})=f(\mathbf{k}+\mathbf{G})$, analogna je konstrukciji u kojoj elektron promatramo kao kvantnomehanički val koji konstruktivno interferira na periodičkoj strukturi tj. analogna je Braggovoj refleksiji na kristalnim ravninama. Npr. uzmimo slobodni elektron s disperzijom $E(\mathbf{k})=\hbar^2\mathbf{k}^2/2m$:

$$E(\vec{k})=E(\vec{k}-\vec{G}_n)\;\Rightarrow\;\frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m}=\frac{\hbar^2(\vec{k}-\vec{G}_n)^2}{2m}$$

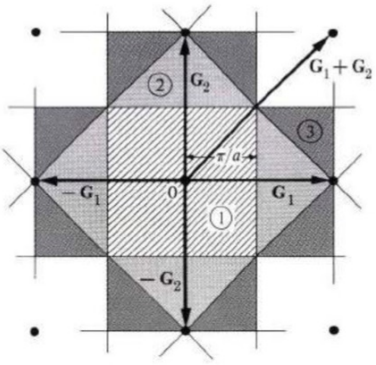
$$\cancel{k^2}=\cancel{k^2}-2\vec{k}\cdot\vec{G}+G^2$$

$$\vec{k}\cdot\vec{G}_n=\frac{G_n^2}{2}\quad\text{(Laue)}$$

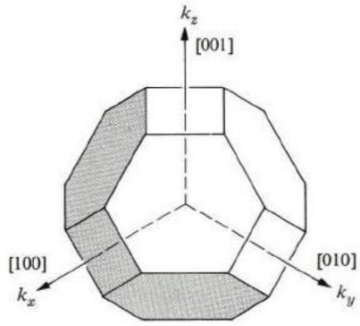


Nadalje, upravo spomenuta periodičnost svojstava $f(\mathbf{k})=f(\mathbf{k}+\mathbf{G})$ unosi dodatnu komplikaciju vezanu uz degeneraciju istih na rubu BZ. Posljedica je da standardni račun smetnje divergira u periodičkim sustavima i mora biti reformuliran. O tome će biti riječi u nastavku.

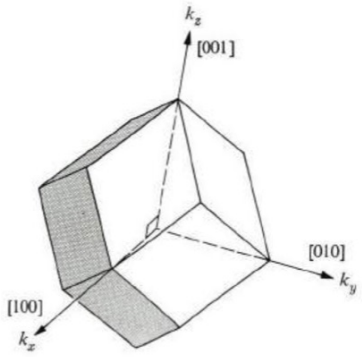
Primjeri konstrukcije Brillouinovih zona u više dimenzija:



2D: 1.BZ, 2.BZ, 3.BZ



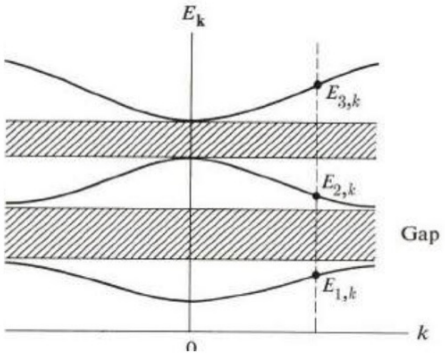
3D: 1.BZ FCC



1.BZ BCC

Spektar elektrona u periodičkom potencijalu - vrpce

Pokazat ćemo da spektar elektrona $E_n(\mathbf{k})$ u periodičkom potencijalu ima strukturu vrpci, indeksiranih novim kvantnim brojem n, s procijepima ("gap") između njih:



Važna simetrijska svojstva energijskih vrpci su:

(1) $E_n(\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k}+\mathbf{G})$
(2) $E_n(\mathbf{k}) = E_n(-\mathbf{k})$

gdje je (1) posljedica *translacijske simetrije* hamiltonijana, a (2) posljedica simetrije hamiltonijana na *inverziju tijeka vremena* ($t \rightarrow -t$). Treba još dodati svojstvo da $E_n(\mathbf{k})$ ima istu rotacijsku simetriju kao i realna rešetka.

Rješavanju Schrödingerove jednadžbe tj. računanju elektronskih vrpci analitički se može pristupiti u dvije glavne granice:

(1) *Granica gotovo slobodnih elektrona*:
elektron promatramo kao slobodan, a periodički potencijal tretiramo kao malu perturbaciju na to osnovno stanje

(2) *Granica čvrste veze*:
elektron promatramo kao čvrsto vezan na atom (čvor rešetke) s (malom) vjerojatnošću da tunelira na ostale atome (čvorove rešetke) i tako ostvari delokalizaciju.

Postoje brojne metode koje operiraju između ove dvije granice u cilju postizanja što preciznijeg računa vrpci, ali one se svode na zahtijevne numeričke izračune i neće biti predmetom ovog kolegija.

(1) **Granica gotovo slobodnih elektrona ("nearly free electrons" NFE)**

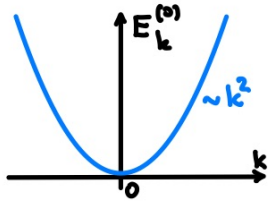
Elektron u ovom pristupu je slobodan, a kristalni potencijal $V(\mathbf{r})$ predstavlja malu perturbaciju u Schrödingerovoj jednadžbi $(H_0+V(\mathbf{r}))\Psi=E\Psi$. Baza u kojoj provodimo račun smetnje su valne funkcije slobodnog elektrona H_0 - ravni valovi.

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$$

$$H_0\phi = E^{(0)}\phi \quad \Rightarrow \quad E_k^{(0)} = \frac{\hbar^2|\vec{k}|^2}{2m}$$

$$\phi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \equiv |\vec{k}\rangle$$

↳ Diracova notacija „bra⟨| , ket|⟩"

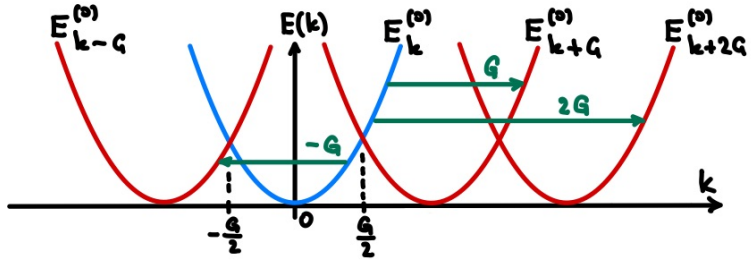


k je dobar kvantni broj (sačuvana veličina, posljedica translacijske simetrije)

$V(\mathbf{r})$ je periodička funkcija, može se dakle razviti u Fourierov red:

$$V(\vec{r}) = \sum_n V(\vec{G}_n) e^{i\vec{G}_n\cdot\vec{r}}, \quad n \equiv \{n_x, n_y, n_z\}$$

Već iz gornjeg zapisa vidi se učinak potencijala $V(\mathbf{r})$ na slobodni elektron: potencijal raspršuje slobodnoelektronska stanja $|\mathbf{k}\rangle$ u $|\mathbf{k}+\mathbf{G}_n\rangle$, $\forall n$.



Rješavanje Schrödingerove jednadžbe $(H_0+V(\mathbf{r}))\Psi=E\Psi$ u okviru 1. reda *standardnog računa smetnje* daje:

$$E_{\vec{k}} \approx E^{(0)}_{\vec{k}} + \langle \vec{k}|V(\vec{r})|\vec{k}\rangle$$

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \approx \phi_{\vec{k}}(\vec{r}) + \sum_{\vec{k}'} \frac{\langle \vec{k}'|V(\vec{r})|\vec{k}\rangle}{E^{(0)}_{\vec{k}} - E^{(0)}_{\vec{k}'}} \phi_{\vec{k}'}(\vec{r})$$

gdje je matrični element kristalnog potencijala (po pretpostavci perturbativnog računa uvijek puno manji od slobodnoelektronske energije valnog vektora $\mathbf{k}$):

$$\langle \vec{k}'|V(\vec{r})|\vec{k}\rangle = \int d^3r \frac{1}{\sqrt{V}} e^{-i\vec{k}'\cdot\vec{r}} V(\vec{r}) \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = \{V(\vec{r}) \text{ razvijemo u Fourierov red}\}$$

$$= \sum_n V(\vec{G}_n) \frac{1}{V} \int d^3r\, e^{i(\vec{k}-\vec{k}'+\vec{G}_n)\cdot\vec{r}}$$

$$= \sum_n V(\vec{G}_n)\, \delta_{\vec{k}',\vec{k}+\vec{G}_n} \quad (\text{mat. element je } 0, \text{ osim za } \vec{k}' = \vec{k}+\vec{G}_n)$$

Perturbirana valna funkcija je stoga:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \phi_{\vec{k}}(\vec{r}) + \sum_n V(\vec{G}_n) \sum_{\vec{k}'} \frac{1}{E^{(0)}_{\vec{k}} - E^{(0)}_{\vec{k}'}} \delta_{\vec{k}',\vec{k}+\vec{G}_n} \phi_{\vec{k}'}(\vec{r})$$

$$= \phi_{\vec{k}}(\vec{r}) + \sum_n \frac{V(\vec{G}_n)}{E^{(0)}_{\vec{k}} - E^{(0)}_{\vec{k}+\vec{G}_n}} \phi_{\vec{k}+\vec{G}_n}(\vec{r})$$

Račun smetnje dobro opisuje stanja perturbiranog sustava dok je razlika energija u nazivniku velika spram matričnog elementa u brojniku (konvergira). U sustavu s periodičkim potencijalom taj je uvjet narušen

u okolini točaka na rubu BZ gdje je $E(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k}+\mathbf{G})$ tj. stanja su degenerirana (vidi sliku na $\mathbf{G}/2$ i $-\mathbf{G}/2$ - rubovi 1. BZ gdje se krivulje elektronskih disperzija sijeku). U okolini rubova BZ standardni račun smetnje divergira tj. nije primjenjiv.

Mora se pristupiti formulaciji računa smetnje koji uzima u obzir degeneraciju stanja nastalu djelovanjem periodičkog potencijala, a to je ***račun smetnje za degenerirana stanja***: *valna funkcija degeneriranog stanja linearna je kombinacija svih valnih funkcija stanja u degeneraciji*:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_n c_n \phi_{\vec{k}+\vec{G}_n}(\vec{r}) \equiv \sum_n c_n |\vec{k}+\vec{G}_n\rangle$$

Za jednostavniju ilustraciju postupka, iz beskonačne sume po n zadržimo samo članove n=0 i n=1:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \approx A|\vec{k}\rangle + B|\vec{k}+\vec{G}\rangle$$

Primijetimo da je ovo ekvivalentno postavljanju Blochove funkcije (ona "vodi računa" o degeneracijama tj. periodičnost potencijala konstrukcijom je ugrađena u nju):

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \left\{ \begin{array}{l} u(\vec{r}) \text{ je periodična,} \\ \text{razvoj u Four. red} \end{array} \right\} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \sum_n c_n e^{i\vec{G}_n\cdot\vec{r}} \xrightarrow{n=0,1} c_0 \underbrace{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}_{|\vec{k}\rangle} + c_1 \underbrace{e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}}_{|\vec{k}+\vec{G}\rangle}$$

Valnu funkciju uvrstimo u Schrödingerovu jednadžbu:

$$(H_0 + V)\psi_k = E\psi_k$$

(1) $\langle\vec{k}|\cdot$
(2) $\langle\vec{k}+\vec{G}|\cdot$

$$A\underbrace{H_0|\vec{k}\rangle}_{=E_k^{(0)}|\vec{k}\rangle} + B\underbrace{H_0|\vec{k}+\vec{G}\rangle}_{=E_{k+G}^{(0)}|\vec{k}+\vec{G}\rangle} + AV|\vec{k}\rangle + BV|\vec{k}+\vec{G}\rangle = AE|\vec{k}\rangle + BE|\vec{k}+\vec{G}\rangle$$

(1): $$A\left[E_k^{(0)} + \underbrace{\langle\vec{k}|V|\vec{k}\rangle}_{\text{po pretp.} \ll E_k^{(0)}} - E\right] + B\underbrace{\langle\vec{k}|V|\vec{k}+\vec{G}\rangle}_{\equiv V_G} = 0$$

(2): $$B\left[E_{k+G}^{(0)} + \underbrace{\langle\vec{k}+\vec{G}|V|\vec{k}+\vec{G}\rangle}_{\text{po pretp.} \ll E_{k+G}^{(0)}} - E\right] + A\underbrace{\langle\vec{k}+\vec{G}|V|\vec{k}\rangle}_{\equiv V_G^*} = 0$$

(1) i (2) čine homogen sustav algebarskih jednadžbi za koeficijente A i B čija determinanta mora iščezavati da bismo imali netrivijalno rješenje:

$$\begin{vmatrix} E_k^{(0)} - E & V_G \\ V_G^* & E_{k+G}^{(0)} - E \end{vmatrix} = 0 \quad \Rightarrow \quad (E_k^{(0)} - E)(E_{k+G}^{(0)} - E) - |V_G|^2 = 0$$

Rješavanjem kvadratne jednadžbe nalazimo spektar koji sadrži dvije grane:

$$E_\pm(\vec{k}) = \frac{1}{2}\left[E_k^{(0)} + E_{k+\vec{G}}^{(0)} \pm \sqrt{\left(E_k^{(0)} - E_{k+\vec{G}}^{(0)}\right)^2 + 4|V_G|^2} \right]$$

gdje su: $E_k^{(0)} = \frac{\hbar^2 |\vec{k}|^2}{2m}$, $E_{k+\vec{G}}^{(0)} = \frac{\hbar^2 (\vec{k}+\vec{G})^2}{2m}$

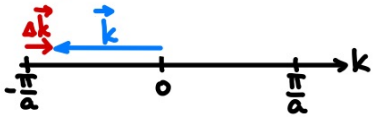
U području BZ daleko od rubova $|V_G|$ je zanemarivo mali spram razlike neperturbiranih energija pa se grane rješenja svode na približno:

$$E_-(\vec{k}) \approx E_k^{(0)}, \quad E_+(\vec{k}) \approx E_{k+\vec{G}}^{(0)}$$

Međutim, oko rubova BZ, gdje dolazi do degeneracije neperturbiranih energija, član $|V_G|$ ima značajan doprinos i ulogu. Razvijmo spektar po malom odstupanju **k** od ruba BZ, **k**=-**G**/2+Δ**k**:

$$E_\pm(\Delta\vec{k}) = \frac{1}{2}\left[\frac{\hbar^2}{2m}\left(\underbrace{\left(-\frac{\vec{G}}{2}+\Delta\vec{k}\right)^2}_{\frac{G^2}{2}+2(\Delta k)^2} + \left(\frac{\vec{G}}{2}+\Delta\vec{k}\right)^2 \right) \pm \sqrt{\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)^2 \underbrace{\left(\left(-\frac{\vec{G}}{2}+\Delta\vec{k}\right)^2 + \left(\frac{\vec{G}}{2}+\Delta\vec{k}\right)^2\right)^2}_{-4(\Delta\vec{k}\cdot\vec{G})^2} + 4|V_G|^2} \right]$$

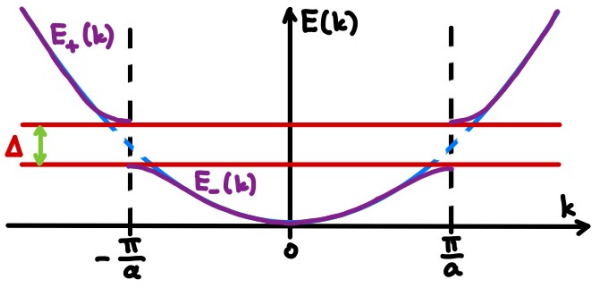
$$E_\pm(\Delta\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{G^2}{4} + (\Delta k)^2\right) \pm \sqrt{\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)^2 (\Delta\vec{k}\cdot\vec{G})^2 + |V_G|^2}$$



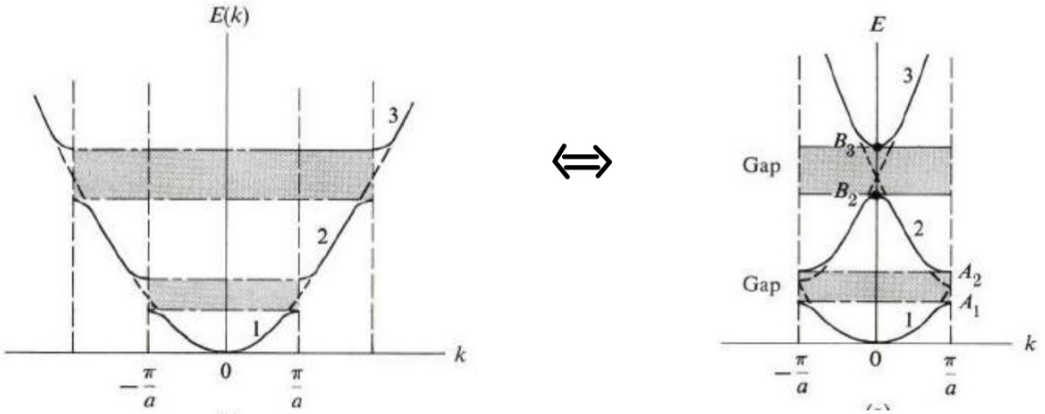
Rješenje oko ruba zone $k = \pm|\mathbf{G}|/2 = \pm\pi/a$ ima približno kvadratičnu disperziju u $|\Delta\mathbf{k}|$. Na samom rubu BZ $k = -\pi/a$ tj. $|\Delta\mathbf{k}|=0$, otvara se *energijski procijep* ("*gap*") Δ između grana spektra $E_+(\mathbf{k})$ i $E_-(\mathbf{k})$:

$$E_\pm\left(-\frac{\pi}{a}\right) = \frac{\hbar^2}{2m}\frac{G^2}{4} \pm |V_G|$$

$$\Delta \equiv E_+\left(-\frac{\pi}{a}\right) - E_-\left(-\frac{\pi}{a}\right) = 2|V_G|$$



Za ilustraciju smo na početku uzeli samo n=0 i 1 članove u razvoju Blochove funkcije po ravnim valovima, izveli sekularnu jednadžbu za 2 nepoznanice, te smo dobili samo dvije vrpce. U stvarnom postavljanju problema, uzimanjem u obzir N degeneriranih stanja, dobiva se N vrpci s procijepima između njih. Možemo ih prikazati u tzv. *proširenoj zonskoj shemi*, ili *reduciranoj zonskoj shemi* (sjetimo se da sve funkcije valnog vektora možemo prikazati u 1. BZ) koja se dobije prelamanjem funkcija preko rubova u 1. BZ - oba prikaza su ekvivalentna:



U najčešće korištenoj, reduciranoj zonskoj shemi mora se voditi računa, budući je k isti za sve vrpce, o indeksu vrpce n. Indeks vrpce novi je kvantni broj koji karakterizira spektar i valnu funkciju:

$$\psi_{\vec{k},n}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\, u_{\vec{k},n}(\vec{r}) \quad ; \quad E_n(\vec{k})$$

(n: indeks vrpce)

Možemo rezimirati: vrpce su nastale konstruiranjem linearne kombinacije N degeneriranih atomskih stanja (uzeli smo da imamo jedno stanje po atomu) . Periodički potencijal rešetke uklanja degeneraciju slobodnoelektronskih stanja na rubu BZ i otvara procijep u spektru u okolini točaka degeneracije. Slobodnoelektronske disperzije se modificiraju, i to najviše na rubovima BZ gdje su degenerirane, dok je u ostatku BZ ta modifikacija praktično zanemariva.

Dinamika elektrona u vrpci i efektivna masa

Pođimo od Hamiltonovih jednadžbi gibanja i izvedene elektronske disperzijske relacije $E(\mathbf{k})$:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \longrightarrow \dot{\vec{r}} = \frac{\partial E(\vec{p})}{\partial \vec{p}} \qquad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \longrightarrow \dot{\vec{p}} = -\frac{\partial V(\vec{r})}{\partial \vec{r}} = \vec{F}^{ext}$$

$$\Rightarrow \quad \vec{v} = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial E_k}{\partial \vec{k}} \quad \text{(grupna brzina)} \qquad \dot{\vec{k}} = \frac{1}{\hbar}\vec{F}^{ext} \quad \text{(vanjska sila)}$$

akceleracija:

$$a_i = \frac{dv_i}{dt} = \frac{1}{\hbar}\frac{d}{dt}\frac{\partial E_k}{\partial k_i} = \frac{1}{\hbar}\sum_{j=x,y,z}\frac{\partial}{\partial k_j}\underbrace{\frac{\partial k_j}{\partial t}}_{=\frac{1}{\hbar}F_j^{ext}}\frac{\partial E_k}{\partial k_i} = \sum_{j=x,y,z}\underbrace{\frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2 E_k}{\partial k_i \partial k_j}}_{\equiv\left[\frac{1}{m^*}\right]_{ij}}F_j^{ext}, \quad i=x,y,z$$

: tenzor recipročne efektivne mase

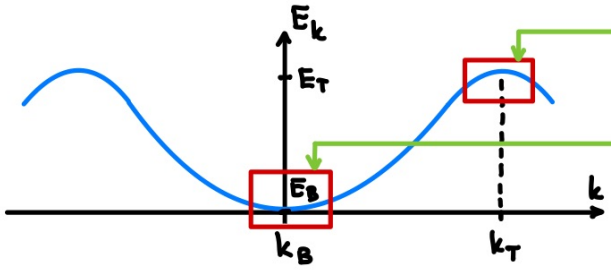
Utjecaj periodičkog potencijala na gibanje elektrona možemo rezimirati:
- Valni vektor **k** (i odgovarajući impuls $\mathbf{p}=\hbar\mathbf{k}$) više nije vezan uz individualni elektron (kinematički impuls) već je to impuls kolektiviziranog elektrona tj. impuls vrpce (naziva se još i kvazi-impuls).
- Odstupanje od slobodnoelektronskog gibanja sadržano je u disperzijskoj relaciji tj. složenoj ovisnosti $E(\mathbf{k})$ koje se može bitno razlikovati od parabolične (sadrži vrpce, gapove, anizotropiju i ostale utjecaje periodičkog potencijala).
- Za razliku od slobodnog elektrona, u kristalu nije nužna (dapače, najčešće nije prisutna) kolinearnost brzine elektrona i njegovog (kvazi)impulsa, niti akceleracije i vanjske sile tj. $\mathbf{v} \nparallel \mathbf{k}$ i $\mathbf{a} \nparallel \mathbf{F}_{\text{ext}}$.
- Zbog kristalnog potencijala, elektron, ako mu gibanje promatramo u analogiji sa slobodnom česticom, giba se s promijenjenom masom u odnosu na slobodni, a koja ovisi o smjeru gibanja u kristalu.

Efektivna masa simetrični je tenzor ($m^*_{ij}=m^*_{ji}$) koji se pogodnim izborom koordinata može dijagonalizirati te dobiti vlastite smjerove gibanja elektrona u kristalu.

Efektivna masa

tenzor efektivne mase: $m^* = \begin{bmatrix} m^*_{xx} & m^*_{xy} & m^*_{xz} \\ m^*_{yx} & m^*_{yy} & m^*_{yz} \\ m^*_{zx} & m^*_{zy} & m^*_{zz} \end{bmatrix}$; $m^*_{ii} = \frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E_k}{\partial k_i^2}}$, $m^*_{ij} = \frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E_k}{\partial k_i \partial k_j}}$

Koncept efektivne mase validan je oko dna vrpce ili oko vrha vrpce ako se $E(\mathbf{k})$ može razviti u paraboličnu ovisnost $\sim k^2$ (jer se tada može povući analogija s gibanjem slobodne čestice $E=p^2/2m$).



$E_k \approx E_T - C(k-k_T)^2 \Rightarrow m^* < 0$

$C \equiv \frac{\hbar^2}{2|m^*|}$

$E_k \approx E_B + C(k-k_B)^2 \Rightarrow m^* > 0$

Vidimo da je efektivna masa oko dna vrpce (k_B, E_B) *pozitivna*, a oko vrha vrpce (k_T, E_T) *negativna* što predstavlja vrlo neobično svojstvo u kontekstu promatranja slobodne čestice. Radi se o tome da je oko vrha vrpce parabola disperzije okrenuta prema dolje što odgovara negativnom koeficijentu te, konsekventno, elektron, što je impulsom udaljeniji od k_T, ima sve manju energiju (za razliku od onog oko dna vrpce k_B gdje ima sve veću kako se od njega udaljava). Navedene posljedice analitičkih svojstava $E(\mathbf{k})$ pogodno ćemo formulirati u efektivno ponašanje elektrona ovisno o položaju u vrpci: oko dna vrpce radit će se o ***elektronima***, a oko vrha vrpce o ***šupljinama***.

Šupljina u vrpci (*h* - "*hole*")

Neka je vrpca gotovo potpuno popunjena elektronima (dakle oko vrha vrpce preostaje mali dio nepopunjenih elektronskih stanja). Zbog ranije navedenih simetrija Brillouinove zone vrijedi da je suma impulsa svih elektrona u slučaju potpuno popunjene vrpce jednaka nuli (jednak broj $\mathbf{k}$ i $-\mathbf{k}$ se međusobno poništi) tj. $\Sigma_{1.BZ}\, \mathbf{k} = 0$. Neka je jedno elektronsko stanje impulsa $\mathbf{k}_0$ nepopunjeno u vrpci.

Impuls šupljine $\mathbf{k}_h$ definirat ćemo preko nepopunjenog elektronskog stanja:

$\vec{k}_h = \sum_{1BZ} \vec{k} - \vec{k}_e = -\vec{k}_e$ - šupljina se ponaša kao elektron negatvnog impulsa

Ako na elektron djeluje električno polje **E**, vrijedi $\frac{d\vec{k}}{dt} = -\frac{e}{\hbar}\vec{E}$
pa je za vrpcu s jednom šupljinom: $\frac{d\vec{k}_h}{dt} = -\frac{d\vec{k}_e}{dt} = +\frac{e}{\hbar}\vec{E}$

Dakle, šupljina se ponaša kao čestica pozitivnog naboja (suprotnog u odnosu na elektron): $e_h = -e_e = +|e|$

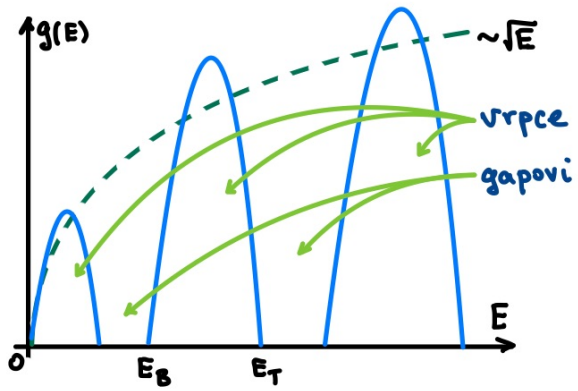
Brzina šupljine, s druge strane, jednaka je brzini nedostajućeg elektrona. Da to pokažemo, koristit ćemo činjenicu da je energija potpuno popunjene vrpce konstanta tj. $\sum_{1.BZ} E(\mathbf{k}) = E_{band} = \text{const.}$:

$$\vec{v}_h = \frac{\partial}{\partial \vec{k}_h}\sum_{\vec{k}\neq\vec{k}_e} E_{\vec{k}} = -\frac{\partial}{\partial \vec{k}_e}\left(E_{band} - E(\vec{k}_e)\right) = +\vec{v}_e$$

Efektivna masa šupljine suprotnog je predznaka u odnosu na masu nedostajućeg elektrona (negativna je), $m^*_h = -m^*_e$. Pokažimo to razmotrivši akceleraciju šupljine:

$$a_i^{(h)} = \frac{dv_i^{(h)}}{dt} = \frac{1}{\hbar}\frac{d}{dt}\frac{\partial}{\partial k_i}\left(\sum_{\vec{k}\neq\vec{k}_e} E_{\vec{k}}\right) = -\frac{1}{\hbar}\sum_j \frac{\partial}{\partial k_j^{(e)}}\underbrace{\frac{dk_j^{(e)}}{dt}}_{\frac{1}{\hbar}F_j^{(e)}}\frac{\partial E(\vec{k}_e)}{\partial k_i^{(e)}} = \sum_j \underbrace{\frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2 E(\vec{k}_e)}{\partial k_i^{(e)}\partial k_j^{(e)}}}_{\equiv\left[\frac{1}{m_h^*}\right]_{ij}} F_j^{(e)}$$

Gustoća stanja za elektron u vrpci



- dno vrpce E_B:

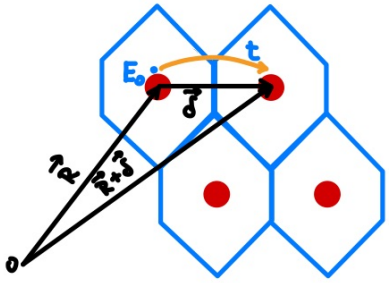
$$E_k = E_B + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}, \quad m^* > 0$$
$$g(E) = \frac{m^*}{\pi^2\hbar^3}\sqrt{2m^*(E-E_B)}$$

- vrh vrpce E_T:

$$E_k = E_T + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}, \quad m^* < 0$$
$$g(E) = \frac{|m^*|}{\pi^2\hbar^3}\sqrt{2|m^*|(E_T-E)}$$

(2) Granica čvrste veze ("tight binding approximation" TBA)

Granica gotovo slobodnih elektrona davala je dobar opis metala u kojem su stanja kolektiviziranih elektrona visoko iznad dubokoležećih lokaliziranih stanja u ionskom potencijalu pa se kristalni potencijal mogao tretirati kao mala perturbacija na slobodni elektron (dobro za npr. alkalijske metale). Napustimo granicu "ioni + slobodni elektronski plin" i pođimo sada od suprotne granice u kojoj promatramo niskoležeće valentne ljuske te kristal tretiramo kao sustav "slabo interagirajućih" neutralnih atoma (pojam "interakcije" u ovom kontekstu odnosi se na mogućnost tuneliranja elektrona s atoma na atom). Ovakav opis pogodan je za prijelazne metale s djelomično popunjenim d-orbitalama, izolatore… Elektron dugo vremena "kruži" oko matičnog iona prije nego preskoči na neki od susjeda, kažemo da je karakteristična frekvencija "kruženja" (proporcionalna energiji atomskog stanja E_0) puno veća od karakteristične frekvencije tuneliranja (proporcionalna matričnom elementu preskoka s atoma na atom t).



Tražimo pogodnu reprezentaciju Blochove funkcije, za koju znamo da definira općeniti oblik rješenja u periodičkom potencijalu, s ovako postavljenim problemom - N degeneriranih atomskih stanja E_0 s mogućnošću tuneliranja. Valna funkcija mora zadovoljavati Blochov teorem:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\,\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

Postulirajmo funkciju:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\,W(\vec{r}-\vec{R})$$

gdje je $W(\mathbf{r}\text{-}\mathbf{R})$ *Wannierova funkcija* elektrona s koordinatom **r** na čvoru rešetke **R** (unutar jedne vrpce) te pokažimo da zadovoljava Blochov teorem:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}'} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}'} W(\vec{r}+\vec{R}-\vec{R}') = \left\{ \begin{array}{c} \text{u beskonačnoj} \\ \text{sumi pomaknimo} \\ \vec{R}' \to \vec{R}'+\vec{R} \end{array} \right\}$$

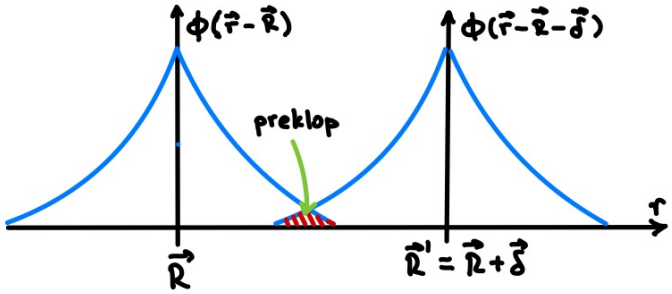
$$= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}'} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}'+\vec{R})} W(\vec{r}+\cancel{\vec{R}}-\vec{R}'-\cancel{\vec{R}})$$

$$= e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \underbrace{\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}'} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}'} W(\vec{r}-\vec{R}')}_{= \psi_{\vec{k}}(\vec{r})} \checkmark$$

Wannierove funkcije $W(\mathbf{r}-\mathbf{R})$ čine potpun, ortonormiran skup funkcija (bazu vektorskog prostora funkcija) za danu vrpcu, dakle po definiciji su na cijelom kristalu egzaktno ortogonalne:

$$\int W^*(\vec{r}-\vec{R})\, W(\vec{r}-\vec{R}')\, d^3r = \delta_{\vec{R},\vec{R}'}$$

Međutim, upravo da zadovolje uvjete ortogonalnosti za različite čvorove rešetke, nisu lokalizirane na čvor **R** već imaju "dugi oscilirajući rep" u njegovu okolinu. Samim time teško ih je računati i rezultat su numeričkih izračuna. Za potrebe analitičkih izračuna poslužit ćemo se aproksimacijom: ako su atomi u kristalu dovoljno udaljeni tako da je preklapanje valne funkcije elektrona s jednog atoma eksponencijalno malo na susjednima, Wannierovu funkciju možemo aproksimirati atomskom valnom funkcijom elektrona (rješenjem Schrödingerove jednadžbe za elektron u atomu na čvoru **R**): $\Phi(\mathbf{r}-\mathbf{R})$. Problem je u tome da atomska valna funkcija, iako ortogonalna na istom atomu (dakle, čini egzaktnu bazu vektorskog prostora kao skup rješenje Sturm - Liouvilleovog problema), nije striktno ortogonalna na cijelom kristalu zbog konačnog preklopa s valnim funkcijama sa susjednih čvorova **R**':



$$\int \phi^*(\vec{r}-\vec{R})\, \phi(\vec{r}-\vec{R}')\, d^3r \approx \delta_{\vec{R},\vec{R}'}$$

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \approx \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\, \phi(\vec{r}-\vec{R})$$

Ukupni hamiltonijan elektrona u kristalu modelirat ćemo kao zbroj atomskog hamiltonijana H_0 (koji znamo riješiti te čija je svojstvena energija E_0 i valna funkcija $\Phi(\mathbf{r}-\mathbf{R})$ - uzimamo da imamo jedno stanje po atomu) i *kristalnog potencijala* $V_{\text{cryst}}(\mathbf{r})$. Kristalni potencijal modeliramo fenomenološki kao sve ono što djeluje na elektron u kristalu u odnosu na izolirani atomski problem. Ne znamo ga egzaktno napisati, ali možemo parametrizirati njegovo djelovanje na elektron - on uzrokuje tuneliranje s atoma $\mathbf{R}$ na atom $\mathbf{R}'=\mathbf{R}+\boldsymbol{\delta}$ u rešetci s određenom vjerojatnošću ovisno o njihovoj udaljenosti.

$$H = H_0 + V_{cryst} \; ; \qquad H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{at}(\vec{r}-\vec{R})$$

$$V_{cryst} = \sum_{\vec{\delta}} V(\vec{r}-\vec{R}-\vec{\delta})$$

atomski hamiltonijan

kristalni potencijal: raspršuje elektron po svim čvorovima; $\forall\vec{\delta}$.

Schrödingerova jednadžba za atom (na čvoru $\mathbf{R}$):

$$H_0\,\phi(\vec{r}-\vec{R}) = E_0\,\phi(\vec{r}-\vec{R})$$

Djelovanje kristalnog potencijala na elektron u atomu na čvoru $\mathbf{R}$:

$$V_{cryst}\,\phi(\vec{r}-\vec{R}) = \sum_{\vec{\delta}} V(\vec{r}-\vec{R}-\vec{\delta})\,\phi(\vec{r}-\vec{R}) \equiv \sum_{\vec{\delta}} -t(\vec{\delta})\,\phi(\vec{r}-\vec{R}-\vec{\delta}) \;, \quad t>0$$

Učinak kristalnog potencijala je da elektron iz stanja $\Phi(\mathbf{r}-\mathbf{R})$ (na čvoru $\mathbf{R}$) rasprši u stanje $\Phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}-\boldsymbol{\delta})$ (na čvoru $\mathbf{R}+\boldsymbol{\delta}$) s vjerojatnošću tuneliranja proporcionalnoj matričnom elementu kristalnog potencijala $t(\boldsymbol{\delta})$ na sve atome u rešetci tj. $\forall\boldsymbol{\delta}$. Predznak "-" uz $t(\boldsymbol{\delta})$ odabran je konvencijom s ciljem da dno vrpce lociramo u centar BZ.

Matrični element $t(\boldsymbol{\delta})$ naziva se *transfer integral* i određuje vjerojatnost tuneliranja elektrona s $\mathbf{R}$ na $\mathbf{R}+\boldsymbol{\delta}$, a konačan je zbog konačnog preklopa atomskih valnih funkcija elektrona na tim čvorovima:

$$-t(\vec{\delta}) \equiv \int \phi^*(\vec{r}-\vec{R})\,V(\vec{r}-\vec{R}-\vec{\delta})\,\phi(\vec{r}-\vec{R}-\vec{\delta})\,d^3r$$

Schrödingerova jednadžba za elektron u kristalu:

$$H\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = E_{\vec{k}}\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

$$\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\Big(\underbrace{H_0\phi(\vec{r}-\vec{R})}_{=E_0\phi(\vec{r}-\vec{R})} + \underbrace{V_{cryst}\phi(\vec{r}-\vec{R})}_{=\sum_{\vec{\delta}} -t(\vec{\delta})\phi(\vec{r}-\vec{R}-\vec{\delta})}\Big) = E_{\vec{k}}\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

$$E_0\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) - \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\vec{\delta}} t(\vec{\delta})\sum_{\vec{R}} \underbrace{e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\,\phi(\vec{r}-\vec{R}-\vec{\delta})}_{=e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}+\vec{\delta})}\cdot e^{-i\vec{k}\cdot\vec{\delta}}\ \text{(trik)}} = E_{\vec{k}}\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

želimo svesti na oblik „nešto" $\cdot\,\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$

$$E_0\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) - \sum_{\vec{\delta}} t(\vec{\delta})e^{-i\vec{k}\cdot\vec{\delta}}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = E_{\vec{k}}\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

$$\left[E_0 - \sum_{\vec{\delta}} t(\vec{\delta})e^{-i\vec{k}\cdot\vec{\delta}} - E_{\vec{k}}\right]\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = 0$$

$$\Rightarrow \underline{E_{\vec{k}} = E_0 - \sum_{\vec{\delta}} t(\vec{\delta})e^{-i\vec{k}\cdot\vec{\delta}}}$$

: spektar elektrona u TBA : vrpca

(suma je po svim susjedima $\vec{\delta}$)

budući je $t(\vec{\delta}) = t(-\vec{\delta})$:

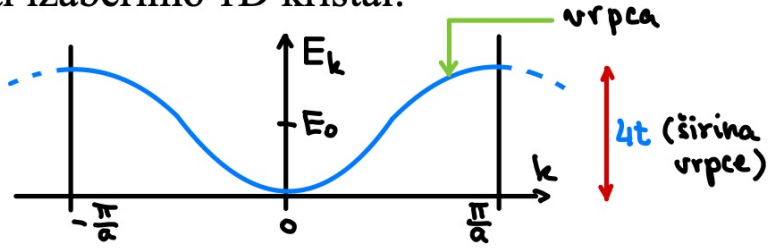
$$\underline{E_{\vec{k}} = E_0 - \sum_{\vec{\delta}>0} t(\vec{\delta})\cos(\vec{k}\cdot\vec{\delta})}$$

Aproksimacija prvih susjeda (opravdana malim preklopom valnih funkcija između atoma dalje od prvih susjednih pozicija) za kubičnu rešetku SC:

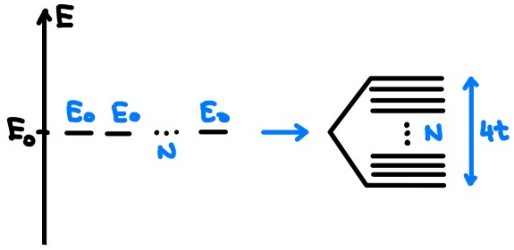
$$E_{\vec{k}} = E_0 - 2t_x\cos(k_x a) - 2t_y\cos(k_y b) - 2t_z\cos(k_z c) \qquad (3D)$$

Za ilustraciju radi jednostavnosti izaberimo 1D kristal:

$$\underline{E_k = E_0 - 2t\cos(ka)}$$



N - puta degenerirano atomsko stanje E_0 rascijepilo se u vrpcu širine $4t$ koja sadrži N stanja - ona su diskretna, ali vrlo bliska pa ih smatramo kvazikontinuiranim.



Za stanja u vrpci vrijedi ista Born - van Karmanova kvantizacija kako je do sada pokazano tj.

$$k_i^{(n_i)} = \frac{2\pi}{Na_i} n_i \quad , n_i \in \mathbb{Z} \quad , i \in \{x, y, z\}$$

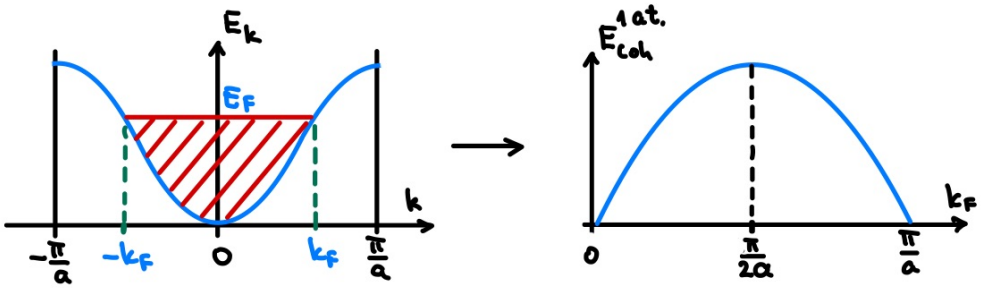
Vrpca (svaka) sadrži N stanja (projekcije) valnog vektora **k**.

Ilustrirali smo primjer formiranja jedne vrpce iz N degeneriranih atomskih stanja, uz pretpostavku jednog stanja po atomu. Uzimanjem u obzir više stanja po atomu i više atoma u bazi elementarne ćelije, dobili bismo više pripadajućih vrpci s procijepima između njih, a valnoj funkciji elektrona u vrpci bio bi pridružen kvantni broj indeksa vrpce.

Kohezivna energija u (1D) TBA modelu

Kohezivna energija ovisi o popunjenju vrpce:

$$E_{coh} = NE_0 - \sum_{k_{occ}} E_k = \cancel{NE_0} - \cancel{NE_0} + 2\frac{L}{2\pi}\int_{-k_F}^{k_F} 2t\cos(ka)\,dk = \frac{4}{\pi} Nt \sin(k_F a)$$

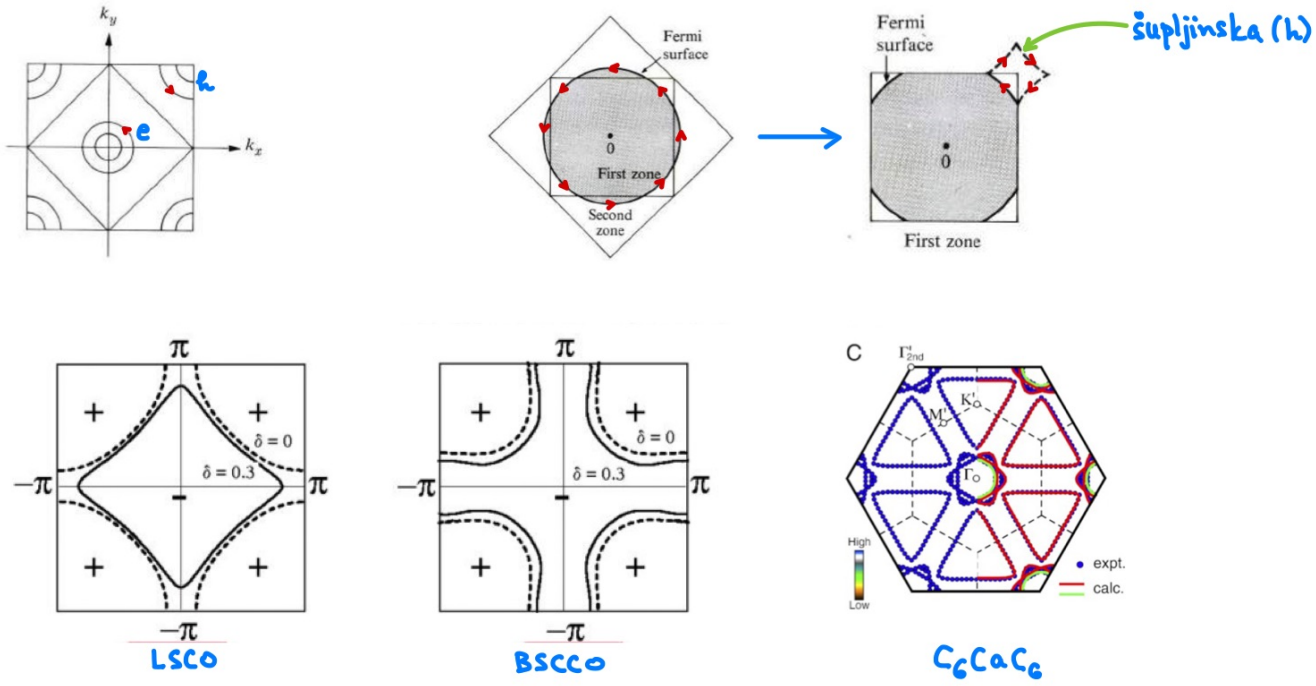


Najjače je vezana (max. E_{coh}) polupopunjena vrpca.

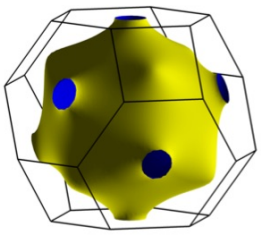
Fermijeva površina

Fermijeva površina (FP) je ekvienergetska ploha koju čine stanja najviše energije elektrona do koje je sustav popunjen na T=0. Ranije smo pokazali njezin oblik u slobodnoelektronskom modelu, koji je izotropan pa je FP određena Fermijevim valnim vektorom k_F, te je ona Fermijeva kugla, kružnica, ili dvije točke za dimenzionalnost sustava 3D, 2D ili 1D. U sustavima opisanim vrpcama, FP može imati puno složenije oblike, a svojstva sustava određena odlikama njezine često netrivijalne topologije. Navest ćemo za ilustraciju nekoliko primjera:

2D: ekvienergijske površine u (k_x,k_y) recipročnom prostoru ovisno o popunjenju TBA vrpce



3D:



Cu

Najpoznatija metoda eksperimentalnog određivanja FP je ARPES (kutno razlučljiva foto-elektronska spektroskopija): snima se energija i valni vektor fotonom pobuđenog elektrona s FP te se iz njih rekonstruira oblik FP.

Gustoća stanja u TBA modelu

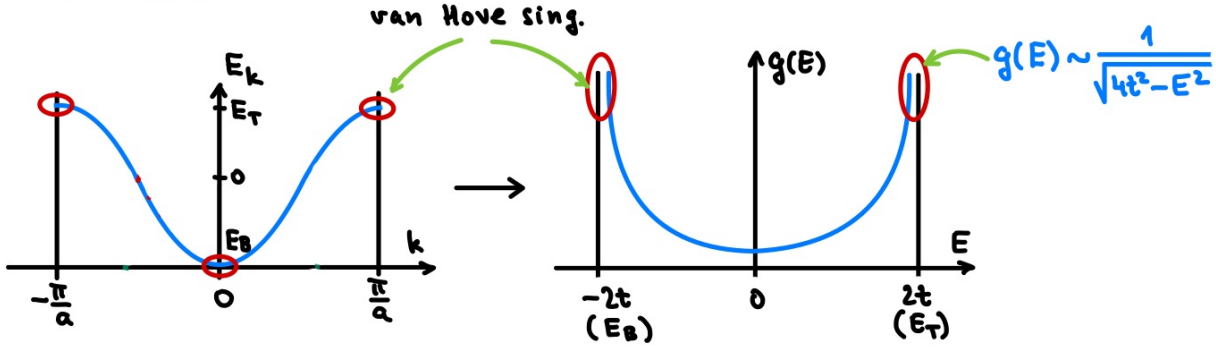
TBA model i analitička svojstva elektronske disperzije u okviru tog modela nosi određene specifičnosti ugrađene u gustoću stanja u odnosu na slobodnoelektronski model. Prvenstveno, to su specifičnosti vezane uz točke visoke simetrije u TBA vrpci gdje grupna brzina elektrona iščezava - one za posljedicu imaju nastanak van Hoveovih singulariteta u gustoći stanja.

$$g(E) = 2\left(\frac{L}{2\pi}\right)^D \int_{E=\text{const.}} \frac{dS}{|\vec{\nabla}_k E_{\vec{k}}|} \quad ; \quad v_g \sim |\vec{\nabla}_k E_{\vec{k}}|$$

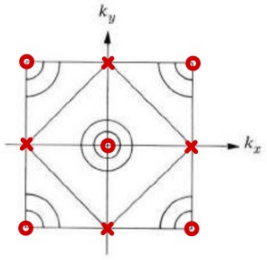
Što je grupna brzina v_g manja, gustoća stanja $g(E)$ raste. U određenim točkama Brillouinove zone, određenim simetrijom kristala odnosno $E(\mathbf{k})$, poput npr. ruba zone, $v_g = 0$. To implicira divergencije gustoće stanja u tim točkama koje nazivamo *van Hoveovi singulariteti*.

* def. radi jednostavnosti ishodište energije $E_0 = 0$

1D: $E_k = -2t\cos(ka)$



2D: $E_{\vec{k}} = -2t\cos(k_x a) - 2t\cos(k_y a)$; $(t_x = t_y = t\,,\ a_x = a_y = a)$

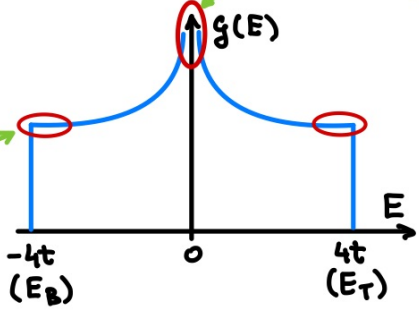


Eo: $E_{\vec{k}} \sim k_x^2 + k_y^2$ (eliptična)

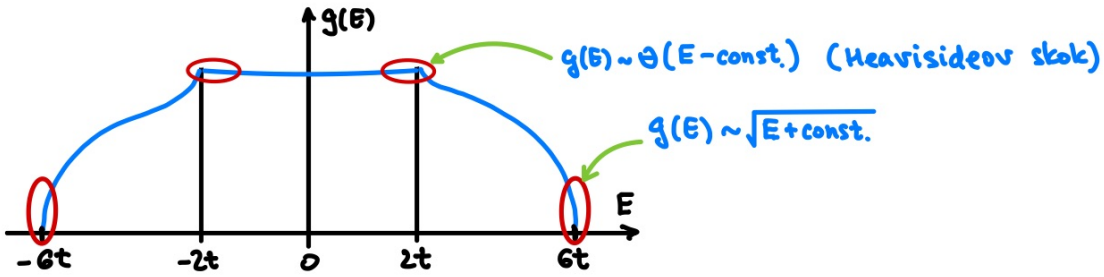
Hx: $E_{\vec{k}} \sim k_x^2 - k_y^2$ (hiperbolna)

H: $g(E) \sim \ln\left|\frac{E}{t}\right|$

E: $g(E) \sim \Theta(E - E_B)$ (Heavisideov skok) [$g(E) \sim$ const.]



3D: $E_k = -2t\cos(k_x a) - 2t\cos(k_y a) - 2t\cos(k_z a)$; $(t_x = t_y = t_z = t\ ,\ a_x = a_y = a_z = a)$



Primijetimo da u 1D, 2D, 3D gustoća stanja oko dna ili vrha vrpce poprima oblik približno svojstven slobodnoelektronskoj gustoći stanja ~ $1/\sqrt{E}$, const, $\sqrt{E}$.

Van Hoveovi singulariteti topološko su svojstvo sustava (simetrije ćelije). Svi ti singulariteti su *integrabilni* (preko njih se može integrirati, a da se ništa prijelomno ne dogodi povezanim veličinama poput npr. kohezivne energije i sl.).

VI. ELEKTRIČNI I TOPLINSKI TRANSPORT

Metali su poznati kao dobri vodiči električne struje i topline. S druge strane, plastike i keramike loši su vodiči pa se koriste za izolatore. Logično je, u tom smislu, dovesti u vezu postojanje plina slobodnih elektrona u vezu s dobrim svojstvima električne i termalne vodljivosti koja jednim imenom nazivamo transportnim svojstvima. Delokalizirani elektroni nose naboj i kinetičku energiju pa usmjeravanjem njihovog gibanja možemo govoriti o električnoj i termalnoj struji. Toplinu mogu prenositi i neki drugi procesi (npr. neelastično raspršenje fonona), ali oni su daleko manje efikasni i neće biti razmatrani. Nadalje, procesi propagacije EM zračenja u kristalnim izolatorima (eksitonski međuvrpčani procesi) također neće biti razmatrani u okviru ovog kursa. Ovo naprednije gradivo predstavlja štivo za proučiti iz izborne literature. Kasnije će biti riječi o propagaciji infracrvenog EM zračenja vezanjem na dipolni moment elementarne ćelije ionskog kristala. Ovdje ćemo razmotriti fenomen istosmjerne (DC) vodljivosti, magnetovodljivosti, ("jednovrpčane") vodljivosti s obzirom na vremenski oscilatorno vanjsko polje te termalnu vodljivost.

Transportni fenomeni općenito nastaju kad su u sustavu stvoreni neravnotežni uvjeti u smislu potencijala čiji gradijenti kreiraju "silu" koja pokreće strujanje odgovarajuće fizikalne veličine. U okviru linearnog odziva, kad je gustoća struje $\mathbf{j}$ linearno proporcionalna odgovarajućem polju (negativnom gradijentu potencijala), govorimo o:

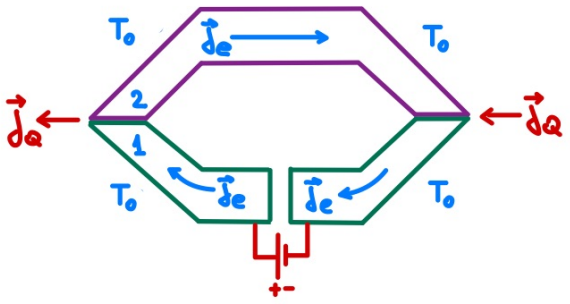
1) električnoj struji: $\vec{j}_e = -\sigma \vec{\nabla} V$
2) termalnoj struji: $\vec{j}_Q = -\kappa \vec{\nabla} T$
3) struji čestica: $\vec{j}_n = -D \vec{\nabla} \mu$

gdje su $V(\mathbf{r})$, $T(\mathbf{r})$, $\mu(\mathbf{r})$ električni potencijal, polje temperature i kemijski potencijal, a σ, κ i D su električna vodljivost, termalna vodljivost i difuzijski koeficijent.
Te struje nisu nezavisne. Već intuitivno jasno je da će struja čestica koje nose naboj "$-e$" generirati električnu struju ($\mathbf{j}_e = -e\mathbf{j}_n$) i sl. Koristeći termodinamičke relacije ($T\mathrm{d}S = \mathrm{d}E - \mathrm{d}N$) i jednadžbu kontinuiteta ($\partial n/\partial t + \mathrm{div}\, \mathbf{j}_n = 0$) može se

naći veza između njih. U linearnoj aproksimaciji, u slučaju kad je primijenjeno samo električno polje i temperaturni gradijent, tražena veza električne i termalne struje dana je u obliku *Onsagerovih relacija*:

$$\vec{j}_e = L_{11}\left(\vec{E} + \frac{\vec{\nabla}\mu}{e}\right) + L_{12}\left(-\frac{\vec{\nabla}T}{T}\right) \qquad ; L_{ij} - \text{Onsagerovi koeficijenti;}$$
$$\vec{j}_Q = L_{21}\left(\vec{E} + \frac{\vec{\nabla}\mu}{e}\right) + L_{22}\left(-\frac{\vec{\nabla}T}{T}\right) \qquad L_{12} = L_{21}$$

Primjer ove veze je Peltierov efekt u kojem promatramo bimetalni spoj kroz koji puštamo struju i održavamo ga termostatom na temperaturi T_0=const. Da bismo to postigli, jedan kraj moramo grijati, a drugi hladiti što znači da postoji struja topline izazvana protjecanjem struje naboja. Svaki od materijala 1 i 2 karakteriziran je Peltierovim koeficijentom P_1 i P_2.



$$\vec{j}_Q = P\,\vec{j}_e$$

Krugom teče j_e=const, ali budući je $P_1 \neq P_2$, stvara se različita termalna struja j_Q pa da bi održali T_0, moramo jedan kraj hladiti, a drugi grijati.

Boltzmannova jednadžba*

Rigorozni opis transportnih fenomena započinje modeliranjem neravnotežnih uvjeta koji su izazvani gore spomenutim gradijentima. Taj opis svodi se na izračunavanje termodinamičke funkcije izvan TD ravnoteže. Ovdje ćemo se ograničiti na opis transporta slobodnim elektronima pa ćemo govoriti o Fermi-Diracovoj (FD) funkciji f. Električna struja **j** definirana je sumom:

$$\vec{j} = -e\sum_{s,\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}}\, f(\vec{r},\vec{k},t) = -e\int \frac{d^3k}{4\pi^3}\, \vec{v}_{\vec{k}}\, f(\vec{r},\vec{k},t)$$

Neravnotežna Fermijeva funkcija $f(\mathbf{r},\mathbf{k},t)$ u točki $(\mathbf{r},\mathbf{k})$ faznog prostora određena je brojem elektrona dN u volumenu d**r**d**k** oko te točke u trenutku t:

$$dN(\vec{r},\vec{k},t) = f(\vec{r},\vec{k},t)\,\frac{d^3r\,d^3k}{4\pi^3}$$

U TD ravnoteži Fermijeva funkcija f_0 je:

$$f_0(\vec{k}) = \left[e^{\beta(E_k - \mu)} + 1 \right]^{-1} \quad \text{- uniforman } \mu(\vec{r})$$
$$f_0(\vec{r}, \vec{k}) = \left[e^{\beta(E_k - \mu(\vec{r}))} + 1 \right]^{-1} \quad \text{- neuniforman } \mu(\vec{r})$$

Da odredimo neravnotežnu funkciju f, koristimo Liouvilleov teorem o sačuvanju faznog volumena u $t \to t+dt$ koji nam daje:

$$f(\vec{r} + \dot{\vec{r}}\,dt,\ \vec{k} + \dot{\vec{k}}\,dt,\ t+dt) = f(\vec{r}, \vec{k}, t)$$
$$\Rightarrow \frac{df}{dt} \equiv \frac{\partial f}{\partial t} + \dot{\vec{r}} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \dot{\vec{k}} \frac{\partial f}{\partial \vec{k}} = 0$$

Međutim, procesi raspršenja (*coll*), od kojih neki raspršuju čestice u promatrani fazni volumen (*in*), a drugi iz njega (*out*) modificiraju desnu stranu izraza:

$$f(\vec{r} + \dot{\vec{r}}\,dt,\ k + \dot{\vec{k}}\,dt,\ t+dt) = f(\vec{r}, \vec{k}, t) + \left(\frac{\partial f(\vec{r}, \vec{k}, t)}{\partial t} \right)_{coll} dt$$
$$(\cdot\cdot)_{in} - (\cdot\cdot)_{out}$$

Razvoj do člana linearnog u dt daje *Boltzmannovu jednadžbu*:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \dot{\vec{r}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \dot{\vec{k}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{k}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll}$$

U semiklasičnoj aproksimaciji (Hamiltonove jednadžbe) u kojoj je:

$$\dot{\vec{r}} = \vec{v}_k = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_k}{\partial \vec{k}} \quad ; \quad \hbar \dot{\vec{k}} = -e(\vec{E} + \vec{v}_k \times \vec{B})$$

te modeliranjem neravnotežne funkcije preko malog odstupanja f_1 od ravnotežne f_0, $f = f_0 + f_1$, nalazimo:

$$-\left(\frac{\partial f_0}{\partial E_k} \right) \vec{v}_k \cdot \left[-e\left(\vec{E} + \frac{\vec{\nabla}\mu}{e} \right) - \frac{E_k - \mu}{k_B T} \vec{\nabla} T \right] = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll} - \vec{v}_k \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \vec{r}} + \frac{e}{\hbar} (\vec{v}_k \times \vec{B}) \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \vec{k}}$$

Rješavanje Boltzmannove jednadžbe iznimno je komplicirano (Solyom), kolizijski član "*coll*" sadrži samu funkciju te tako pretvara jednadžbu u integro-diferencijalnu jednadžbu. Za analitičko rješavanje pristupit ćemo aproksimacijama. U TD ravnoteži "*coll*" član je 0 jer *in* i *out* kompenziraju jedan drugi. U aproksimaciji *relaksacijskog vremena* τ on se može pisati:

$$\left(\frac{\partial f(\vec{r},\vec{k},t)}{\partial t}\right)_{coll} = -\frac{1}{\tau(\vec{r},\vec{k})}\left[f(\vec{r},\vec{k},t) - f_0(\vec{r},\vec{k})\right]$$

gdje relaksacijsko vrijeme τ predstavlja vrijeme relaksacije do TD ravnoteže. Nakon nešto dužeg računa, uz pretpostavku malih uniformnih polja $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ i $T(\mathbf{r})$ i $\mathbf{B}=0$, Fermijevu funkciju možemo napisati u obliku:

$$f(\vec{k}) = f_0(\vec{k}) + \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E_k}\right)\tau(E_k)\vec{v}_{\vec{k}}\cdot\left[-e\left(\vec{E}+\frac{\vec{\nabla}\mu}{e}\right) - \frac{E_k-\mu}{T}\vec{\nabla}T\right]$$

Nadalje, uz dodatna pojednostavljenja nametanjem odsutnosti temperaturnog gradijenta i gradijenta kemijskog potencijala nalazimo:

$$f(\vec{k}) = f_0(\vec{k}) - (\vec{E}\cdot\vec{v}_{\vec{k}})\tau(E_k)\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E_k}\right)$$

Uvrstivši ovu Fermijevu funkciju u izraz za struju

$$\vec{j} = -e\int\frac{d^3k}{4\pi^3}\vec{v}_{\vec{k}}\left[f(\vec{k}) - f_0(\vec{k})\right]$$

koji je po definiciji $\mathbf{j}=\boldsymbol{\sigma}\mathbf{E}$ (Ohmov zakon), proizlazi tenzor vodljivosti $\boldsymbol{\sigma}$:

$$\sigma = e^2\int\frac{d^3k}{4\pi^3}\vec{v}_{\vec{k}}\circ\vec{v}_{\vec{k}}\,\tau(E_k)\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E_k}\right)$$

gdje je $\circ$ tzv. *dijadni produkt* vektora (tenzor) koji reflektira simetriju kristala. U kubičnim kristalima problem se svodi na skalar jer je $\mathbf{j}\parallel\mathbf{E}$.
Na dovoljno niskim temperaturama ($T\to 0$) $\tau(E_k)\approx\tau(E_F)\equiv\tau$ te uz razvoj E_k u aproksimaciji efektivne mase, korištenjem

$$\vec{v}_k\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E_k}\right) = -\frac{1}{\hbar}\frac{\partial E_k}{\partial\vec{k}}\frac{\partial f_0}{\partial E_k} = -\frac{1}{\hbar}\frac{\partial f_0}{\partial\vec{k}}$$

nalazimo:

$$\sigma = e^2\tau \int \frac{d^3k}{4\pi^3} \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \vec{v}_k}{\partial \vec{k}} f_0(E_k) = e^2\tau \int_{occ.} \frac{d^3k}{4\pi^3} \frac{1}{m^*_k}$$

Ako efektivna masa ne ovisi o k, dobivamo poznatu *Drudeovu formulu* za DC vodljivost:

$$\sigma = \frac{e^2 n \tau}{m^*}$$

gdje je *n* koncentracija elektrona.

Postupak računanja transpornih svojstava preko Boltzmannove jednadžbe pokazan je u grubim crtama tek da se ilustrira kompleksnost izračuna vodljivosti dok za detalje treba konzultirati izbornu literaturu (Solyom). U nastavku ćemo pokazati tradicionalne pristupe temeljene, međutim, na daleko rudimentarnijim modelima.

Drudeov model DC električne vodljivosti

Drudeov model (1900.) temelji se na pretpostavci da se slobodni elektron, kojeg ubrzava vanjsko električno polje, raspršuje na ionima kristalne rešetke što vodi na električni otpor.
Ovakva pretpostavka pogrešna je iz više razloga. Već eksperimentalno se pokazuje da je izmjereno relaksacijsko vrijeme brzine $\tau \approx 10^{-14}$s, tj. vrijeme *srednjeg slobodnog puta* koje elektron provede ubrzavajući između dva sudara s centrima raspršenja na kojima relaksira brzinu, puno dulje nego što bi bilo da elektron relaksira brzinu na čvorovima rešetke. Izmjereni srednji slobodni put u metalima $l_0 = v_F\tau$ je oko 100 konstanti rešetke (oko 100Å pri Fermijevoj brzini $v_F \approx 10^6$m/s), dakle oko 100 puta duži od Drudeove pretpostavke.
Drugi razlog fundamentalne je prirode, u okviru kvantne mehanike. Raspršenje elektrona na čvorovima rešetke predstavlja ništa drugo nego konstruktivnu Braggovu difrakciju elektronskog vala, ono je rješenje stacionarne Schrödingerove jednadžbe s periodičkim potencijalom čije rješenje su Blochove funkcije koje su stacionarne, dakle ne sadrže atenuacijski ili neki drugi vremenski ovisan član koji bi opisivao proces raspršenja koji bi vodio na otpor.

Izvor raspršenja koja vode na otpor mogu stoga biti samo *odstupanja od idealne periodičnosti* kristala, dakle defekti u kristalnoj rešetki, bez obzira statički (nečistoće), ili dinamički (neka elementarna pobuđenja poput npr. fonona čiji prosječan broj raste s temperaturom) na čijem se lokalnom potencijalu elektron raspršuje.
Idealni kristal imao bi otpor nula (ne miješati idealnu vodljivost sa supravodljivošću koja je fundamentalno drugačiji efekt). Takav vodič, koji je dimenzijom manji od srednjeg slobodnog puta, nazivamo *balističkim vodičem* (kvalitetnom sintezom uzorka na niskoj temperaturi moguće je postići srednji slobodni put reda veličine centimetra, npr. za Cu $l_0 \approx 0.3$cm (4K), $l_0 \approx 3 \cdot 10^{-6}$cm (300K)). Jedini izvor otpora kod takvih vodiča je raspršenje na granici uzorka i kontaktima s izvorom (taj tzv. *kontaktni otpor* fundamentalne je prirode i nemoguće ga je izbjeći).

Sljedeće pitanje koje valja razjasniti je uzrok postojanja električnog transporta u metalu s obzirom da je električno polje u njegovom volumenu zasjenjeno. Doista, u elektrostatskoj situaciji (kao u električnom kondenzatoru) dovođenje konstantnog polja izazvalo bi struju naboja koja bi se saturirala na nulu nakon što bi redistribucija naboja zasjenila vanjsko polje tj. postiglo ravnotežno stanje. Međutim, priključenjem *izvora elektromotorne sile* na vodič, upravo njegovim djelovanjem, konstantno se održava neravnotežno stanje injekcije naboja na jednom i ekstrakcije na drugom kraju vodiča. Distribucija električnog polja odnosno padova narinute razlike potencijala ovisi u distribuciji struja u uzorku. U uzorku u kojem nema nečistoća kompletan pad napona je na granici kontakta s uzorkom. U standardnom uzorku, s distribucijom nečistoća u volumenu, i padovi napona distribuirani su na granicama uzorka i nečistoćama u volumenu.

Imajući na umu ove fizikalne pretpostavke, fenomenološki možemo modelirati gibanje elektrona u vodiču kao nabijene čestice "$-e$" pod utjecajem električnog polja $\mathbf{E}$, koji osjeća efektivnu "silu trenja" s medijem kroz koji se giba (raspršenje na defektima) proporcionalno brzini s fenomenološkim koeficijentom η. Nadalje, brzina koju elektron dobiva ubrzavanjem u polju (driftna brzina $\mathbf{v}_d$) superponira se na postojeću

statističku brzinu $\mathbf{v}_{st}$ reda veličine v_F tj. $\mathbf{v} = \mathbf{v}_d + \mathbf{v}_{st}$. Međutim, $\mathbf{v}_{st}$ je nasumično usmjerena i njezin vremenski prosjek je $\langle \mathbf{v}_{st} \rangle = 0$ usprkos činjenici da je velika po iznosu (reda veličine Fermijeve brzine). Budući je električna struja (u okviru navedenih aproksimacija) definirana kao

$$\vec{j} = -e \sum_{s,\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}} f(\vec{k}) \equiv -e n \langle \vec{v} \rangle$$

tj. ovisi o prosječnoj brzini kojom se naboj giba, možemo govoriti samo o doprinosu driftne brzine električnoj vodljivosti. Za nju postavljamo spomenutu fenomenološku jednadžbu:

$$m\ddot{\vec{r}} + m\eta\dot{\vec{r}} = -e\vec{E} \quad \Rightarrow \quad \dot{\vec{v}} + \eta\vec{v} = -\frac{e}{m}\vec{E}$$

Rješenje diferencijalne jednadžbe za brzinu, koje se može napisati kao suma rješenja homogene jednadžbe i partikularnog stacionarnog rješenja za danu nehomogenost na desnoj strani, je:

- homogeno: $\dot{\vec{v}} + \eta\vec{v} = 0 \quad \Rightarrow \quad \vec{v}_H = \vec{v}_0 e^{-\eta t} \equiv \vec{v}_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$; $\tau \equiv \frac{1}{\eta}$ - vrijeme relaksacije

  Homogeno rješenje za $t \gg \tau$ eksponencijalno trne $\mathbf{v}_H \to 0$.

- stacionarno: ~~$\ddot{\vec{v}}$~~ $+ \eta\vec{v} = -\frac{e}{m}\vec{E} \quad \Rightarrow \quad \vec{v}_s = -\frac{e}{\eta m}\vec{E} = -\frac{e\tau}{m}\vec{E}$, $t \gg \tau$

Stacionarno rješenje je ono koje određuje driftnu brzinu, odnosno $\langle \mathbf{v} \rangle = \mathbf{v}_d = \mathbf{v}_S = -e\tau\mathbf{E}/m$, gdje je m efektivna masa elektrona. Primijetimo da je ta brzina *konstantnog iznosa* (usprkos ubrzavanju stalnim el. poljem, trenje daje konstantni stacionarni iznos brzine). Ta brzina koja određuje struju:

$$\vec{j} = -en\vec{v}_d = \frac{e^2 n\tau}{m}\vec{E} \longrightarrow \boxed{\vec{j} = \sigma\vec{E}, \quad \sigma = \frac{e^2 n\tau}{m}}$$ - Ohmov zakon

Korisna veličina za opis transporta je *pokretljivost nosilaca naboja*:

$$\mu \equiv \frac{v_d}{E} = \frac{e\tau}{m}$$

te *otpornost*: $\rho = \frac{1}{\sigma}$

Pri električnom polju ~1V/m i tipičnoj koncentraciji elektrona $n \sim 10^{28}\mathrm{m}^{-3}$ te mjerenoj vodljivosti $\sigma \sim 10^{7}\Omega^{-1}\mathrm{m}^{-1}$, nalazimo relaksacijsko vrijeme $\tau \sim 10^{-14}$s i driftnu brzinu $v_d \sim 10^{-3}\mathrm{m/s} \ll v_F \sim 10^{6}\mathrm{m/s}$.

Matthiessenovo pravilo

Ako postoji više tipova defekata koji vode na otpor u sustavu, a svaki je karakteriziran pripadnom vjerojatnošću raspršenja $p_i \sim 1/\tau_i$ (obrnuto proporcionalnoj pripadnom relaksacijskom vremenu), tada je totalno relaksacijsko vrijeme određeno sumom recipročnih vrijednosti. Konsekventno, totalna vodljivost također je određena sumom recipročnih parcijalnih vodljivosti, a otpornost sumom parcijalnih otpornosti.

$$p = \sum_i p_i \Rightarrow \frac{1}{\tau} = \sum_i \frac{1}{\tau_i} \Rightarrow \frac{1}{G} = \sum_i \frac{1}{G_i}$$

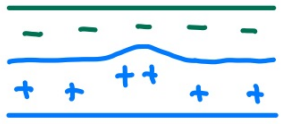
$$\rho = \sum_i \rho_i$$

Temperaturna ovisnost električne otpornosti (doprinos nečistoća i fonona)

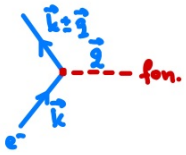
Temperaturna ovisnost otpornosti (i vodljivosti) dolazi prvenstveno od doprinosa termalno pobuđenih (kreiranih) centara raspršenja koja predstavljaju defekte u idealnom kristalu. Već smo naglasili da su glavni izvor istih nečistoće i fononi.

Nečistoće su statički defekti koje predstavljaju potencijal (koji odstupa od kristalnog) lokalno u rešetci na kojem se elektroni raspršuju na način da alteriraju stacionarna Blochova stanja te tako vode na električni otpor. Iako im broj slabo ovisi o temperaturi, ta ovisnost je praktično zanemariva u odnosu na onu kod termalno pobuđenih fonona. Temperaturnu ovisnost doprinosa otpornosti od nečistoća smatrat ćemo približno konstantnom (odnosno vrlo blago rastućom funkcijom temperature) $\rho_N(T) \approx \mathrm{const}$.

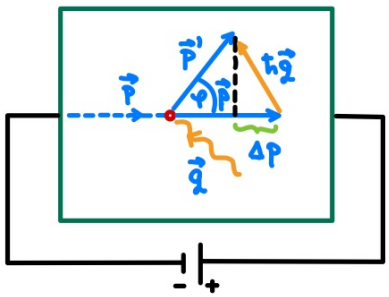
Fononi su, s druge strane, dinamički defekti, predstavljaju vremenski promjenjiva odstupanja od idealne kristalne periodičnosti. Fononski pomak **u**(**r**) predstavlja perturbaciju i kreira novi potencijal u smislu odstupanja od periodičkog potencijala ionske rešetke na koji se veže elektronska gustoća $n(\mathbf{r})$. Takvo vezanje elektrona i akustičkih fonona opisano je Fröhlichovim hamiltonijanom



$$H_{Fr.} \sim \operatorname{div} \vec{u}_{\vec{q}}(\vec{r})\, n(\vec{r}) = \vec{q} \cdot \vec{u}_{\vec{q}}(\vec{r})\, n(\vec{r})$$



Promotrimo proces raspršenja elektrona impulsa **p** apsorpcijom fonona valnog vektora **q** (odnosno impulsa $\hbar\mathbf{q}$).



Fononske energije reda su veličine Debyeve tj. 10^{-2}eV i puno su manje od elektronskih reda veličine Fermijeve energije od 1eV. Zbog toga se proces apsorpcije/emisije fonona može smatrati gotovo elastičnim:

$$|\vec{p}| \approx |\vec{p}'|$$

Δp je iznos promjene impulsa elektrona zbog raspršenja u odnosu na smjer impulsa u smjeru struje - to je veličina pomoću koje ćemo parametrizirati otpor.

$$\hbar\vec{q} = \vec{p}' - \vec{p}\,|^2$$

$$\hbar^2 q^2 = p'^2 + p^2 - 2\vec{p}\cdot\vec{p}'$$

vrijedi:

1) $\vec{p}\cdot\vec{p}' = pp'\cos\varphi \simeq p^2\cos\varphi$

2) $p\cos\varphi = p - \Delta p$

$$\hbar^2 q^2 = 2p^2 - 2p(p-\Delta p) = 2p\,\Delta p$$

$$\Delta p = \frac{\hbar^2 q^2}{2p} \sim q^2$$

Promjena impulsa elektrona proporcionalna je kvadratu fononskog impulsa. Fononi velikog valnog vektora jako doprinose otporu dok su oni s malim valnim vektorom zanemarivi.

Prema Matthiessenovom pravilu, totalna otpornost sustava koji sadrži različite procese raspršenja na fononima različitih **q**, bit će jednaka sumi parcijalnih otpornosti za svaki **q**, a pri tome je srednji broj fonona u stanju valnog vektora **q** određen Planckovom raspodjelom.

$$\rho_{PH} = \sum_{\vec{q}} \rho(\vec{q}) \sim \sum_{\vec{q}} \Delta p(\vec{q})\, n(\vec{q}) \sim \sum_{\vec{q}} \frac{q^2}{e^{\beta\hbar\omega_q} - 1}$$

$$\rho_{PH} \sim \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 4\pi \int q^2 dq \frac{q^2}{e^{\beta\hbar\omega_q} - 1} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Debye: } \omega_q = v_s q \\ \text{supst: } x = \frac{\hbar\omega}{k_B T},\ \int_0^{\omega_D} d\omega \to \int_0^{\Theta_D/T} dx \end{array} \right\} \sim T^5 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 dx}{e^x - 1}$$

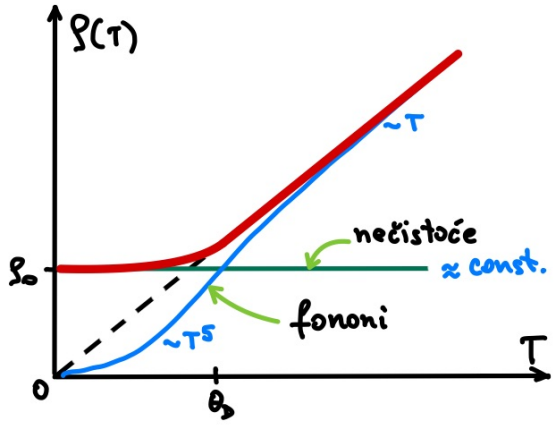
- niske temperature ($T \ll \theta_D$):
Gornja granica integracije je veliki broj koji aproksimirano s ∞ pa integral više ne ovisi o T.

$$\rho_{PH} \sim T^5$$

- visoke temperature ($T \gg \theta_D$):
Eksponencijalnu funkciju u nazivniku razvijamo u Taylorov red do $1+x$.

$$\rho_{PH} \sim T^5 \int_0^{\Theta_D/T} x^3 dx \sim T$$

Ukupni rezultat $\rho = \rho_N + \rho_{PH}$:



Na niskim temperaturama, gdje je broj termički pobuđenih fonona mali, prevladava raspršenje na nečistoćama te tako i njihov doprinos otpornosti. Na visokim temperaturama (u odnosu na Debyevu) dominantan je fononski doprinos te je temperaturna ovisnost otpornosti opisana poznatom linearnom ovisnošću $\rho(T) \sim T$.

Jouleova toplina

Elektroni sudarima (nećemo detaljno specificirati kakvim i kojim mehanizmima dolazi do toga) predaju dio energije kristalnoj rešetci što se očituje zagrijavanjem sustava tj. podizanjem temperature uslijed protjecanja električne struje. Taj disipativni proces na tzv. "radnom otporu" vodiča nazivamo *Jouleovom toplinom*.
Za opis tog procesa izračunat ćemo energiju predanu sudarom ako je elektron tik nakon disipativnog sudara imao nasumičnu statističku brzinu $\mathbf{v}_{st}$, zatim se ubrzavao konstantnim električnim poljem $\mathbf{E}$ do sljedećeg disipativnog sudara pri čemu u vremenu t postiže ukupnu brzinu $\mathbf{v}=\mathbf{v}_{st}-e\mathbf{E}t/m$, a koju sljedećim disipativnim sudarom opet "resetira" (termalizira) na $\mathbf{v}_{st}$.

- energija elektrona u trenutku t: $E = \frac{m|\vec{v}|^2}{2} = \frac{m}{2}\left(\vec{v}_{st} - \frac{e\vec{E}t}{m}\right)^2$

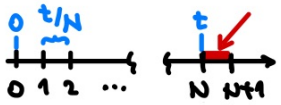
- prosječna energija predana u sudaru koji se dogodi u trenutku t (prosjek je po smjerovima brzine):

$$\langle \Delta E(t) \rangle = \left\langle \frac{m}{2}\left(\vec{v}_{st} - \frac{e\vec{E}t}{m}\right)^2 - \frac{m}{2}\vec{v}_{st}^{\,2} \right\rangle = -et\underbrace{\langle \vec{v}_{st} \rangle}_{=0}\vec{E} + \frac{1}{2}\frac{e^2\vec{E}^2t^2}{m}$$

- prosječna energija predana u sudaru s vjerojatnošću $p(t)$ da se sudar dogodio u trenutku t (prosjek po vremenu):

$$\overline{\langle \Delta E \rangle} = \int_0^\infty p(t)\langle \Delta E(t) \rangle dt$$

Podijelimo interval od 0 do t na N intervala duljine dt. Vjerojatnost $p(t)$ je vjerojatnost da se sudar dogodi u trenutku $(N+1)$-vom intervalu t+dt, a *ne dogodi* u N intervala duljine t/N prije toga, ako je vrijeme relaksacije τ.



$$p(t)dt = \left(1-\frac{t/N}{\tau}\right)\left(1-\frac{t/N}{\tau}\right)^N\cdots\left(1-\frac{t/N}{\tau}\right)\frac{dt}{\tau}$$
$$= \lim_{N\to\infty}\left(1-\frac{t/N}{\tau}\right)^N\frac{dt}{\tau} = \frac{1}{\tau}e^{-t/\tau}dt$$

Našavši vjerojatnost, nalazimo i prosječnu energiju:

$$\overline{\langle \Delta E \rangle} = \frac{e^2\vec{E}^2}{2m\tau} \underbrace{\int_0^\infty t^2 e^{-\frac{t}{\tau}} dt}_{=2\tau^3} = \frac{e^2\vec{E}^2}{m}\tau^2$$

- prosječna snaga predana sudarima n elektrona (koncentracija):

$$w = n\frac{\overline{\langle \Delta E \rangle}}{\tau} = n\frac{e^2\vec{E}^2\tau}{m} = \underbrace{\frac{e^2 n\tau}{m}\vec{E}}_{=\vec{j}} \cdot \vec{E} \Rightarrow \underline{w = \vec{j}\cdot\vec{E}} \quad : \text{Jouleov zakon}$$

Vodljivost metala u vremenski oscilirajućem električnom polju

Uz iste fizikalne pretpostavke kao za DC vodljivost izlažemo vodič vremenski ovisnom, harmonički oscilirajućem električnom polju frekvencijom ω: $\mathbf{E}(t)=\mathbf{E}_0\exp[-i\omega t]$.
Analognim postupkom izvodimo fenomenološku jednadžbu gibanja za brzinu elektrona pod utjecajem vanjskog polja:

$$\dot{\vec{v}} + \eta\vec{v} = -\frac{e}{m}\vec{E}_0 e^{-i\omega t}$$

Vodljivost će biti određena stacionarnim rješenjem:

$$\vec{v}(t) = \vec{V} e^{-i\omega t}$$

koje uvrštavanjem u jednadžbu gibanja daje amplitudu **V**:

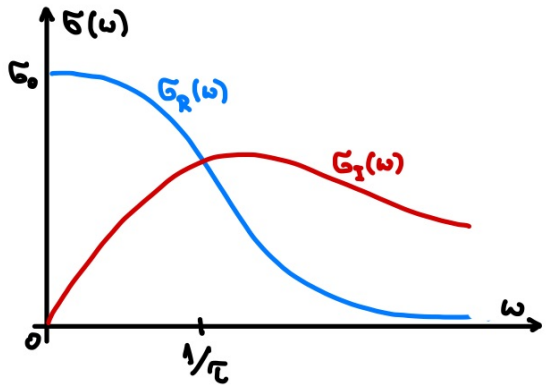
$$\vec{V} = -\frac{e}{m(\eta - i\omega)}\vec{E}_0 = -\frac{e\tau}{m(1 - i\tau\omega)}\vec{E}_0$$

Struja **j**=-*en***v** biti će: $\vec{j} = \frac{e^2 n\tau}{m(1-i\tau\omega)}\vec{E}_0 e^{-i\omega t} = \underbrace{\frac{\sigma_0}{1-i\tau\omega}}_{\sigma(\omega)}\vec{E}(t)$

gdje je $\sigma_0=e^2n\tau/m$ DC Drudeva vodljivost (ω=0).
Kompleksna frekventno ovisna vodljivost $\sigma(\omega)= \sigma_R(\omega)+i\sigma_I(\omega)$ je:

$$\underline{\sigma(\omega) = \sigma_0 \frac{1 + i\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}}$$

Koje je značenje vodljivosti kao kompleksne funkcije?
- Realni dio $\sigma_R(\omega)$ opisuje realni otpor u fazi sa strujom, odgovoran za Jouleovu toplinu.
- Imaginarni dio $\sigma_I(\omega)$ opisuje induktivni otpor, pomaknut u fazi za $\pi/2$ u odnosu na struju.



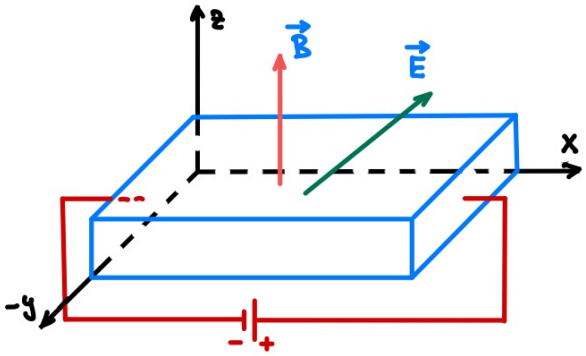
$\omega\tau \ll 1: \quad \sigma(\omega) \approx \sigma_0(1+i\omega\tau)$

$\omega\tau \gg 1: \quad \sigma(\omega) \approx \sigma_0\left(\frac{1}{(\omega\tau)^2}+\frac{i}{\omega\tau}\right)$

Na niskim frekvencijama prevladavaju realni procesi gušenja (Jouleova toplina). Budući je $\tau \sim 10^{-14}$s, te frekvencije idu sve do u infracrveno područje. Na visokim frekvencijama (vidljiva i ultraljubičasta svjetlost) prevladavaju induktivni procesi, nema apsorpcije EM zračenja i Jouleovog zagrijavanja materijala.

Magnetovodljivost i Hallov efekt

U okviru fizikalnih pretpostavki Drudeovog modela, promatrat ćemo vodič izložen električnom **E** i homogenom magnetskom polju **B**. Na naboj q, koji se giba brzinom **v**, djelovat će *Lorentzova sila* $\mathbf{F}=q(\mathbf{E}+\mathbf{v}\times\mathbf{B})$. Pod utjecajem Lorentzove sile postavit ćemo analogne fenomenološke klasične jednadžbe gibanja pri čemu ćemo izabrati smjer magnetskog polja u z-smjeru, $\mathbf{B}=(0,0,B)$, dok električno polje moramo uzeti u obzir općenito $\mathbf{E}=(E_x,E_y,E_z)$. Naboj q je "-e" za elektrone, a "+e" za šupljine. Budući da Lorentzova sila sadrži aksijalnu komponentu, odziv na njezino djelovanje, vodljivost, neće više biti skalar već tenzor.



$$\dot{\vec{v}} + \gamma\vec{v} = -\frac{e}{m}\left(\vec{E} + \vec{v}\times\vec{B}\right), \quad \gamma = \frac{1}{\tau}, \quad \vec{B} = (0,0,B), \quad \vec{E} = (E_x, E_y, E_z)$$

$$\vec{v}\times\vec{B} = \begin{vmatrix} \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ v_x & v_y & v_z \\ 0 & 0 & B \end{vmatrix} = B(v_y\hat{x} - v_x\hat{y})$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau}\right)v_x = -\frac{e}{m}E_x - \frac{e}{m}v_y B \\ \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau}\right)v_y = -\frac{e}{m}E_y + \frac{e}{m}v_x B \\ \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau}\right)v_z = -\frac{e}{m}E_z \end{cases} \xrightarrow[\frac{dv}{dt}=0]{\text{stacionarno rješenje}} \begin{cases} v_x + \frac{eB}{m}\tau v_y = -\frac{e\tau}{m}E_x \\ \frac{eB}{m}\tau v_x - v_y = \frac{e\tau}{m}E_y \\ v_z = -\frac{e\tau}{m}E_z \end{cases}$$

U jednadžbama prepoznajemo veličinu $\omega_c = eB/m$, što je *elektronska ciklotronska frekvencija*, odnosno frekvencija klasičnog kruženja elektrona po kružnoj orbiti pod utjecajem Lorentzove sile.
Jedino treća jednadžba nije vezana (jer je $\mathbf{B} \parallel \mathbf{v}_z$) i može se direktno riješiti. Izrazivši v_y iz druge jednadžbe i uvrstivši u prvu, nalazimo preostale dvije komponente brzine elektrona:

$$v_x = \frac{\frac{e\tau}{m}}{1+(\omega_c\tau)^2}\left(-E_x + \omega_c\tau E_y\right), \quad v_y = \frac{-\frac{e\tau}{m}}{1+(\omega_c\tau)^2}\left(\omega_c\tau E_x + E_y\right)$$

iz kojih lako konstruiramo izraz za struju $\mathbf{j} = -en\mathbf{v}$:

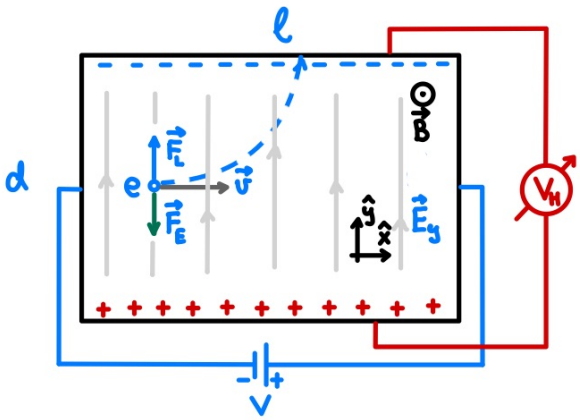
$$\begin{pmatrix} j_x \\ j_y \\ j_z \end{pmatrix} = \underbrace{\frac{\frac{e^2 n\tau}{m}}{1+(\omega_c\tau)^2}\begin{bmatrix} 1 & -\omega_c\tau & 0 \\ \omega_c\tau & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1+(\omega_c\tau)^2 \end{bmatrix}}_{\sigma} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}$$

$$\vec{j} = \sigma\vec{E} \Rightarrow \sigma = \frac{\sigma_0}{1+(\omega_c\tau)^2}\begin{bmatrix} 1 & -\omega_c\tau & 0 \\ \omega_c\tau & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1+(\omega_c\tau)^2 \end{bmatrix}$$

TENZOR MAGNETOVODLJIVOSTI
- za elektrone, $\sigma_0 = \frac{e^2 n\tau}{m}$
- antisimetričan $\sigma_{xy} = -\sigma_{yx}$

Hallov efekt

Lorentzova sila, zbog svog aksijalnog karaktera, uzrokuje da nosioci naboja (u ovom slučaju elektroni), koji se zbog elektromotorne sile izvora V, odnosno električnog polja E_x, gibaju u smjeru x-osi, bivaju zakretani u gibanju u y-smjeru te se nakupljaju na rubu uzorka i nabijaju ga. Na suprotnom kraju, zbog smanjene koncentracije nosilaca, prevladava proporcionalna količina suprotnog naboja (pozitivni ioni) koji nije više ravnomjerno neutraliziran. To nabijanje rubova dovodi do pojave električnog polja E_y u y-smjeru koje djeluje na elektrone silom $\mathbf{F}_E$ suprotnog smjera Lorentzovoj $\mathbf{F}_L$. To nabijanje rubova strujom elektrona j_y u y-smjeru, traje dok se ne uspostavi ravnoteža dviju navedenih sila, nakon čega je $j_y=0$, a napon ostvaren između rubova uzorka (duljine l i širine d) u y-smjeru nazivamo Hallov napon V_H. Ova pojava naziva se Hallovim efektom, a rezultat je djelovanja magnetskog polja na pokretne nosioce naboja.



$$\vec{F}_L + \vec{F}_E = 0 \Rightarrow j_y = 0$$

$$j_y = \frac{\sigma_0}{1+(\omega_c\tau)^2}(\omega_c\tau E_x + E_y)$$

$$\Rightarrow E_y = -\omega_c\tau E_x \quad \text{HALLOVO POLJE}$$

$$V = E_x l, \quad V_H = E_y d \Rightarrow V_H = -\omega_c\tau\frac{d}{l}V \quad \text{HALLOV NAPON}$$

Skala koja razlučuje režim velikih/malih magnetskih polja svakako je period ciklotronske rotacije spram relaksacijskog vremena, odnosno $\omega_c\tau$. Iz tenzora $\boldsymbol{\sigma}$ lako se u režimu $\omega_c\tau \ll 1$ (mala B) i $\omega_c\tau \gg 1$ (velika B) dobiva:

(1) $\omega_c\tau \ll 1$

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} \approx \sigma_0$$

$$\sigma_{xy} = -\sigma_{yx} \approx \sigma_0\omega_c\tau \sim B$$

(2) $\omega_c\tau \gg 1$

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} \approx \frac{\sigma_0}{(\omega_c\tau)^2} \sim \frac{1}{B^2}$$

$$\sigma_{xy} = -\sigma_{yx} \approx -\frac{en}{B} \sim \frac{1}{B}$$

Veličina kojom se u literaturi najčešće karakterizira Hallov efekt naziva se *Hallova konstanta* ili Hallov koeficijent R_H. Iz definicije Hallove konstante:

$$R_H \equiv \frac{E_y}{j_x B}$$

iz tenzora magnetovodljivosti, koristeći uvjet iščezavanja Hallove struje j_y=0, lako je dobiti njezinu vrijednost:

$$R_H = \frac{\sigma_{xy}}{(\sigma_{xx}\sigma_{yy}+\sigma_{xy}^2)B} = \frac{1}{-en}$$

Da smo u početnom razmatranju umjesto naboja elektrona "-*e*" uzeli općenito *q*, dobili bismo izraz za Hallovu konstantu:

$$R_H = \frac{1}{qn}$$

iz čega je vidljivo da je predznak Hallove konstante direktno određen predznakom nosilaca naboja u sustavu.
U sustavu u kojem u vođenju sudjeluju elektroni (e) i šupljine (h) s odgovarajućim koncentracijama n_e i n_h te mobilnostima μ_e i μ_h, dobili bismo:

$$R_H = \frac{n_h\mu_h^2 - n_e\mu_e^2}{e(n_h\mu_h + n_e\mu_e)^2}$$

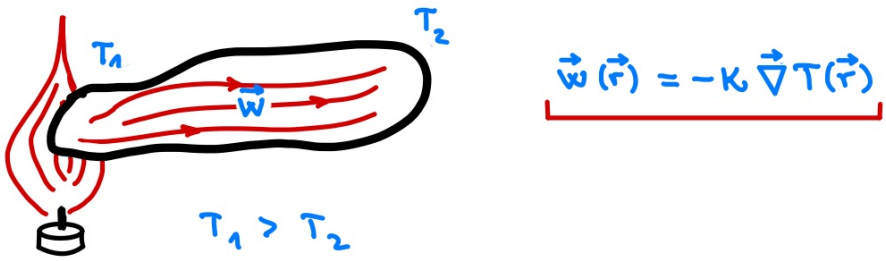
odakle se vidi da predznak Hallove konstante ovisi i o relativnom odnosu mobilnosti te koncentracija različitih nosilaca naboja.

U materijalima s vrpčastom strukturom spektra, popunjenost i topologija vrpci određuju predznak Hallove konstante što je općenito vrlo netrivijalan problem za izračunati (u odnosu na razmatrani slobodni elektronski plin gdje nema vrpci (tj. samo je jedna) i Fermijeva površina je kugla).
npr. (T=300K):

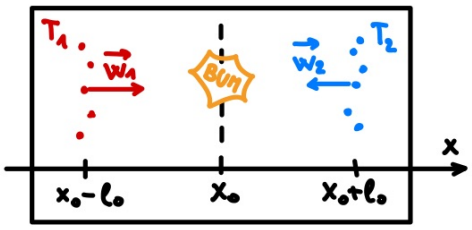
	Li	Na	Cu	Ag	Au	Zn	Cd	Al
$R_H[10^{-10}\,Vm^3A^{-1}Wb^{-1}]$	-1.7	-2.5	-0.55	-0.84	-0.72	+0.3	+0.6	-0.3

Toplinska vodljivost

U uvodu je bilo riječi o stvaranju neravnotežnog stanja koje vodi na transportne fenomene. U ovom poglavlju fokusirat ćemo se na transport topline. Iz iskustva nam je poznato da, ako se dva kraja tijela (promatrat ćemo metale) nalaze na različitim temperaturama, toplina teče s toplijeg kraja prema hladnijem - uzrok transporta toplinske energije, (gustoće) struje topline $\mathbf{w}(\mathbf{r})$ [J/m²s], je gradijent temperaturnog polja $\nabla T(\mathbf{r})$.



Koeficijent κ naziva se *toplinska (termalna) vodljivost*. Najvažniji doprinosi toplinskoj vodljivosti dolaze od slobodnih elektrona (dominira u metalima, κ_e) i od neelastičnih procesa raspršenja fonona (dominira u izolatorima, κ_{ph}), $\kappa=\kappa_e+\kappa_{ph}$. U ovom poglavlju fokusirat ćemo se na κ_e.
Za rigorozan izvod toplinske vodljivosti morali bismo poći od Boltzmannove jednadžbe. U ovom poglavlju, kao i u Drudeovom modelu za električnu vodljivost, upotrijebit ćemo pojednostavljeni fenomenološki model koji će dati kvalitativno isti rezultat. Neka je l_0 srednji slobodni put elektrona nakon kojeg se dogodi neelastični sudar kojim energiju preda rešetci. Promatramo dio kristala u kojem je x_0 koordinata neelastičnog sudara, a elektroni u nju dolaze s koordinate x_0-l_0 na temperaturi T_1 i x_0+l_0 na temperaturi T_2 , T_1>T_2. Računamo količinu energije predane rešetci u x_0. Pri tome valja uzeti u obzir usrednjenja po smjerovima: elektron gibajući se prema x_0, da bi stigao u izabranu točku sudara, može izabrati jedan od tri pravca gibanja određena trodimenzionalnošću sustava (x,y,z), a duž tog pravca može izabrati jedan od dva moguća smjera (lijevo ili desno tj. prema x_0 ili od x_0) - to unosi statistički faktor 1/3*1/2=1/6 u izračun struje topline predstavljene jednodimenzionalnom skicom.



T_1: $\vec{w}_1 = \frac{1}{6} n \vec{v}_1 E(x_0 - l_0)$, $\vec{v}_1 = v\hat{x}$

T_2: $\vec{w}_2 = \frac{1}{6} n \vec{v}_2 E(x_0 + l_0)$, $\vec{v}_2 = -v\hat{x}$

$$\vec{w} = \vec{w}_1 + \vec{w}_2 = \frac{1}{6} n v \left(E(x_0 - l_0) - E(x_0 + l_0) \right) \hat{x}$$

Razvijmo $E(x_0 \pm l_0)$ u Taylorov red do 1. člana u l_0: $E(x_0 \pm l_0) \approx E(x_0) \pm l_0 \left.\frac{\partial E}{\partial x}\right|_{x_0}$

Uvrštavanjem u izraz za struju topline (u x-smjeru, u točki x_0) nalazimo:

$$w = -\frac{1}{3} n l_0 v \left.\frac{\partial E}{\partial x}\right|_{x_0}$$

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{\partial E}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{1}{n} c_v \frac{\partial T}{\partial x} \qquad \left(U = nE \; ; \; c_v = \frac{\partial U}{\partial T} \right)$$

$$= \underbrace{-\frac{1}{3} l_0 v c_v}_{K_e} \left.\frac{\partial T}{\partial x}\right|_{x_0}$$

Ovaj izraz može se poopćiti na: $\vec{w}(\vec{r}) = -K_e \vec{\nabla} T(\vec{r})$

gdje je toplinska vodljivost: $K_e = \frac{1}{3} l_0 v c_v = \frac{2}{3} \frac{E c_v}{m} \tau$

($l_0 = v\tau$, $E = \frac{mv^2}{2}$)

Kako u transportu sudjeluju elektroni s Fermijeve površine, za v, E i c_v uvrštavamo relevantne veličine iz Sommerfeldovog modela:

$$v = v_F \; ; \quad E = E_F \; ; \quad c_v = \frac{\pi^2 k_B^2 n T}{2 E_F}$$

pa izraz za toplinsku vodljivost konačno poprima oblik: $K_e = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 n \tau}{m} T$

Promatramo omjer toplinske κ_e i DC električne vodljivosti σ. Njihova veza izražena je *Wiedemann - Franzovim zakonom*:

$$\frac{K_e}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T$$

Definiramo *Lorenzov broj*: $\mathcal{L} \equiv \frac{K_e}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2$ → const. za sve materijale!

Teorijski, Lorenzov broj ista je konstanta za sve materijale. Pogledajmo eksperimentalne podatke (T=0°C) koji pokazuju zadovoljavajuće slaganje:

	Ag	Al	Au	Cu	Pb	W	Zn
$\mathcal{L}/(\frac{k_B}{e})^2$	3.11	2.94	3.16	3.00	3.22	4.04	3.11

Primijetimo da klasična fizika (ekviparticija energije $E=(3/2)k_BT$, $c_V=(3/2)nk_B$) daje $\mathcal{L}=3(k_B/e)^2$. Razlika u odnosu na kvantni rezultat u okviru Sommerfeldovog modela vrlo je mala. Razlog je u činjenici da $\kappa_e \sim E_F c_V$ pri čemu se E_F pokrati pa rezultat ne ovisi o Fermijevoj energiji.

Temperaturna ovisnost omjera $\kappa_e/\sigma T = \kappa_e\rho/T$ (treba biti konstantan) govori o validnosti Wiedemann - Franzovog zakona za dani sustav. Razmotrimo sustav Sommefeldovih elektrona na termalno aktivnoj kristalnoj rešetci. Podizanjem temperature aktivira se raspršenje elektrona na toplinski pobuđenim fononima čiji prosječni broj n_{ph} ovisi o temperaturi. Što ih je više, srednji slobodni put l_0 je kraći, $l_0 \sim 1/n_{ph}$. Procjenu vršimo iz relacije $\kappa_e \sim l_0 v c_V$ i ovisnosti $\rho(T)$ za danu temperaturu.

a) $T \ll \theta_D$: nema fonona, otpor dolazi samo od raspršenja na nečistoćama

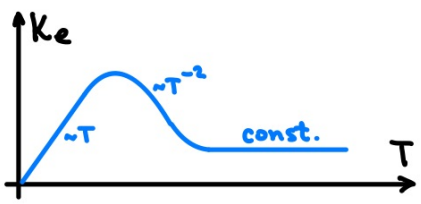
$l_0 = \text{const.} \rightarrow K_e \sim T$, $\rho = \text{const.}$ $\Big\}$ $\frac{K_e \rho}{T} \sim \text{const.}$ ✓ (W-F zakon vrijedi)

b) $T \ll \theta_D$:

$n_{ph} \sim T^3 \rightarrow l_0 \sim T^{-3} \rightarrow K_e \sim T^{-2}$, $\rho \sim T^5$ $\Big\}$ $\frac{K_e \rho}{T} \sim T^2$ ✗ (W-F zakon ne vrijedi)

c) $T \gg \theta_D$:

$n_{ph} \sim T \rightarrow l_0 \sim T^{-1} \rightarrow K_e \sim \text{const.}$, $\rho \sim T$ $\Big\}$ $\frac{K_e \rho}{T} \sim \text{const.}$ ✓ (W-F zakon vrijedi)



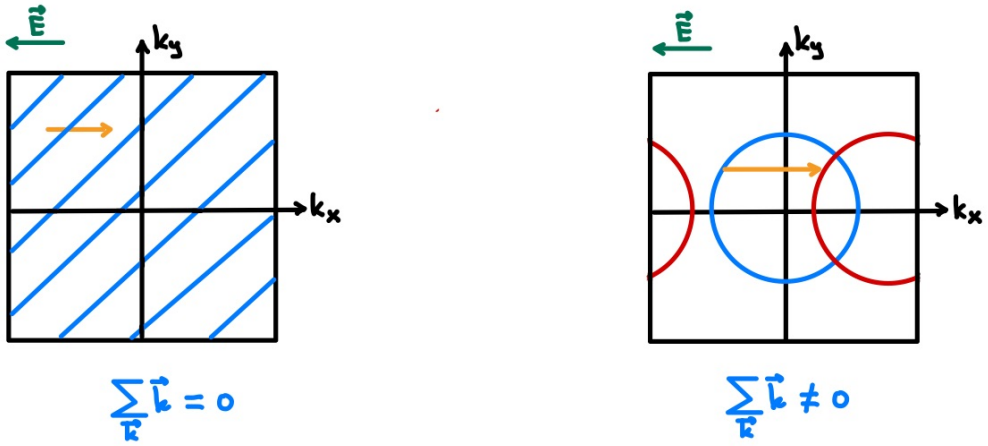
Vodljivost u sustavu s vrpčastom strukturom spektra

Postoji mnogo aspekata koje vrpčasta struktura elektronskog spektra unosi u fenomen vodljivosti u odnosu na slobodnoelektronski plin u kojem nema vrpci, ili, bolje rečeno, ima samo jednu beskonačno široku vrpcu. Kad se govori o viševrpčanom sustavu s procijepima između njih, odmah nam se nameće pitanje pobuđivanja elektona iz vrpce u vrpcu primjenom EM vala odgovarajuće frekvencije te njegove propagacije sustavom (uključujući poluvodiče i izolatore). Takvim pojavama bavi se široko i važno područje *optičke vodljivosti* kojim se, međutim, nećemo baviti u okviru ovog kursa.

Želi se ipak ukazati na jednu fundamentalnu činjenicu koja nije svojstvena slobodnoelektronskom modelu, a u realnim sustavima s vrpcama dolazi do izražaja:

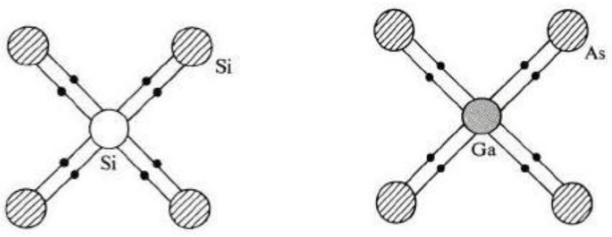
Potpuno prazna i potpuno popunjena vrpca ne vode električnu struju, već samo djelomično popunjena vrpca omogućava pojavu vodljivosti.

Ovu tvrdnju nije teško razumjeti ako se sjetimo da definicija električne struje sadrži sumaciju po svim stanjima valnog vektora, $\Sigma_{\mathbf{k}}\mathbf{v}(\mathbf{k}) \sim \Sigma_{\mathbf{k}}\mathbf{k}$. Ako je vrpca potpuno popunjena, zbog simetrije je uvijek $\Sigma_{\mathbf{k}}\mathbf{k}=0$, pa tako i struja iščezava. Za djelomično popunjenu vrpcu ta simetrija biva narušena djelovanjem električnog polja, tj. $\Sigma_{\mathbf{k}}\mathbf{k}f(\mathbf{k}-e\mathbf{E}/\hbar) \neq 0$, te to vodi na pojavu konačne struje. Ranije spomenuta slobodnoelektronska slika odgovara djelomično popunjenoj vrpci oko dna disperzijske relacije koja se tamo može aproksimirati parabolom u recipročnom prostoru ($\sim k^2$).



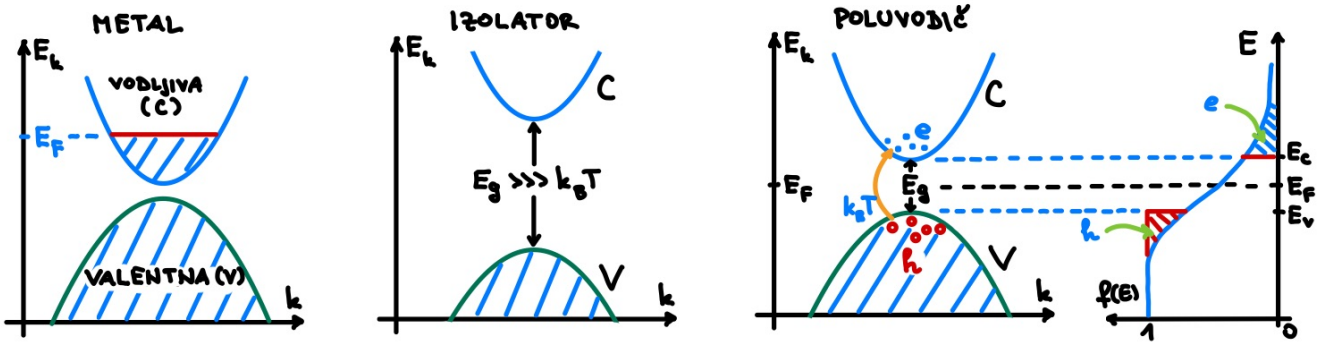
VII. POLUVODIČI

Do sada smo spominjali metale i izolatore. I jedni i drugi formiraju elektronske vrpce s procijepima između njih, samo je kod metala najviša popunjena vrpca djelomično popunjena, a kod izolatora je ta vrpca prazna ili potpuno popunjena. Dvije u energiji najviše vrpce koje određuje popunjenje elektronima tj. Fermijeva energija nazivaju se *vodljiva vrpca* (kod metala djelomično popunjena, a kod izolatora prazna) te prva ispod nje, *valentna vrpca* (potpuno popunjena). Poluvodiči su takvi materijali, koji bi po popunjenju vrpci bili izolatori, ali u kojima je procijep između valentne i vodljive vrpce dovoljno malen da se termalnom eksitacijom elektroni mogu pobuditi iz valentne u vodljivu vrpcu. Na dovoljno niskim temperaturama materijal se stoga ponaša poput izolatora, a kad temperatura dovoljno naraste iz do tad potpuno popunjene valentne vrpce pobude se elektroni u vodljivu, a u valentnoj time ostave jednak broj šuljina. Na ovaj način kreirani su nosioci naboja koji doprinose električnoj vodljivosti (još uvijek puno manjoj od metalne). Ovo su tzv. *intrinsični poluvodiči*. Još važniji za tehnološku primjenu su *poluvodiči s primjesama* - poluvodič se dopira stranim atomima drugačije valencije od matične. Stanja tih primjesa nalaze u procijepu vrlo blizu dnu vodljive i vrhu valentne vrpce pa se već na srazmjerno niskoj temperaturi atomi primjesa ioniziraju i pune vodljivu i valentnu vrpcu nosiocima naboja, elektronima i šupljinama.
Po kemijskom sastavu poluvodiči su najčešće monoatomni (npr. elementi IV. grupe, Si, Ge, Te…), ili binarni spojevi tipa A_xB_y (x, y = redni broj grupe periodnog sustava za elemente A i B) gdje je najčešće x+y=8 (npr. A_1B_7: NaCl, A_2B_6: ZnS, A_3B_5: GaAs, A_4B_4: SiGe…). U poluvodičima s kovalentnom vezom (npr. Si, Ge…) kristalna struktura je dijamantna (svaki atom okružen je s 4 susjedna), kod onih s ionskom (npr. NaCl) svaki ion okružen je sa 6 susjednih suprotno nabijenih, a u dosta njih prisutna je heteropolarna mješavina kovalentne i ionske veze .



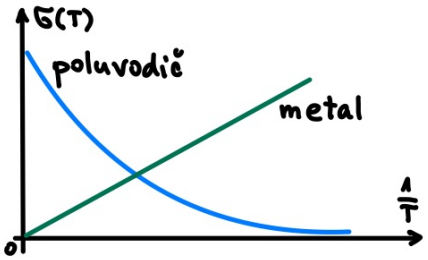
Intrinsični poluvodiči

Intrinsični poluvodiči su oni u koje nisu dodane primjese. Nosioce naboja čine samo termalno pobuđeni elektroni u vodljivoj (C) i šupljine u valentnoj (V) vrpci, njihov broj je jednak: $N_e=N_h$.

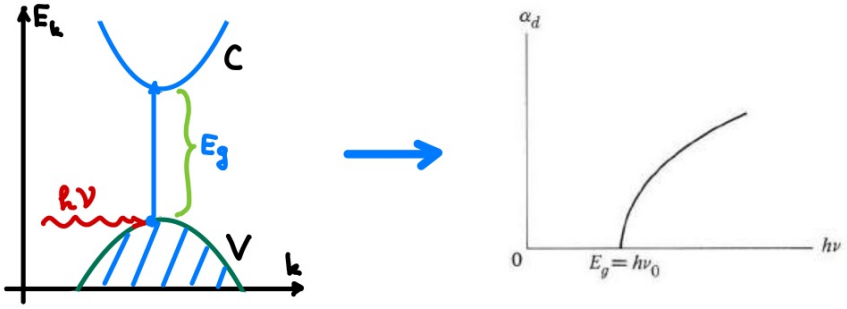


Na slikama su shematski prikazane strukture vrpci:
(a) metala: vodljiva vrpca je djelomično popunjena, električna vodljivost je velika $\sigma\sim10^{7}\Omega^{-1}\mathrm{m}^{-1}$
(b) izolatora: vodljiva vrpca je prazna, procijep $E_g \ggg k_BT$, vodljivost je ekstremno mala $\sigma\sim10^{-11}\Omega^{-1}\mathrm{m}^{-1}$
(c) poluvodič (intrinsični): termalno pobuđeni elektroni u vodljivoj i šupljine u valentnoj preko procijepa $E_g\sim 1 \div 2$ eV, određeno Fermijevom funkcijom raspodjele $f(E)$, vodljivost je $\sigma\sim10^{-5} \div 10^{5}\ \Omega^{-1}\mathrm{m}^{-1}$.

Električna vodljivost $\sigma=en\mu$ (μ je mobilnost nosilaca), zbog specifičnog načina termalnog generiranja nosilaca naboja, u poluvodičima je fundamentalno drugačija nego u metalima. U metalima vodljivost pada s temperaturom ($\sigma\sim1/T$, $n\sim$const, μ pada) dok u poluvodičima raste eksponencijalno ($\sigma\sim\exp[-E_g/k_BT]$, n raste, $\mu\sim$const), kažemo da ima *aktivacijsko ponašanje* (s obzirom na ulogu procijepa E_g).

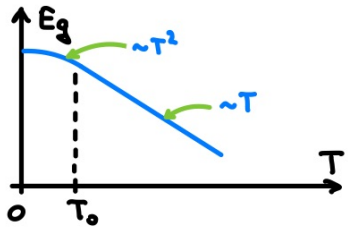


Poluvodički procijep E_g reda je veličine 1 eV. Eksperimentalno se određuje npr. optičkom eksitacijom elektrona preko procijepa gdje materijal počinje apsorbirati svjetlost (koef. apsorpcije $\alpha \neq 0$) frekvencije ω kad je $\hbar\omega > E_g$.



Napomenimo da je optičko pobuđenje moguće kao direktan proces samo "vertikalno" (na istom **k** u BZ, vidi sliku) zbog zakona sačuvanja impulsa. U realnim materijalima dno vodljive i vrh valentne vrpce često nisu na istom **k** u BZ. Pobuđenje je i dalje moguće kao indirektan proces, ili preko centara raspršenja u procijepu (ako energija fotona nije dovoljna za vertikalni prijelaz), ili istovremenom apsorpcijom fotona (koji dade energiju za prijelaz) i fonona (koji dade potrebnu razliku impulsa).
Poluvodički procijep E_g ovisi o temperaturi (uglavnom sporo pada s temperaturom) što opisujemo fenomenološkim izrazom:

$$E_g(T) = E_g(0) - \alpha \frac{T^2}{T + T_0} \approx \begin{cases} E_g(0) - \alpha \frac{T^2}{T_0}, & T \ll T_0 \\ E_g(0) - \alpha T, & T \gg T_0 \end{cases}$$



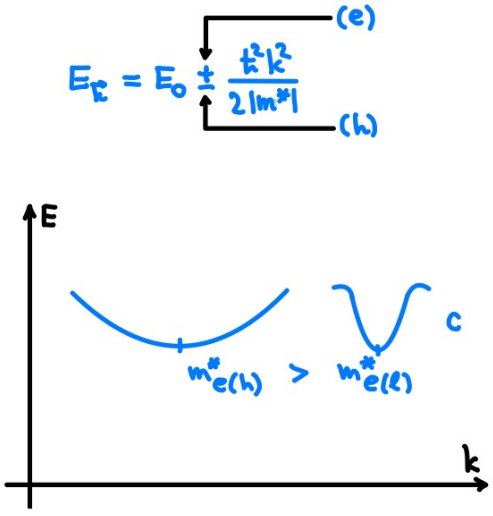
($E_g(0)$, α, T_0 – karakteristike poluvodiča
npr. InAs: $E_g(0) = 0.426$ eV, $\alpha = 3.16 \cdot 10^{-4} \frac{eV}{K}$, $T_0 = 93$ K)

	Si	Ge	InAs	GaAs
$E_g(0)$ [eV]	1.156	0.741	0.426	1.521
$E_g(300\,K)$ [eV]	1.124	0.663	0.354	1.432

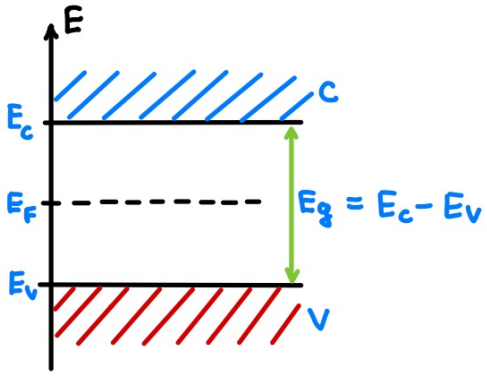
Vrpčasta struktura spektra poluvodiča, napose kvadratični u impulsu razvoj disperzije oko vrha valentne i dna vodljive vrpce, povlači i pitanje *efektivnih masa*, vrlo važno u fizici poluvodiča gdje u vodljivosti sudjeluje elektroni i šupljine s možebitno različitim efektivnim masama i pokretljivostima.

Kako je efektivna masa obrnuto proporcionalna s drugom derivacijom disperzijske relacije E_k po valnom vektoru (zakrivljenost krivulje), zona oko minimuma/maksimuma s većom zakrivljenošću imat će manju efektivnu masu i obrnuto. Tako razlikujemo "teške" (h) i "lake" (l) elektrone i šupljine.

Group	Crystal	E_g, eV	Effective mass, m/m_0 Electrons	Holes
IV	C	5.3		
	Si	1.1	$m_l = 0.97, m_t = 0.19$	0.5, 0.16
	Ge	0.7	$m_l = 1.6, m_t = 0.08$	0.3, 0.04
	α Sn	0.08		
III–V	GaAs	1.4	0.07	0.09
	GaP	2.3	0.12	0.50
	GaSb	0.7	0.20	0.39
	InAs	0.4	0.03	0.02
	InP	1.3	0.07	0.69
	InSb	0.2	0.01	0.18
II–VI	CdS	2.6	0.21	0.80
	CdSe	1.7	0.13	0.45
	CdTe	1.5	0.14	0.37
	ZnS	3.6	0.40	5.41
	ZnSe	2.7	0.10	0.60
	ZnTe	2.3	0.10	0.60
IV–VI	PbS	0.4	0.25	0.25
	PbSe	0.3	0.33	0.34
	PbTe	0.3	0.22	0.29



Shematski prikaz okoline dna vodljive (E_C) i vrha valentne vrpce (E_V):



Broj elektrona u vodljivoj i šupljina u valentnoj vrpci određen je Fermi - Diracovom raspodjelom, a kako šupljine nastaju pobuđivanjem elektrona, nalazimo sljedeću povezanost raspodjela elektrona $f_e(E)$ i šupljina $f_h(E)$:

$$f(E) = \frac{1}{e^{\beta(E-E_F)}+1} \Rightarrow \left.\begin{array}{l} f_e(E_v) = \frac{1}{e^{\beta(E_v-E_F)}+1} \\ f_e(E_v) + f_h(E_v) = 1 \end{array}\right\} \Rightarrow f_h(E_v) = \frac{1}{e^{\beta(E_F-E_v)}+1}$$

$$\text{također: } f_e(E_c) = \frac{1}{e^{\beta(E_c-E_F)}+1}$$

$$N_e = N_h \Rightarrow f_e(E_c) = f_h(E_v) \Rightarrow \underline{E_F = \frac{E_v+E_c}{2}}$$

Fermijev nivo u intrinsičnih poluvodiča (na T=0) nalazi se u sredini procijepa.

Elektroni pobuđeni u vodljivu, kao i šupljine u valentnoj vrpci, u režimu standardnih radnih temperatura rijetko su naseljene ($E_g \gg k_B T$, njihov broj je eksponencijalno malen) te se ne nalaze u režimu jake degeneracije kao npr. elektroni u metalu. Stoga se Fermi-Diracova raspodjela za opis elektrona u vodljivoj $f_e(E)$ i šupljina u valentnoj vrpci $f_h(E)$ može aproksimirati analogonom Boltzmannove raspodjele (+1 iz nazivnika F-D raspodjele može se zanemariti). Također, vrijedi $f_e(E) + f_h(E) = 1$.

$$f(E) = \frac{1}{e^{\beta(E-E_F)}+1} \approx e^{-\frac{E-E_F}{k_B T}} \Rightarrow \underline{f_{e,h}(E) \approx e^{\pm\frac{E_F-E}{k_B T}}}$$

Na primjer, broj elektrona na dnu vodljive vrpce određen je s:

$$f_e(E_c) \approx e^{\frac{E_F-E_c}{k_B T}} = e^{-\frac{E_g}{2k_B T}}$$

Koristeći aproksimativne izraze za raspodjele, nalazimo broj N_e i N_h:

$$N_e = \int_{E_c}^{\infty} g_e(E) f_e(E) dE = \frac{2}{h^3}(2\pi m_e^* k_B T)^{3/2} e^{-\frac{E_c-E_F}{k_B T}}$$

$$N_h = \int_{-\infty}^{E_v} g_h(E) f_h(E) dE = \frac{2}{h^3}(2\pi m_h^* k_B T)^{3/2} e^{-\frac{E_F-E_v}{k_B T}}$$

, uz:

$$g_{e,h}(E) = \frac{m_{e,h}^* \sqrt{\pm 2 m_{e,h}^* (E - E_{c,v})}}{\pi^2 \hbar^3}$$

Definiramo *intrinsičnu koncentraciju nosilaca*: $n_i \equiv \sqrt{N_e N_h}$

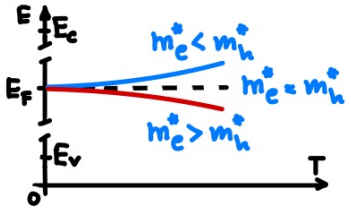
Iz jednakosti $N_e = N_h$ nadalje slijedi *zakon djelovanja* (*akcije*) *masa*:

$$n_i = \frac{2}{h^3}(2\pi k_B T)^{3/2}(m_e^* m_h^*)^{3/4} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}} \quad , \text{ ili } \quad n_i^2 = C\, T^3 e^{-\frac{E_g}{k_B T}}$$

C: karakteristika materijala

te izraz za *položaj Fermijevog nivoa* na konačnoj temperaturi:

$$E_F(T) = \frac{E_v + E_c}{2} + \frac{3}{4} k_B T \ln \frac{m_h^*}{m_e^*}$$

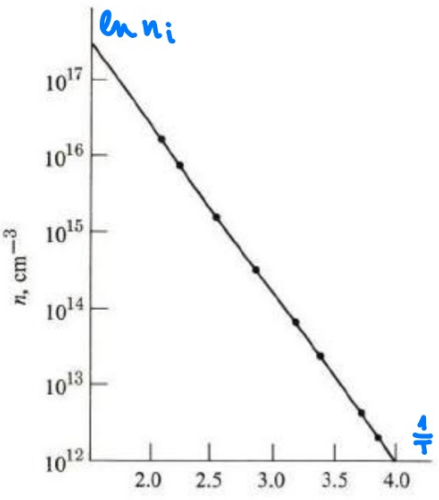


koji ukazuje da se Fermijev nivo na konačnoj temperaturi miče od sredine procijepa ako postoji razlika elektivnih masa elektrona i šupljina.

Iz izraza za $n_i(T)$ može se eksperimentalno određivati $E_g(0)$ iz nagiba pravca metodom linearne regresije:

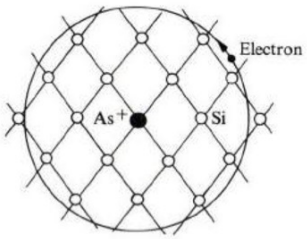
$$\underbrace{\ln n_i}_{y} \approx \underbrace{A}_{} - \underbrace{\frac{E_g(0)}{2k_B}}_{B} \underbrace{\frac{1}{T}}_{x}$$

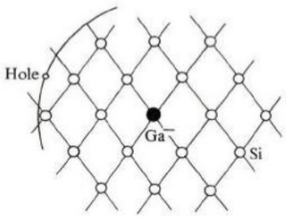
napomena: A je približno konstanta jer smo zanemarili temperaturnu ovisnost s potencijom 3/2 koja je puno slabija od eksponencijalne.

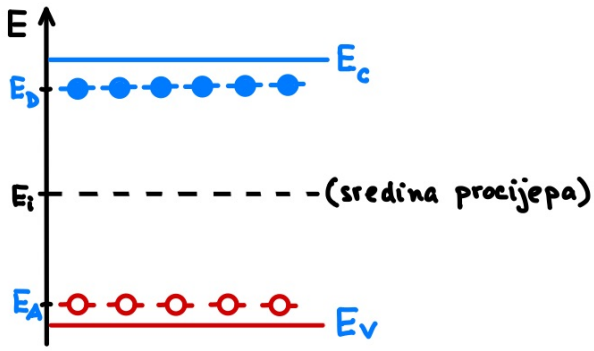


Poluvodiči s primjesama (ekstrinsični)

U intrinsični poluvodič, uglavnom Si ili Ge, postupkom *dopiranja* unose se *supstitucijski* atomi primjesa u koncentraciji nekoliko redova veličine većoj od intrinsične (npr. u Si s $n_i \sim 10^{10}\text{cm}^{-3}$ doda se $N \sim 10^{14}\text{cm}^{-3}$ atoma primjesa). Primjese mogu biti *donori* (peterovalentni atomi, npr. P, As) ili *akceptori* (trovalentni atomi, npr. B, Al). Stanje svake primjese formira se izvan poluvodičke vrpce, u procijepu između dna vodljive i vrha valentne vrpce. Pri tome je stanje donora E_D vrlo blizu dna vodljive, a stanje akceptora E_A vrlo blizu vrha valentne vrpce. Stanje donora (peterovalentni atom) sadrži jedan ekstra elektron, a stanje akceptora (trovalentni atom) jednu ekstra šupljinu. Vrlo malom energijom ionizacije $E_{ion} \sim 0.01$eV (100K) elektron s E_D se termalno pobudi u vodljivu vrpcu, a elektron iz valentne vrpce popuni šupljinsko stanje E_A i time ostavi šupljinu u valentnoj vrpci. Na ovaj način broj elektrona i šupljina u vodljivoj i valentnoj vrpci značajno se poveća, srazmjerno koncentracijama primjesa. Poluvodič se može istovremeno dopirati s N_D donora i N_A akceptora, a konačni tip poluvodiča određen je odnosom N_D i N_A: *n-tip* ($N_D > N_A$) ili *p-tip* ($N_D < N_A$).







Energije E_D i E_A određene su energijom vezanja otpuštenog elektrona ili šupljine koji se spram matičnog iona primjese ponašaju analogno vodikovom atomu, ali s drugačijom (slabijom) dielektričnom konstantnom ε_r svojstvenom kristalu u kojem se elektron nalazi (Si). Analogno Bohrovom modelu, energija vezanja je (npr. za donor):

$$E_D = \frac{1}{\varepsilon_r^2}\left(\frac{m_e^*}{m_e}\right)\frac{e^4 m_e}{2(4\pi\varepsilon_0\hbar)^2} \sim 0.01\,\text{eV}, \quad \text{za } \frac{m_e^*}{m_e} \approx 0.2,\ \varepsilon_r \approx 11.7$$

To je ujedno i red veličine energije ionizacije. Možemo smatrati da su na sobnoj temperaturi $k_B T \sim 0.025$eV sve primjese ionizirane.
Označimo s n koncentraciju negativnih nosilaca naboja, a s p koncentraciju pozitivnih pri čemu je jedna od njih većinska. Te koncentracije određene su izrazima:

- koncentracija većinskih nosilaca:

$$\begin{cases} n + N_A = p + N_D \\ n = \frac{1}{2}\left[N_D - N_A + \sqrt{(N_D - N_A)^2 + 4n_i^2}\right] \end{cases} \quad (\text{za n-tip})$$

- koncentracija manjinskih nosilaca:

$$n \cdot p = n_i^2$$

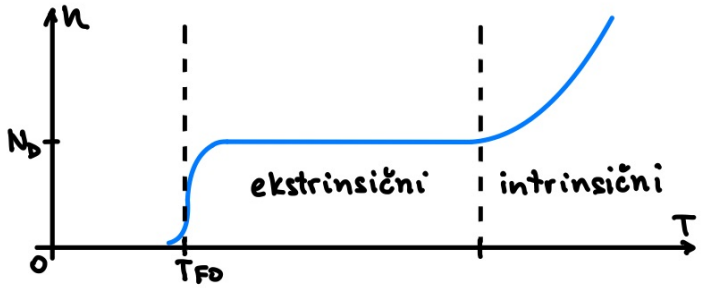
Zakon akcije masa i razmatranje kojim smo ga izveli vrijedi i za dopirane poluvodiče te drugi izraz slijedi direktno iz njega.

Dodavanjem primjesa, tj. njihovom ionizacijom, Fermijev nivo E_F se pomiče u odnosu na sredinu procijepa E_i. Pomak je određen koncentracijom većinskih nosilaca, označimo ju s N (može biti n ili p):

$$|E_F - E_i| = k_B T \ln \frac{N}{n_i}$$

Za n-tip E_F se pomiče prema E_C, a za p-tip prema E_V.

Ovisnost koncentracije nosilaca o temperaturi pokazana je na slici (za n-tip):



Na $T_{FO} \sim 100$K ("freeze-out") dolazi do ionizacije primjesa i aktiviraju se dopirani nosioci (ekstrinsični režim). Na dovoljno visokoj temperaturi (eksponencijalno) se povećava broj intrinsičnih nosioca te koncentracijom preuzmu dominaciju nad onim dopiranim (intrinsični režim).

Električna vodljivost i magnetovodljivost

Izrazi i koncepti izvedeni za (magneto)vodljivost u metalima mogu se primijeniti u poluvodičima, ali treba paziti na njihove specifičnosti, ponajprije na temperaturne ovisnosti relevantnih veličina i puno manje koncentracije nosilaca te činjenicu da u poluvodičima vode i elektroni i šupljine čiji se doprinosi vodljivosti zbrajaju.

$$\sigma_{e,h} = q_{e,h} n_{e,h} \mu_{e,h} \; ; \quad \mu_{e,h} = \frac{q_{e,h} \tau_{e,h}}{m^*_{e,h}} \; : \quad \sigma = \sigma_e + \sigma_h$$

$$R_H = \frac{p\mu_h^2 - n\mu_e^2}{e(n\mu_e + p\mu_h)^2}$$

Ovo opet navodimo da skrenemo pažnju na jednu od tih specifičnosti: bitno drugačiju mobilnost nosilaca naboja $\mu = e\tau/m$ nego kod metala. Razlog je u bitno drugačijem mehanizmu raspršenja koje određuje relaksacijsko vrijeme $\tau = l_0/v$. Kod metala je ono određeno Fermijevom brzinom jer su elektroni u metalu u režimu jake degeneracije. U poluvodičima oni su rijetko naseljeni i ponašaju se gotovo klasično u smislu ograničenja na stanje raspršenja - nema jedinstvene brzine koja određuje relaksacijsko vrijeme. Za procjenu ćemo upotrijebiti srednju vrijednost iz kinetičke teorije plinova:

$$\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} k_B T \Rightarrow \mu = \frac{e \overbrace{l_0(T)}^{\sim T^{-1}}}{\sqrt{3 m k_B T}} \sim T^{-3/2}$$

Brojni su optički efekti vezani uz postojanje aktivne vodljive i valentne vrpce u poluvodičima, poput fotoapsorpcije, eksitonske apsorpcije, fotovodljivosti, luminiscencije, Gunnovog efekta itd. za koje na žalost nema prostora u okviru ovog kursa. Upravo velik broj različitih mehanizama koji proizlazi iz njihove vrpčaste strukture i drugih svojstava čini poluvodiče tehnološki iznimno važnim materijalima.

Difuzija*

Proces difuzije, gdje je struja čestica izazvana gradijentom njihove koncentracije, spomenuli smo kod transportnih fenomena, a iznimno je važan u fizici poluvodiča pogotovo kod kreiranja p-n spoja gdje različite koncentracije nosilaca dolaze u kontakt. Fizika sustava određena je *jednadžbom difuzije* i *jednadžbom kontinuiteta*. Struja difuzije čestica je $\mathbf{j}_n=-D\nabla n$, a naboja $\mathbf{j}=q\mathbf{j}_n$, gdje je D difuzijski koeficijent određen *Einsteinovom relacijom* $D=\mu k_B T/e$, a n je koncentracija čestica. Ako je više vrsta nosilaca, doprinosi struji se zbrajaju. Radi jednostavnosti, ilustrirat ćemo proces difuzije u 1D modelu za jednu vrstu nosilaca (elektroni) kojeg nije teško poopćiti u konačnom zaključku. Uz difuzijski, pri konačnom električnom polju $\mathbf{E}$ postoji još i driftni doprinos električnoj struji $-en\mu\mathbf{E}$ pa je ukupna struja:

$j = eD\frac{\partial n}{\partial x} - en\mu E \,, \quad \mu = \frac{e\tau}{m}$

- jedn. kontinuiteta $\partial\rho/\partial t+\nabla\cdot\mathbf{j}=0$: $\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_D = D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - \mu\frac{\partial(nE)}{\partial x}$

($-en$)

Drugi proces koji definira koncentraciju nosilaca je njihova *rekombinacija* (anihilacija e i h dovođenjem u kontakt) s relaksacijskim vremenom τ':

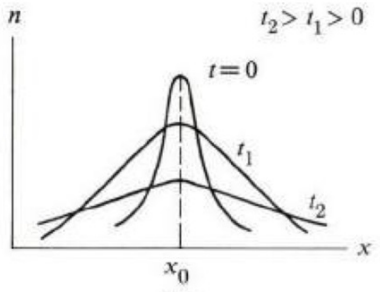
$\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_R = -\frac{n-n_0}{\tau'}$; (n_0 - početna koncentracija)

pa je ukupna vremenska promjena koncentracije određena s:

$\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right) = \left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_D + \left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_R \Rightarrow \frac{\partial n}{\partial t} = D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - \mu\frac{\partial(nE)}{\partial x} - \frac{n-n_0}{\tau'}$ JEDNADŽBA DIFUZIJE

Jednadžba difuzije parcijalna je diferencijalna jednadžba s rješenjem određenim rubnim uvjetima.

Bez članova koji održavaju neravnotežno stanje, početna koncentracija u vremenu bi difundirala u prostor do ostvarivanja homogene distribucije.



Zanima nas upravo suprotna granica, *stacionarno rješenje* (vremenska derivacija je nula) uz zadane neravnotežene uvjete jer ono određuje struju. Postavimo model u kojem u x=0 konstantno održavamo ekstra koncentraciju $\Delta n = n - n_0$ i puštamo proces difuzije, driftni proces i rekombinaciju duž x>0.

a) stacionarno rješenje s **E**=0:

$$D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - \frac{\Delta n}{\tau'} = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta n = A e^{-\frac{x}{\sqrt{D\tau'}}} \; ; \; L_D \equiv \sqrt{D\tau'}$$

DIFUZIJSKA DULJINA

$$v_D \equiv \frac{L_D}{\tau'} = \sqrt{\frac{D}{\tau'}}$$

DIFUZIJSKA BRZINA

$$\Rightarrow \; j_D = -e\,\Delta n\, v_D = -Ae\sqrt{\frac{D}{\tau'}}\, e^{-\frac{x}{\sqrt{D\tau'}}}$$

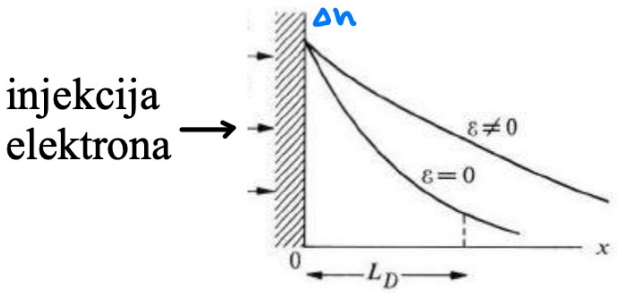
DIFUZIJSKA STRUJA

b) stacionarno rješenje s **E**=const.:

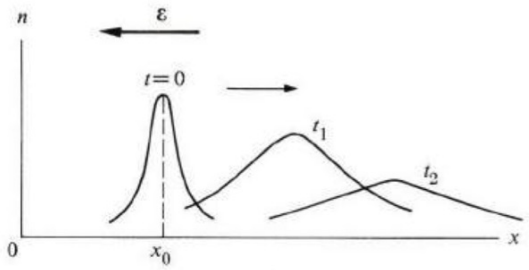
$$\frac{\partial^2 \Delta n}{\partial x^2} - \frac{\mu E}{D}\frac{\partial \Delta n}{\partial x} - \frac{\Delta n}{L_D^2} = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta n = A e^{-\gamma \frac{x}{L_D}} \; , \quad \gamma \equiv \sqrt{1+\alpha^2} - \alpha < 1$$

$$\alpha \equiv \frac{\mu E L_D}{2D}$$

Oblik rješenja (a) i (b) je isti, ali u (b) nam efektivna difuzijska duljina L_D/γ (γ<1) ovisi o polju E i dulja je od one s E=0.

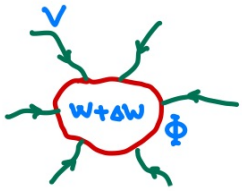


Difuzijsko-rekombinacijski proces i dalje se događa, no polje ga "odnosi" dalje duž x-osi i time efektivno produljuje difuzijsku duljinu.



VIII. DIELEKTRIČNI ODZIV

Promatramo sustav karakteriziran veličinom $w(\mathbf{r},t)$ izložen vanjskoj smetnji karakteriziranoj potencijalom $V(\mathbf{r},t)$ odnosno odgovarajućom potencijalnom energijom $\Phi(\mathbf{r},t)$. Veličina w promijeni se zbog utjecaja potencijala te nastaje inducirana promjena Δw ($w \rightarrow w+\Delta w$). Tu pojavu nazivamo *odzivom* (odgovorom) sustava na vanjsku smetnju, a funkciju koja opisuje vezu pobuda-odziv nazivamo *odzivnom funkcijom*. Općenito to je *susceptibilnost sustava*: kompletan mikroskopski opis djelovanja smetnje na sustav nalazi se u makroskopski mjerljivoj susceptibilnosti. Izračun odzivnih funkcija iznimno je složena nelinearna teorija, ali u granici male smetnje, možemo formulirati tzv. *teoriju linearnog odziva* u okviru koje spomenutu vezu pobuda-odziv možemo napisati u obliku:



$$\Delta w(\vec{r},t) = \int d^3r'dt'\, \chi(\vec{r}-\vec{r}',t-t')\,\Phi(\vec{r}',t')$$

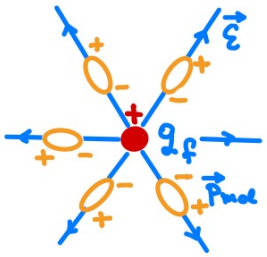
$$\Delta w(\vec{q},\omega) = \chi(\vec{q},\omega)\,\Phi(\vec{q},\omega)$$

gdje je χ susceptibilnost tj. odzivna funkcija. U općenitoj formulaciji u realnom $(\mathbf{r},t)$ prostoru susceptibilnost je *konvoluirana* sa smetnjom (u integralu) i, u načelu, vrlo teška za izračunati. Ako je sustav translacijski invarijantan (po $\mathbf{r}$ i t), odziv se može formulirati u recipročnom $(\mathbf{q},\omega)$ prostoru. Benificija reprezentacije problema u recipročnom prostoru je očigledna: Fourierova transformacija konvoluciju funkcija svela je na produkt njihovih Fourierovih transformata.

Kristal, kao medij sastavljen od pozitivnih iona i elektrona, odziva se na primijenjeno električno polje redistribucijom tog naboja - to se naziva *dielektričnim odzivom*. Odziv na magnetsko polje i pojavu magnetizma u materijalima razmatrat ćemo u sljedećem poglavlju. Počet ćemo razmatranjem Maxwellovih jednadžbi u mediju. Na mikroskopsko električno, ili magnetsko polje promatrane čestice *f* ("free"-slobodni naboj ili struja) medij se odaziva induciranjem mikroskopske električne polarizacije, ili magnetizacije na razini atoma/molekula medija čijim se usrednjenim djelovanjem modificiraju i sama makroskopska polja.

npr.:

- električno:

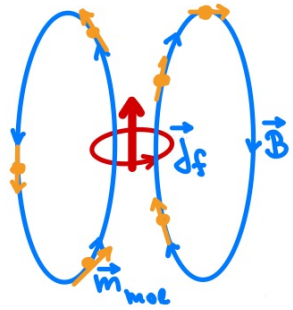


$$\vec{\nabla}\langle\varepsilon_0\vec{\mathcal{E}}\rangle = n\langle q_{mol}\rangle - \vec{\nabla}(n\langle\vec{p}_{mol}\rangle)$$

$$\vec{\nabla}\left[\varepsilon_0\langle\vec{\mathcal{E}}\rangle + n\langle\vec{p}_{mol}\rangle\right] = n\langle q_{mol}\rangle$$

$$\vec{\nabla}\underbrace{\left[\varepsilon_0\vec{E} + \vec{P}\right]}_{=\vec{D}} = \rho_f$$

- magnetsko:



$$\vec{\nabla}\times\frac{\langle\vec{\mathcal{B}}\rangle}{\mu_0} = n\langle\vec{j}_{mol}\rangle + \vec{\nabla}\times(n\langle\vec{m}_{mol}\rangle)$$

$$\vec{\nabla}\times\left[\frac{\langle\vec{\mathcal{B}}\rangle}{\mu_0} - n\langle\vec{m}_{mol}\rangle\right] = n\langle\vec{j}_{mol}\rangle$$

$$\vec{\nabla}\times\underbrace{\left[\frac{\langle\vec{\mathcal{B}}\rangle}{\mu_0} - \vec{M}\right]}_{=\vec{H}} = \vec{j}_f$$

⇒ *Maxwellove jednadžbe:*

	- u vakuumu:	- u mediju:
Gauss, el.:	$\vec{\nabla}\cdot\vec{E} = \frac{\rho_f}{\varepsilon_0}$	$\vec{\nabla}\cdot\vec{D} = \rho_f$
Gauss, mag.:	$\vec{\nabla}\cdot\vec{B} = 0$	$\vec{\nabla}\cdot\vec{B} = 0$
Faraday:	$\vec{\nabla}\times\vec{E} = -\frac{\partial\vec{B}}{\partial t}$	$\vec{\nabla}\times\vec{E} = -\frac{\partial\vec{B}}{\partial t}$
Ampere:	$\vec{\nabla}\times\vec{B} = \mu_0\left(\vec{j}_f + \varepsilon_0\frac{\partial\vec{E}}{\partial t}\right)$	$\vec{\nabla}\times\vec{H} = \vec{j}_f + \frac{\partial\vec{D}}{\partial t}$

$\rho = \rho_f + \Delta\rho$; $\Delta\rho = -\vec{\nabla}\cdot\vec{P}$

$\vec{D} = \varepsilon_0\vec{E} + \vec{P} \equiv \varepsilon_0(1+\chi_e)\vec{E}$

& $\vec{D} = \varepsilon\vec{E}$, $\varepsilon = \varepsilon_0\varepsilon_r$

$\varepsilon_r = 1 + \chi_e$ - permitivnost

$\vec{P} = \varepsilon_0\chi_e\vec{E}$ ← el. susceptibilnost

$\vec{j} = \vec{j}_f + \Delta\vec{j}$; $\Delta\vec{j} = \vec{\nabla}\times\vec{M} + \frac{\partial\vec{P}}{\partial t}$

$\vec{\mathcal{B}} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \equiv \mu_0(1+\chi_m)\vec{H}$

& $\vec{\mathcal{B}} = \mu\vec{H}$, $\mu = \mu_0\mu_r$

$\mu_r = 1 + \chi_m$ - permeabilnost

$\vec{M} = \chi_m\vec{H}$ ← mag. susceptibilnost

napomena:
Električno polje **E** i magnetsko polje (ili "magnetska indukcija") **B** fundamentalna su polja, a dielektrični pomak **D** i magnetizirajuće polje **H** su izvedena da bi se na makroskopskoj razini uveo doprinos medija. Međutim, budući se eksperimentalno može kontrolirati **E** (vanjskim naponom) i **H** (vanjskom strujom), u literaturi se često susreće konvencija odabira para (**E**, **H**) kao fundamentalnih polja.

(1) METALI

Metale ćemo modelirati u okviru tzv. "*modela želea*" ("*jellium model*"): ionska rešetka modelira se kao 3D nepomična homogena pozitivna pozadina (žele) u kojoj se nalazi negativan elektronski plin (sve zajedno električki je neutralno). Za razliku od modela slobodnog elektronskog plina, gdje su elektroni tretirani kao nenabijene čestice, sada uzimamo u obzir njihove dugodosežne kulonske interakcije. Iako globalna neutralnost sustava postoji, lokalno, ako dođe do promjene gustoće elektrona, kulonske interakcije dolaze do izražaja. Kao rezultat očekujemo ono zbog čega je model slobodnih elektrona i davao dobar opis određenih svojstava metala, a to je koreliranost u smislu zasjenjenja kulonske interakcije na velikim udaljenostima, a izraženu elektron-elektron repulziju na malim. Pretpostavimo nadalje translacijski invarijantan sustav tj. da možemo izvršiti Fourierovu transformaciju veličina i iz realnog (**r**,*t*) prostora prijeći u recipročni (**q**,ω) prostor.

- kulonski potencijal elektrona $V(\mathbf{r})$: $V(\vec{r}-\vec{r}') = \frac{-e}{4\pi\varepsilon_0|\vec{r}-\vec{r}'|} = \sum_{\vec{q}} V_{\vec{q}}\, e^{i\vec{q}(\vec{r}-\vec{r}')}$
- Fourierov transformat $V(\mathbf{q})$:

$$\vec{\nabla}\cdot\vec{E} = -\frac{e}{\varepsilon_0}\delta(\vec{r})$$

$$-\nabla^2 V(\vec{r}) = -\frac{e}{\varepsilon_0}\delta(\vec{r}) \quad ; \quad V(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} V_{\vec{q}}\, e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \quad , \quad \delta(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$$

$$-\sum_{\vec{q}} -q^2 V_{\vec{q}}\, e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} = -\frac{e}{\varepsilon_0}\sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$$

$$\sum_{\vec{q}}\left[q^2 V_{\vec{q}} + \frac{e}{\varepsilon_0}\right] e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} = 0 \quad \Rightarrow \quad \underline{V_{\vec{q}} = -\frac{e}{\varepsilon_0 q^2}}$$

Pretpostavimo da se u sustavu promijeni gustoća tj. da se uspostavi ρ_f. Konsekventno dolazi i do induciranja gustoće $\Delta\rho$ zbog potencijala (odnosno potencijalne energije) koju stvori ρ_f, pa je ukupna gustoća naboja $\rho=\rho_f+\Delta\rho$. Nalazimo se u mediju ("jellium") koji se na taj način odziva na izazvanu smetnju, a što ćemo modelirati dielektričnom funkcijom $\varepsilon=\varepsilon_0\varepsilon_r$, gdje je ε_0 = dielektrična permitivnost vakuuma, ε_r = (relativna) dielektrična permitivnost materijala.

1°) $\vec{\nabla}\cdot\vec{D}=\rho_f \Rightarrow \vec{\nabla}\cdot\vec{E}=\frac{\rho_f}{\varepsilon}$ ($\vec{D}=\varepsilon\vec{E}$)

2°) $\vec{\nabla}\cdot(\varepsilon_0\vec{E})=\rho \Rightarrow \vec{\nabla}\cdot\vec{E}=\frac{\rho}{\varepsilon_0}$

$\Rightarrow \frac{\rho_f}{\varepsilon_0\varepsilon_r}=\frac{\rho}{\varepsilon_0}$

$\frac{\rho_f}{\varepsilon_r}=\rho_f+\Delta\rho \Rightarrow \underline{\Delta\rho=\left(\frac{1}{\varepsilon_r}-1\right)\rho_f}$

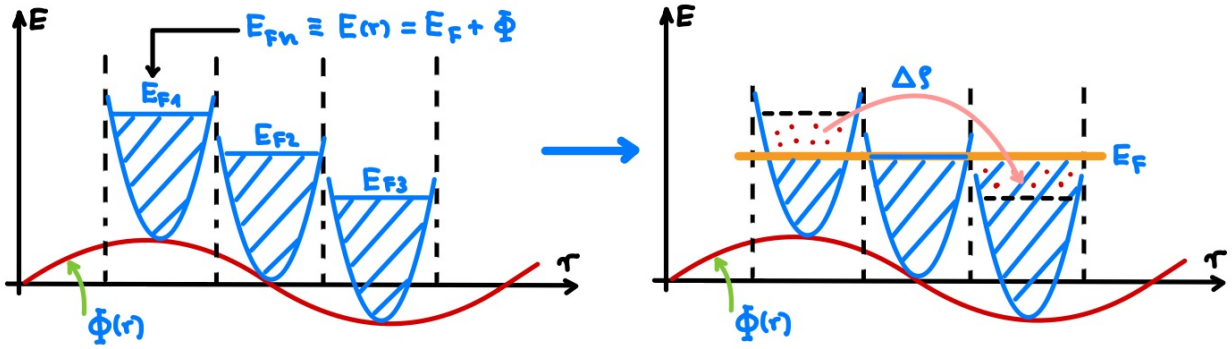
INDUCIRANA GUSTOĆA

- ukupna potencijalna energija: $\underline{\Phi=\frac{\Phi_f}{\varepsilon_r}}$

($\Phi\equiv\rho V$; $\Phi=-eV$ za 1 elektron)

I. Thomas-Fermijeva granica (statička granica)

Pretpostavimo da je smetnja $V(\mathbf{q})$ koja djeluje na elektronski sustav statička ($\omega=0$) i u dugovalnoj granici ($q\ll k_F$). Tada je valna duljina puno veća od konstante rešetke ($\lambda\gg a$) pa možemo smatrati da se elektronski plin lokalno po dijelovima (preko puno WS ćelija) nalazi u približno homogenom potencijalu s lokalnom Fermijevom energijom. Nadalje, budući je smetnja statička (ili barem puno "sporija" od procesa kojim se elektroni redistribuiraju kao odziv na nju, a koji su kakterizirani Fermijevom brzinom), možemo smatrati da se sustav stalno nalazi u TD ravnoteži tj. da se lokalni kemijski potencijal E_{Fn} (Fermijeva energija na $T=0$) izjednači u svim dijelovima sustava - taj proces vodi na redistribuciju gustoće naboja (tj. induciranje gustoće).



Procijenit ćemo induciranu gustoću elektrona zbog redistribucije - vodimo računa da lokalni pozitivni prirast Φ(r) vodi na smanjivanje gustoće elektrona na tom mjestu tj. $\Delta\rho \sim -\Phi$. Nadalje, smetnja je mala u odnosu na Fermijevu energiju, relevantnu gustoću stanja možemo aproksimirati konstantnom na Fermijevoj energiji g_F. Također, mora se voditi računa da je promjena potencijalne energije koju elektroni osjećaju zasjenjena u odnosu na vanjsku smetnju tj. Φ/ε_r.

$$\Delta\rho = (-e)g_F\left(\frac{-\Phi}{\varepsilon_r}\right) \Rightarrow \varepsilon_r = 1 + \frac{k_{TF}^2}{q^2}$$

$\Delta\rho = \left(\frac{1}{\varepsilon_r} - 1\right)\rho_f$; $\frac{-\Phi}{\varepsilon_r} = -\frac{-eV_q}{\varepsilon_r} = \frac{e\rho_f}{\varepsilon_r\varepsilon_0 q^2}$

$\varepsilon_r = 1 + \frac{k_{TF}^2}{q^2}$: THOMAS-FERMI DIELEKTRIČNA FUNKCIJA

$k_{TF} \equiv \sqrt{\frac{e^2 g_F}{\varepsilon_0}}$: THOMAS-FERMI VALNI VEKTOR

Recipročna vrijednost Thomas-Fermijevog valnog vektora k_{TF}^{-1} javlja se u problemu kao nova karakteristična duljina - duljina zasjenjenja kulonske interakcije:

- nezasjenjeni: $V_q = \frac{-e}{\varepsilon_0 q^2} \xrightarrow{F.T.} V(r) = \frac{-e}{4\pi\varepsilon_0 r}$; (divergencija $\frac{1}{q^2}$ $\Leftrightarrow$ dugodosežnost $\frac{1}{r}$)

- zasjenjeni: $V_q^{(TF)} = \frac{V_q}{\varepsilon_r} = \frac{q^2}{q^2 + k_{TF}^2}\frac{-e}{\varepsilon_0 q^2}$

$V_q^{(TF)} = \frac{-e}{\varepsilon_0(q^2 + k_{TF}^2)} \xrightarrow{F.T.} V^{(TF)}(r) = \frac{-e}{4\pi\varepsilon_0 r} e^{-k_{TF} r}$

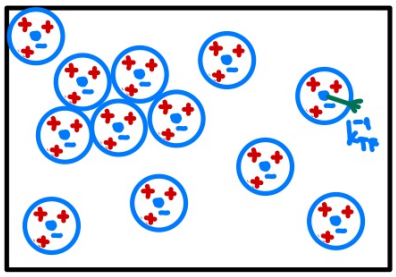
k_{TF} uklanja divergenciju za male $q \to 0$

Yukawin potencijal - na udaljenosti $r > k_{TF}^{-1}$ potencijal je eksponencijalno potisnut.

Izračunajmo odziv "jelliuma" ako u njega ubacimo jedan ekstra elektron:

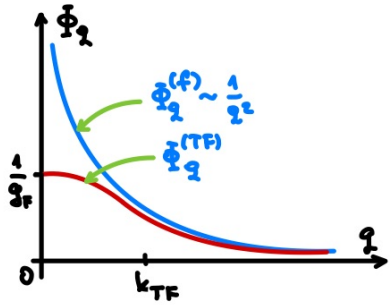
$$\Delta\rho_q = \left(\frac{1}{\varepsilon_r} - 1\right)\rho_f = \left(\frac{q^2}{q^2 + k_{TF}^2} - 1\right)(-e) = +e\,\frac{k_{TF}^2}{q^2 + k_{TF}^2} \Rightarrow \Delta\rho(r) \sim +e\,\frac{e^{-k_{TF} r}}{r}$$

Na ubačeni naboj $-e$ sustav se odazvao induciranjem $+e$ naboja lokaliziranog uglavnom oko ubačene smetnje, unutar kugle radijusa k_{TF}^{-1}. Potencijal smetnje time je zasjenjen na udaljenostima većim od k_{TF}^{-1}. Na taj način svaki elektron u "jelliumu" možemo promatrati kao smetnju na koju se sustav odziva. Kao rezultat dobivamo očekivanu koreliranost: elektroni na udaljenostima većim od k_{TF}^{-1} se ne "vide" i ponašaju se praktički kao slobodne čestice bez naboja. Na udaljenostima manjim od k_{TF}^{-1}, što je približno radijus WS ćelije u kristalu, oni se kulonski odbijaju.



Potencijalna energija elektrona u "jelliumu":

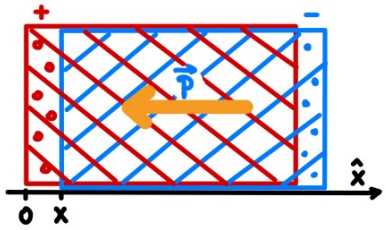
$$\Phi_q = -eV_q^{(TF)} = \frac{e^2}{\varepsilon_0(q^2 + k_{TF}^2)} \xrightarrow{q \to 0} \Phi_{q=0} = \frac{1}{g_F} = \text{const.}$$



Problematična divergencija u $q \to 0$ granici, vezana uz dugodosežnost kulonske intrakcije, je "odrezana" u T-F aproksimaciji. Ovo je vrlo važan rezultat dugovalne statičke granice "jellium" modela, temelj za modeliranje fizike metala predstavljene u okviru ovog kursa, temelj za uvođenje koncepta tzv. Fermijeve tekućine i drugih važnih modela.

II. Granica elektronske plazme (dinamička granica)

Zamislimo da sve elektrone u "jelliumu" kolektivno pomaknemo u istom smjeru za iznos x u odnosu na pozitivnu pozadinu. Time smo formirali makroskopski dipol **P** iznosa *enx*, *n* je koncentracija elektrona. Zatim pustimo električnoj povratnoj sili da elektronski podsustav vrati prema položaju ravnoteže. Nastaje kolektivno koherentno titranje cijelog kondenzata elektronskog plina, poput titranja plazme. Kvanti ovakvog titranja nazivaju se *plazmoni* i spadaju u elementarna pobuđenja u metalima. Važno je primijetiti da u ovom razmatranju nema slobodnog naboja tj. $\rho_f=0$.



$$\vec{P} = -enx\hat{x} \quad (\vec{P} \parallel \vec{x} \parallel \vec{q})$$

$$\vec{D} = \varepsilon_0\varepsilon_r\vec{E}$$

$$\left.\begin{array}{l} 1^\circ)\ \rho_f = 0 \Rightarrow \vec{\nabla}\cdot\vec{D} = 0 \Rightarrow \vec{D} = 0 \Rightarrow \varepsilon_r(\omega)\vec{E} = 0 \\ 2^\circ)\ \vec{D} = \varepsilon_0\vec{E} + \vec{P} = 0 \Rightarrow \vec{E} = -\frac{\vec{P}}{\varepsilon_0} \neq 0 \end{array}\right\} \Leftrightarrow \varepsilon_r(\omega)\Big|_{\omega=\omega_p} = 0$$

Maxwellove jednadžbe, tj. polja koja iz njih proizlaze, zadovoljene su ako dielektrična funkcija iščezava (bar) na nekoj frekvenciji $\omega=\omega_p$. Odredit ćemo ju iz jednadžbi gibanja za elektron u prikazanim uvjetima:

$$m\ddot{\vec{x}} = -e\vec{E}$$

$$\ddot{\vec{x}} = -\frac{e}{m}\frac{-\vec{P}}{\varepsilon_0}$$

$$\ddot{x}\hat{x} = \frac{e}{m\varepsilon_0}\cdot(-enx\hat{x}) \Rightarrow \ddot{x} + \underbrace{\frac{e^2n}{\varepsilon_0 m}}_{=\omega_p^2}x = 0 \;;\quad \omega_p = \sqrt{\frac{e^2n}{\varepsilon_0 m}}$$

FREKVENCIJA ELEKTRONSKE PLAZME

Gibanje elektrona opisano je jednadžbom harmoničkog oscilatora koji titra svojstvenom frekvencijom ω_p. To je frekvencija titranja elektronske plazme kao kolektivnog, koherentnog gibanja cijelog elektronskog kondenzata. Tipični red veličine frekvencije plazme je $\omega_p \sim 10^{16}$Hz (vidljivo i UV područje).

	Li	Na	K	Rb
$\omega_p\,[10^{16}\,\mathrm{Hz}]$	1.22	0.89	0.59	0.55

Ostaje izračunati dielektričnu funkciju elektronske plazme. Poći ćemo od Maxwellovih jednadžbi za nemagnetski metal ($\mu_r=1$) pod utjecajem ravnog EM vala. Također, pretpostavimo da EM val ne vrši polarizaciju kristalne rešetke (pomak iona) tj. da je odgovarajuća dielektrična konstanta $\varepsilon_r^R=1$.

$$\vec{\nabla}\cdot\vec{D}=0$$
$$\vec{\nabla}\cdot\vec{B}=0$$
$$\vec{\nabla}\times\vec{E}=-\frac{\partial\vec{B}}{\partial t}\quad\Big|\,\vec{\nabla}\times \quad\Longrightarrow\quad -\nabla^2\vec{E}+\vec{\nabla}\underbrace{(\vec{\nabla}\cdot\vec{E})}_{0}=-\frac{\partial}{\partial t}(\vec{\nabla}\times\vec{B})\qquad (*)$$
$$\underbrace{\frac{1}{\mu_0\mu_r}}_{=1}\vec{\nabla}\times\vec{B}=\vec{j}_f+\underbrace{\varepsilon_r^{(R)}}_{=1}\varepsilon_0\frac{\partial\vec{E}}{\partial t}\qquad (\vec{j}_f=\sigma\vec{E})$$

$$(*):\quad -\nabla^2\vec{E}=-\mu_0\sigma\frac{\partial\vec{E}}{\partial t}-\mu_0\varepsilon_0\frac{\partial^2\vec{E}}{\partial t^2}$$

- upadni EM val: $\vec{E}(\vec{r},t)=\vec{E}_0 e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}-i\omega t}\Rightarrow \nabla^2\vec{E}=-k^2\vec{E}\,,\ \frac{\partial^2\vec{E}}{\partial t^2}=-\omega^2\vec{E}$

Uvrštavanjem u gornju jednadžbu nalazimo:

$$k^2\vec{E}=\left[i\omega\sigma\mu_0+\mu_0\varepsilon_0\omega^2\right]\vec{E}\quad\Longrightarrow\quad k^2=\left[1+\frac{i\sigma}{\varepsilon_0\omega}\right]\frac{\omega^2}{c^2}\quad\rightarrow\quad \omega=\frac{c}{\sqrt{\varepsilon_r(\omega)}}k$$

$\eta^2=\varepsilon_r(\omega)$ — DISPERZIJA EM VALA

BRZINA EM VALA (VAKUUM): $c\equiv\frac{1}{\sqrt{\mu_0\varepsilon_0}}$

BRZINA EM VALA (MEDIJ): $v=\frac{c}{\eta}$, $\eta\equiv\sqrt{\mu_r\varepsilon_r}$: INDEKS LOMA

Našli smo dielektričnu funkciju: $\varepsilon_r(\omega)=1+\frac{i\sigma}{\varepsilon_0\omega}$

U vidljivom i UV području u kojem je karakteristična frekvencija $\omega_p\sim10^{16}$Hz je $\omega\tau\gg1$ pa možemo koristiti približni izraz za vodljivost:

$$\sigma(\omega)\approx\frac{\sigma_0}{(\omega\tau)^2}+i\frac{\sigma_0}{\omega\tau}\,,\quad \sigma_0=\frac{e^2n\tau}{m}$$

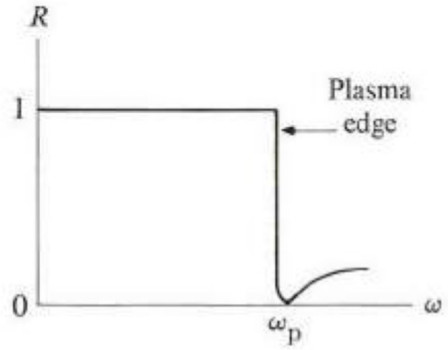
$$\Rightarrow\quad \varepsilon_r(\omega)=1-\underbrace{\frac{e^2n}{m\varepsilon_0\omega^2}}_{\frac{\omega_p^2}{\omega^2}}+i\cancel{\frac{e^2n}{m\varepsilon_0\omega^3\tau}}$$

$\in\mathbb{I}\Rightarrow$ gušenje plazmona (zanemarujemo)

$\varepsilon_r(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$: DIELEKTRIČNA FUNKCIJA ELEKTRONSKE PLAZME

Vidimo da se u izračunu pojavila upravo karakteristična frekvencija ω_p i da upravo za $\omega=\omega_p$ dielektrična funkcija $\varepsilon_r(\omega_p)=0$ - time su zadovoljene Maxwellove jednadžbe koje dozvoljavaju rješenje u kojem za $\rho_f=0$ imamo konačno električno polje i polarizaciju.
Dielektrična funkcija direktno određuje *indeks loma* EM vala (svjetlosti) u mediju $\eta(\omega)=\sqrt{\varepsilon_r(\omega)}$, ovisan o frekvenciji EM vala:

- za $\omega<\omega_p$: $\varepsilon_r(\omega)<0$, $\eta(\omega) \in \mathbf{I} \Rightarrow$ gušenje EM vala u mediju (refleksija)
- za $\omega>\omega_p$: $\varepsilon_r(\omega)>0$, $\eta(\omega) \in \mathbf{R} \Rightarrow$ propagacija EM vala u mediju (transparencija)



Koeficijent refleksije (R) je praktički 1 sve do *granice plazme* ω_p kad počinje apsorbiranje EM vala na plazmonima.

Razmotrimo limes:

$$\lim_{\substack{\omega\to\omega_p \\ \rho_f\to 0}} \Delta\rho(\omega) = \lim_{\substack{\omega\to\omega_p \\ \rho_f\to 0}} \left(\frac{1}{\varepsilon_r(\omega)} - 1\right)\rho_f = \lim_{\substack{\omega\to\omega_p \\ \rho_f\to 0}} \frac{1-\varepsilon_r(\omega)}{\varepsilon_r(\omega)}\rho_f = \lim_{\substack{\omega\to\omega_p \\ \rho_f\to 0}} \frac{\rho_f}{\varepsilon_r(\omega)} \sim_{\text{"}} \lim \frac{0}{0}\text{"} \neq 0$$

Za infinitezimalno malu pobudu $\rho_f \to 0$ dobivamo konačan odziv $\Delta\rho\neq 0$ - to je indikacija da se na toj frekvenciji nalazi *svojstveni mod sustava* (poput npr. matematičkog njihala bez trenja - vlastitom frekvencijom titra bez tjeranja). Plazmoni su svojstveni modovi kolektivnog titranja kompletnog kondenzata elektrona u "jelliumu" (poput npr. fonona za kristalnu rešetku).

III. Općenito o odzivu sustava interagirajućih čestica - RPA

U I i II razmotrili smo statičku i dinamičku granicu odziva elektrona u "jelliumu" na EM smetnju. Ovo se razmatranje može poopćiti, a navest ćemo samo rezultate koji se mogu naći u okviru računa smetnje, ili nekom drugom metodom fizike mnoštva čestica. Pođimo od sustava bez e-e interakcije gdje elektroni popunjavaju Fermijevu kuglu na T=0. EM interakcija (foton) pobudi elektron iz Fermijevog mora u više stanje, a na njegovom mjestu ostane šupljina. Taj par nakon nekog vremena se anihilira (rekombinira) u foton. Ovaj osnovni proces e-h pobuđenja smetnjom $\Phi(\mathbf{q}, \omega)$ valnog vektora $\mathbf{q}$ i frekvencije ω predstavlja temeljni odziv *neinteragirajućeg sustava*.

Pripadajuća susceptibilnost dana je *Lindhardovom funkcijom*:

$$\chi_0(\vec{q},\omega) = e \sum_{\vec{k},s} \frac{f(E(\vec{k})) - f(E(\vec{k}+\vec{q}))}{\hbar\omega + E(\vec{k}) - E(\vec{k}+\vec{q}) + i\gamma} \quad , \gamma \to 0$$

gdje je $E(\mathbf{k})$ slobodnoelektronska energija, a čiji izračun nije jednostavan problem, pogotovo na konačnoj temperaturi koja ulazi u račun kroz Fermijeve funkcije u brojniku.

Formulirajmo sada susceptibilnost sustava s e-e interakcijom V koja vanjskoj gustoći naboja ρ_f daje potencijalnu energiju $\Phi_f = V\rho_f$, pri čemu je sve ovisno o ($\mathbf{q}$, ω). Ranije smo pokazali:

$$\Delta\rho = \left(\frac{1}{\varepsilon_r} - 1\right)\rho_f \longrightarrow \frac{1}{\varepsilon_r} = 1 + \frac{\Delta\rho}{\rho_f} \overset{\Phi_f = V\rho_f}{=} 1 + \frac{\Delta\rho}{\frac{\Phi_f}{V}}$$

Odzivna funkcija (susceptibilnost) koja veže fizikalno mjerljivu vanjsku pobudu Φ_f s induciranim odzivom $\Delta\rho$ nazovimo χ, tj. $\Delta\rho = \chi\Phi_f$. Tada gornji izraz za dielektričnu funkciju možemo pisati u obliku:

$$\frac{1}{\varepsilon_r} = 1 + V\chi$$

Nadalje, formuliramo pomoćnu susceptibilnost χ_{scr}, tzv. "zasjenjenu" koja predstavlja odziv na unutrašnje ukupno polje Φ_{scr} koje je nemoguće mjeriti.

To je konstruirana veličina koja će nam pomoći izračunati traženi odziv s e-e interakcijom uvođenjem određenih aproksimacija. Definirajmo:

$$\chi_{scr} \equiv \frac{\Delta\rho}{\phi_{scr}} = \frac{\Delta\rho}{\frac{\phi_t}{\varepsilon_r}} = \varepsilon_r \chi \Rightarrow \chi = \frac{\chi_{scr}}{\varepsilon_r}$$

te uvrstimo u gornji izraz:

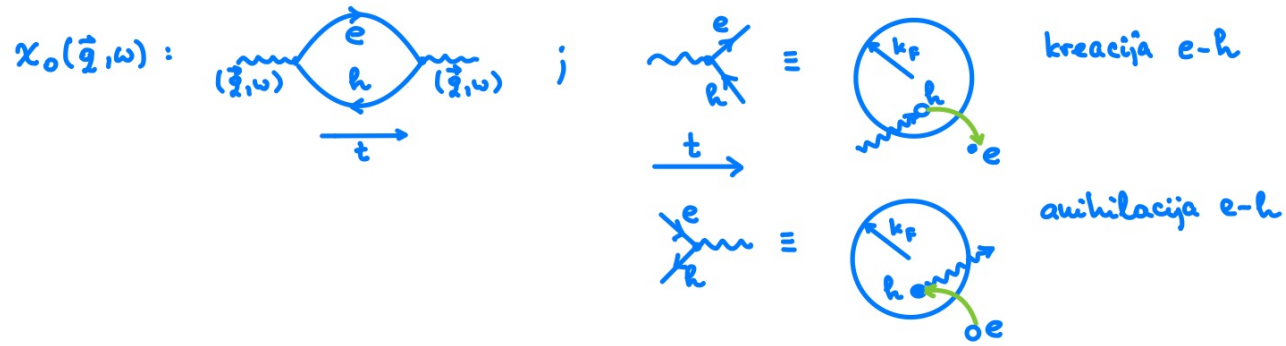
$$\frac{1}{\varepsilon_r} = 1 + V\frac{\chi_{scr}}{\varepsilon_r} \Rightarrow \varepsilon_r = 1 - V\chi_{scr}$$

U ovom koraku uvodimo aproksimaciju slučajnih faza ("random phase approximation" - RPA) koja konstruiranu zasjenjenu susceptibilnost u gornjim izrazima aproksimira susceptibilnošću neinteragirajućeg sustava χ_0:

$$\text{RPA}: \quad \chi_{scr} \approx \chi_0 \Rightarrow \boxed{\begin{aligned} \varepsilon_r &= 1 - V\chi_0 \\ \chi &= \frac{\chi_0}{1 - V\chi_0} \end{aligned}}$$

Dobili smo (aproksimativne) izraze za sustav s e-e interakcijom izražene preko susceptibilnosti za neinteragirajući sustav. Odmah upada u oči modifikacija neinteragirajućeg odziva uvođenjem interakcija: neinteragirajuća susceptibilnost podijeljena je tzv. *Stonerovim faktorom* $1\text{-}V\chi_0$, koji je u principu manji od 1. To dovodi do pojačanja interagirajućeg odziva u odnosu na neinteragirajući. Susceptibilnost je mjera fluktuacija u sustavu, te ako $1\text{-}V\chi_0 \rightarrow 0$, divergencija susceptibilnosti χ indicira nestabilnost postojećeg osnovnog stanja sustava i tendenciju interakcija da uspostave novo osnovno stanje drugačije simetrije - *FAZNI PRIJELAZ*. Budući da i interakcije i susceptibilnost ovise o ($\mathbf{q}$, ω), možemo naslutiti da u ω=0 (statička granica) može doći do faznog prijelaza favoriziranog onim valnim vektorom za koji je Stonerov faktor najdivergentniji. To se doista događa u sustavima anomalne dimenzije (jake anizotropije pa se mogu tretirati kao kvazi-jednodimenzionalni ili kvazi-dvodimenzionalni) i opaža kao *val gustoće naboja* ili *val gustoće spina*, ili za polupopunjenu 2D kubičnu rešetku što tipično rezultira antiferomagnetizmom.

napomena:
U "jellium" modelu χ_0 odgovara procesu pobuđenja e-h para fotonom i njihovoj anihilaciji u foton. U kvantnoj teoriji polja to se može predstaviti Feynmannovim dijagramom:



Razvoj faktora zasjenjenja interakcije $\frac{1}{\varepsilon_r} = \frac{1}{1-V\chi_0} = 1 + V\chi_0 + (V\chi_0)^2 + \cdots$

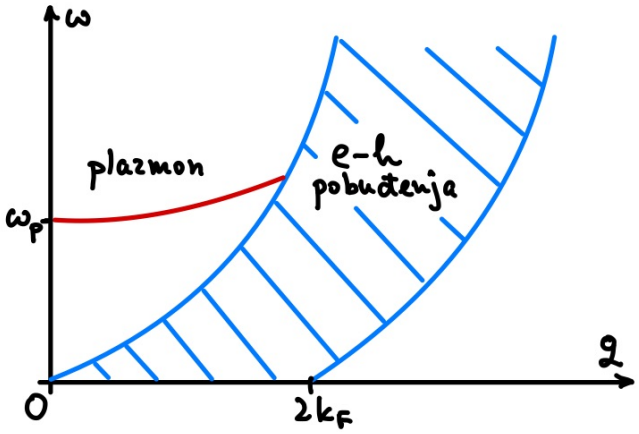
ekvivalentan je lancu dijagrama



što je proces zasjenjenja kulonske interakcije validan u sustavima s velikom gustoćom elektrona (kreacija-anihilacija je najvjerojatnija da se dogodi prije nego drugi mogući procesi).

Lindhardova dielektrična funkcija:

$$\varepsilon_r(\vec{q},\omega) = 1 - \frac{e^2}{\varepsilon_0 q^2} \sum_{\vec{k}\,s} \frac{f(E(\vec{k})) - f(E(\vec{k}+\vec{q}))}{\hbar\omega + E(\vec{k}) - E(\vec{k}+\vec{q}) + i\gamma}$$



Na grafu je prikazana domena faktora zasjenjenja interakcije $1/\varepsilon_r(\mathbf{q}, \omega)$ s istaknutim područjem mogućih e-h pobuđenja (dozvoljeno zakonom sačuvanja energije za $E(\mathbf{k})=\hbar^2k^2/2m$) i izoliranom plazmonskom granom (disperzijom).

Iz Lindhardovog izraza mogu se izvesti Thomas-Fermijeva granica i granica plazme koje smo ranije pokazali. I jedna i druga su u dugovalnom limesu pa koristimo razvoj Fermijeve funkcije po malom $q \ll$:

$$f_k - f_{k+q} \approx \cancel{f_k} - \cancel{f_k} - \vec{q}\cdot\frac{\partial f}{\partial \vec{k}}$$

te $$E_k - E_{k+q} = \cancel{\frac{\hbar^2 k^2}{2m}} - \cancel{\frac{\hbar^2 k^2}{2m}} - \frac{\hbar^2}{m}\vec{k}\cdot\vec{q} - \cancel{\frac{\hbar^2 q^2}{2m}}$$

- Thomas-Fermi ($\omega=0$):

$$\varepsilon_r(q) = 1 - \frac{e^2}{\varepsilon_0 q^2}\sum_{\vec{k},s}\frac{f_k - f_{k+\vec{q}}}{E_k - E_{k+\vec{q}}}$$

$$= 1 - \frac{e^2}{\varepsilon_0 q^2}\sum_{\vec{k},s}\frac{-\vec{q}\cdot\frac{\partial f_k}{\partial \vec{k}}}{-\frac{\hbar^2}{m}\vec{k}\cdot\vec{q}}$$

$$= 1 - \frac{e^2}{\varepsilon_0 q^2}\sum_{\vec{k},s}\frac{\vec{q}\cdot\frac{\partial E_k}{\partial \vec{k}}\frac{\partial f}{\partial E_k}}{\frac{\hbar^2}{m}\vec{k}\cdot\vec{q}} \;;\; \frac{\partial E_k}{\partial \vec{k}} = \frac{\hbar^2}{m}\vec{k} \;,\; \frac{\partial f}{\partial E_k} = -\frac{\partial f}{\partial \mu} \quad \left(f_k = \frac{1}{e^{\beta(E_k-\mu)}+1}\right)$$

$$= 1 + \frac{e^2}{\varepsilon_0 q^2}\frac{\partial}{\partial \mu}\underbrace{\sum_{\vec{k},s} f_k}_{=n} \;;\; \frac{\partial n}{\partial \mu} \approx g_F$$

$$= 1 + \frac{e^2 g_F}{\varepsilon_0 q^2} \equiv 1 + \frac{k_{TF}^2}{q^2} \checkmark$$

- granica plazme:

$$\varepsilon_r(\omega) = 1 - \frac{e^2}{\varepsilon_0 q^2}\sum_{\vec{k},s}\frac{f_k - f_{k+\vec{q}}}{\hbar\omega + E_k - E_{k+\vec{q}}}$$

$$= 1 + \frac{e^2}{\varepsilon_0 q^2 \hbar\omega}\sum_{\vec{k},s}\frac{\vec{q}\cdot\frac{\partial f_k}{\partial \vec{k}}}{1 - \frac{\hbar^2}{m\hbar\omega}\vec{k}\cdot\vec{q}}$$

$$\approx 1 + \frac{e^2}{\varepsilon_0 q^2 \hbar\omega}\sum_{\vec{k},s}\vec{q}\cdot\frac{\partial f_k}{\partial \vec{k}}\left(1 + \frac{\hbar}{m\omega}\vec{k}\cdot\vec{q}\right)$$

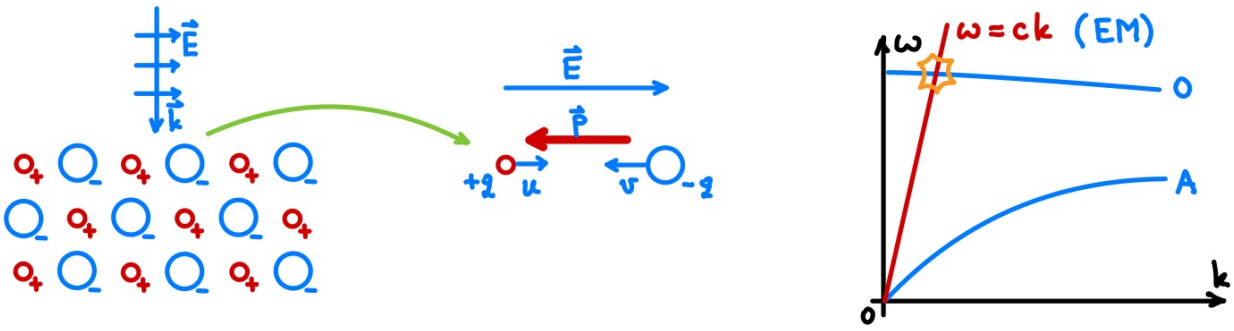
$$\approx 1 + \frac{e^2}{\varepsilon_0 q^2 \hbar\omega}\sum_{\vec{k},s}\vec{q}\cdot\frac{\partial f_k}{\partial \vec{k}}\frac{\hbar}{m\omega}\vec{k}\cdot\vec{q} \quad ;\text{ parcijalno sumirati}$$

$$= 1 - \frac{e^2}{\varepsilon_0 \cancel{q^2} m\omega^2}\cancel{q^2}\underbrace{\sum_{\vec{k},s} f_k}_{=n}$$

$$= 1 - \frac{e^2 n}{\varepsilon_0 m\omega^2} \equiv 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \checkmark$$

(2) IONSKI KRISTALI*

EM val (električno polje **E**) veže se na dipolni moment jedinične ćelije ionskog kristala **p** (uzrokuje pomake pozitivnih (+q) i negativnih (-q) iona *u* i *v* te tako inducira dipol $p=q(u-v)$) - gledamo vibracijski odziv kristalne rešetke na vanjsku pobudu, odnosno vezanje EM vala na fononske modove.



Budući je brzina svjetlosti *c* puno veća od brzine zvuka v_s, do vezanja EM vala (EM) dolazi samo na optičke fonone (O) čija rezonantna frekvencija $\omega_0 \sim 10^{13} \div 10^{14}$Hz ukazuje da će se EM val koji interagira s rešetkom nalaziti u IR području spektra. Valna duljina EM vala koja odgovara tim frekvencijama je $\lambda \sim 10^5 \div 10^6$Å odnosno oko $10^5 a$, dakle puno veća od elementarne ćelije *a*. Zbog toga možemo smatrati da se velik broj elementarnih ćelija nalazi izložen praktički homogenom električnom polju tj. da se nalazimo u dugovalnom limesu $k \to 0$. Zbog toga u jednadžbama gibanja za ćeliju s dva atoma u bazi (to su +q i -q ion) možemo ukloniti indekse ćelije tj. smatrati kao da se sve ćelije ponašaju identično s obzirom na koordinatu, $(u(t),v(t))_n \to (u,v)\exp[-i\omega t]$, a EM val tretiramo kao homogeno vremenski promjenjivo polje $\mathbf{E}=\mathbf{E}_0\exp[-i\omega t]$. Naravno, u jednadžbe gibanja treba dodati član koji opisuje vezanje naboja iona na električno polje vala, $\pm q\mathbf{E}$, međutim umjesto na vanjsko polje **E**, naboj ćelije veže se na *lokalno polje* **E*** koje ćelija u volumenu kristala osjeća, a koje je rezultat polarizacijskih procesa u kristalu trigeriranih vanjskim poljem. Pomaci su paralelni s poljem pa možemo prijeći na skalarnu notaciju.

$$-\omega^2 M_1 u = 2\beta(v-u) + qE^*$$
$$-\omega^2 M_2 v = 2\beta(u-v) - qE^*$$

Iz jednadžbi gibanja jednostavno je odrediti *u-v*:

$$u - v = \frac{1}{M_r}\frac{q}{\omega_0^2 - \omega^2}E^* \quad , \quad \omega_0^2 \equiv \frac{2\beta}{M_r} \quad , \quad \frac{1}{M_r} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}$$

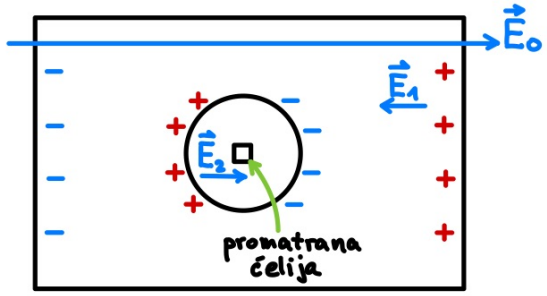
koje pak određuju dipolni moment elementarne ćelije $p=q(u-v)$ te ukupnu (gustoću) polarizaciju uzorka $\mathbf{P}=n\mathbf{p}$ (n - koncentracija dipola):

$$\vec{P} = \frac{1}{M_r}\frac{n q^2}{\omega_0^2 - \omega^2}\vec{E}^*$$

Već ranije (u II. poglavlju) uveli smo funkciju *polarizabilnosti* α kao odzivnu funkciju koja daje vezu induciranog dipola na primijenjeno polje. U ovom slučaju α(ω) je frekventno ovisna polarizabilnost elementarne ćelije koja veže polarizaciju i lokalno električno polje: $\mathbf{P}=n\alpha\mathbf{E}^*$, gdje je:

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{M_r}\frac{q^2}{\omega_0^2 - \omega^2}$$

Razmotrimo što je to lokalno (Lorentzovo) polje $\mathbf{E}^*$ koje djeluje na elementarnu ćeliju. Na kristal djeluje vakuumsko vanjsko polje $\mathbf{E}_0$ i uzrokuje polarizaciju kristala određujući dielektrični pomak $\mathbf{D}=\varepsilon_0\mathbf{E}_0$, koji s druge strane definira iznos makroskopskog Maxwellovog polja $\mathbf{E}$ budući je $\mathbf{D}=\varepsilon_0\mathbf{E}+\mathbf{P}$. Polje koje se dodatno osjeća zbog polarizacije uzorka je $\mathbf{E}_1=-\mathbf{P}/\varepsilon_0$. Međutim, kristal nije kontinuirani medij, njegova diskretna struktura dozvoljava da se šupljina u kojoj se nalazi promatrana ćelija također polarizira utjecajem polja u kristalu. Tu šupljinu aproksimirat ćemo kuglom, što predstavlja dobru aproksimaciju u kubičnim kristalima (kocka upisana u kuglu). Iz elektrodinamike je poznato da električno polje u volumenu dielektrične kugle polarizirane polarizacijom $\mathbf{P}$ iznosi $\mathbf{E}_2= \mathbf{P}/3\varepsilon_0$. Lokalno polje suma je navedenih doprinosa: $\mathbf{E}^*=\mathbf{E}_0+\mathbf{E}_1+\mathbf{E}_2$.



$$\vec{D} = \varepsilon_0\vec{E} + \vec{P} \equiv \varepsilon_0\vec{E}_0 \Rightarrow \vec{E}_0 = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{\varepsilon_0}$$

$$\vec{E}_1 = -\frac{\vec{P}}{\varepsilon_0}$$

$$\vec{E}_2 = \frac{1}{3}\frac{\vec{P}}{\varepsilon_0}$$

$$\vec{E}^* = \vec{E}_0 + \vec{E}_1 + \vec{E}_2 = \vec{E} + \frac{1}{3}\frac{\vec{P}}{\varepsilon_0}$$

Sada odziv možemo reformulirati s odziva na (nemjerljivo) lokalno polje **E*** na odziv na makroskopsko polje **E** (iz Maxwellovih jednadžbi):

$$\vec{P} = n\alpha \vec{E}^* = n\alpha\left(\vec{E} + \frac{1}{3}\frac{\vec{P}}{\varepsilon_0}\right)$$

$$\Rightarrow \vec{P} = \frac{n\alpha}{1 - \frac{n\alpha}{3\varepsilon_0}}\vec{E}$$

Vidimo da "gola polarizabilnost" $n\alpha$ biva "pojačana" nazivnikom <1 koji dolazi od utjecaja lokalnog polja poput povratne sprege (polarizacija "hrani" samu sebe). Za dovoljno veliku polarizabilnost ćelije $n\alpha$ nazivnik teži u 0 i omogućava sustavu postići spontanu konačnu polarizaciju za infinitezimalno malu pobudu - *FEROELEKTRIČNOST*.

Nadalje, možemo odrediti dielektričnu funkciju:

$$\vec{D} = \varepsilon_0\vec{E} + \vec{P} \Rightarrow \vec{P} = \varepsilon_0(\varepsilon_r - 1)\vec{E}$$

$$\vec{D} = \varepsilon_0\varepsilon_r\vec{E}$$

te izjednačavanjem dva gornja izraza za **P** nalazimo:

$$\frac{\varepsilon_r(\omega) - 1}{\varepsilon_r(\omega) + 2} = \frac{n\alpha(\omega)}{3\varepsilon_0}$$

$$\varepsilon_r(\omega) = \frac{1 + \frac{2}{3}\frac{n\alpha}{\varepsilon_0}}{1 - \frac{1}{3}\frac{n\alpha}{\varepsilon_0}}$$

Clausius - Mossotti relacija

* primijetimo da za mali $n\alpha$ izraz možemo razviti u Taylorov red pa u prvom neiščezavajućem članu dobivamo izraz bez Lorentzove lokalne korekcije:

$$\varepsilon_r(\omega) \approx 1 + \frac{n\alpha}{\varepsilon_0}$$

Možemo, također, reformulirati i samu funkciju polarizabilnosti $\alpha(\omega)$, uvođenjem nove, renormalizirane rezonantne frekvencije ω_T umjesto ω_0 zbog vezanja na dipolni moment, nametanjem zahtjeva da polarizaciju pišemo u obliku $\mathbf{P}=n\alpha'(\omega)\mathbf{E}$, s rezonantnom frekvencijom ω_T, a da je jednaka gore izvedenom izrazu s rezonantnom frekvencijom ω_0. U ovom trenutku ne definiramo posebno značenje nove, renormalizirane rezonantne frekvencije ω_T, to ćemo učiniti nešto kasnije.

$$\alpha'(\omega) = \frac{\alpha(\omega)}{1 - \frac{n}{3\varepsilon_0}\alpha(\omega)} \quad ; \quad \left.\begin{aligned} \alpha'(\omega) &\equiv \frac{q^2}{M_r}\frac{1}{\omega_T^2 - \omega^2} \\ \alpha(\omega) &= \frac{q^2}{M_r}\frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} \end{aligned}\right\} \Rightarrow \underline{\omega_T^2 = \omega_0^2 - \frac{nq^2}{3\varepsilon_0 M_r}}$$

$$\Rightarrow \quad \underbrace{\varepsilon_r(\omega) = 1 + \underbrace{\frac{nq^2}{\varepsilon_0 M_r}}_{\equiv \Omega_p^2}\frac{1}{\omega_T^2 - \omega^2}}$$

$\equiv \Omega_p^2$ – FREKVENCIJA IONSKE PLAZME
$\Omega_p \sim 10^{13}$ Hz : IR dio spektra

Razmotrimo moguće načine vezanja EM vala na ionsku rešetku:

EM val: $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)}$

$\rho_f = 0$: $\vec{\nabla}\cdot\vec{D} = 0 \Rightarrow \varepsilon_r(\omega)\vec{\nabla}\cdot\vec{E} = 0 \Rightarrow \underline{\varepsilon_r(\omega)\vec{k}\cdot\vec{E} = 0}$:

(1°) $\forall\omega$, $\varepsilon_r(\omega) \neq 0$; $\vec{k} \perp \vec{E}, \vec{P}, \vec{D} \Rightarrow$ T : transverzalni mod

(2°) $\exists\,\omega = \omega_L$, $\varepsilon_r(\omega_L) = 0$; $\vec{k} \parallel \vec{E}, \vec{P}, \vec{D} \Rightarrow$ L : longitudinalni mod

Dok u vakuumu Maxwellove jednadžbe dozvoljavaju propagaciju samo *transverzalnog* EM vala, vidimo da u ionskom kristalu vezanjem na titranje rešetke postoji mogućnost propagiranja ne samo transverzalnog vala već i *longitudinalnog* EM vala. To se događa na izoliranoj frekvenciji ω_L na kojoj dielektrična funkcija ima nultočku. Na ostalim (dozvoljenim) frekvencijama propagira se transverzalni EM mod s rezonantnom frekvencijom ω_T.

Promotrimo sada karakteristične granice dielektrične funkcije $\varepsilon_r(\omega)$:

- statička ($\omega \ll \omega_T$ - pobuđenja EM valom puno niže frekvencije od ω_T; $\omega \to 0$)

$$\varepsilon_r \to \varepsilon^{(0)} \equiv 1 + \frac{nq^2}{\varepsilon_0 M_r \omega_T^2}$$

- visokofrekventna ($\omega \gg \omega_T$ - pobuđenja EM valom puno više frekvencije od ω_T koji vrši eksitacije preko procijepa i propagira brzinom $v \approx c$; $\omega \to \infty$)

$$\varepsilon_r \to \varepsilon^{(\infty)} \equiv 1$$

Uvođenjem gore određenih karakterističnih vrijednosti dielektrične funkcije, možemo zapisati izraz za $\varepsilon_r(\omega)$:

$$\varepsilon_r(\omega) = \varepsilon^{(\infty)} + \frac{\varepsilon^{(0)} - \varepsilon^{(\infty)}}{1 - \frac{\omega^2}{\omega_T^2}} \quad ; \quad \varepsilon^{(0)}, \varepsilon^{(\infty)}, \omega_T, \omega_L \text{ - karakteristike materijala}$$

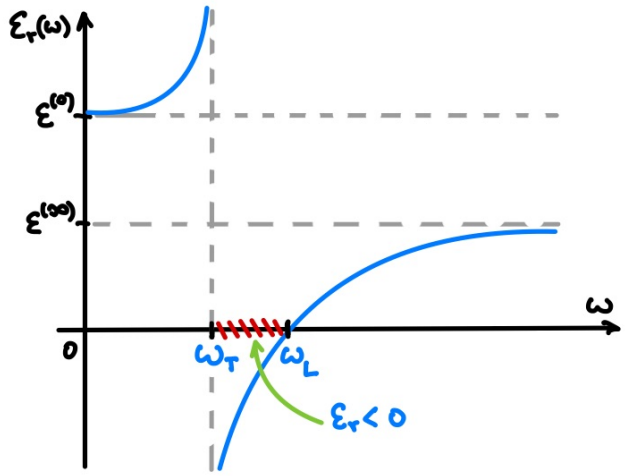
(veza)

- za $\omega = \omega_L \Rightarrow \varepsilon_r(\omega_L) = 0$:

$$0 = \varepsilon^{(\infty)} + \frac{\varepsilon^{(0)} - \varepsilon^{(\infty)}}{1 - \frac{\omega_L^2}{\omega_T^2}} \Rightarrow \boxed{\frac{\omega_L^2}{\omega_T^2} = \frac{\varepsilon^{(0)}}{\varepsilon^{(\infty)}}}$$

LYDDANE-SACHS-TELLER relacija (LST)

Dvije karakteristične frekvencije i dvije karakteristične granice dielektrične funkcije koje karakteriziraju materijal nisu nezavisne - vezane su *LST relacijom*.



	$\varepsilon^{(0)}$	$\varepsilon^{(\infty)}$	$\omega_T [10^{13}/s]$	$\omega_L [10^{13}/s]$
NaCl	5.62	2.25	3.08	5.0
LiF	8.9	1.9	5.8	12.0
KI	4.94	2.69	1.91	2.64
AgBr	13.1	4.62	1.51	2.5

Pokazali smo ranije da je indeks loma svjetlosti $\eta = \sqrt{\varepsilon_r}$. U intervalu između ω_T i ω_L je $\varepsilon_r < 0$. To znači da je indeks loma imaginaran tj. da u tom intervalu frekvencija kristal ne može propagirati EM val. Dolazi do njegove *totalne refleksije*.

Disperzijska relacija EM valova vezanih na fononske modove rešetke:

$$\omega = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon_r(\omega)}} k \quad \Big|^2$$

$$\omega^2 \left(\varepsilon^{(\infty)} + \frac{\varepsilon^{(0)} - \varepsilon^{(\infty)}}{1 - \frac{\omega^2}{\omega_T^2}} \right) = c^2 k^2 \Rightarrow \varepsilon^{(\infty)} \omega^4 - (\omega_T^2 \varepsilon^{(0)} + c^2 k^2) \omega^2 + \omega_T^2 c^2 k^2 = 0$$

Bikvadratna jednadžba daje dvije grane rješenja za $\omega(k)$:

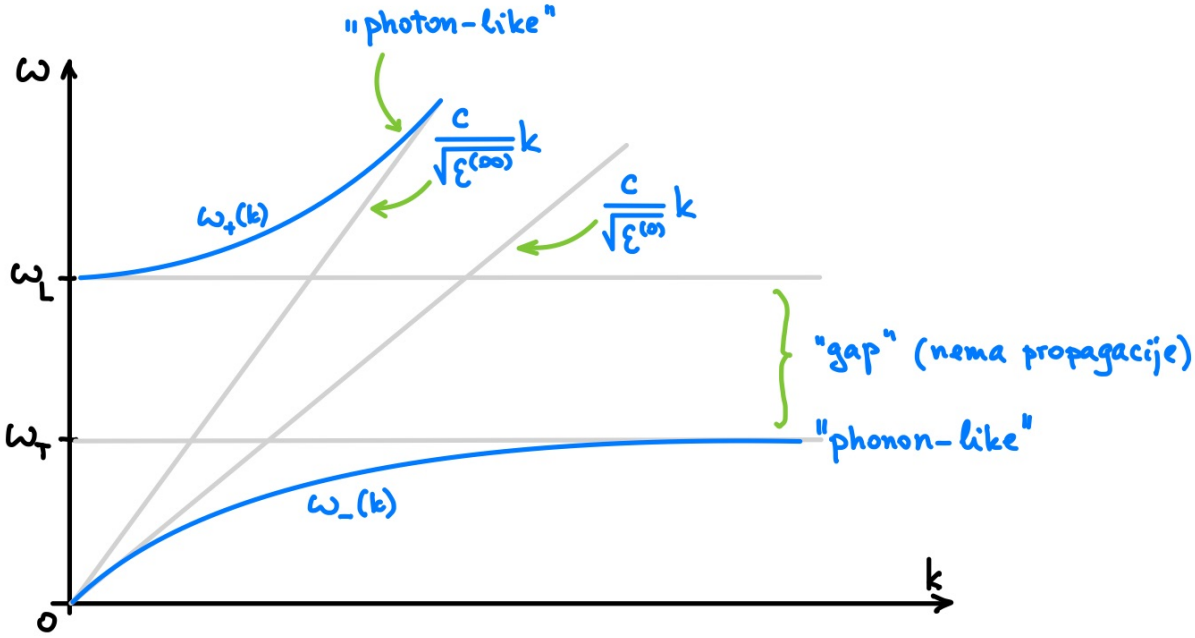
$$\omega_{\pm}^2(k) = \frac{1}{2\varepsilon^{(\infty)}}\left[\omega_T^2\varepsilon^{(0)} + c^2k^2 \pm \sqrt{(\omega_T^2\varepsilon^{(0)} + c^2k^2)^2 - 4\varepsilon^{(\infty)}\omega_T^2c^2k^2}\,\right]$$

Limesi rješenja:

$$k \to 0: \quad \omega_- = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon^{(\infty)}}}k \quad ; \quad \omega_+ \to \omega_L$$

$$k \to \infty: \quad \omega_- \to \omega_T \quad ; \quad \omega_+ = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon^{(\infty)}}}k$$

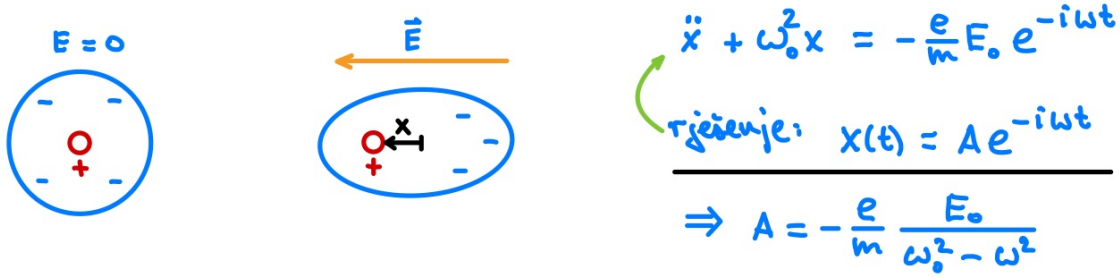
Vezani modovi EM zračenja i fonona nazivaju se *POLARITONI*.



(3) ATOMSKA POLARIZABILNOST U DIELEKTRICIMA

Ako je kristal sastavljen od atoma ili molekula (molekulski kristali) koji su neutralni objekti, vanjsko električno polje **E** EM vala inducira u njima dipolni moment tako da razmiče središta pozitivnog (jezgra) i negativnog naboja (elektronski oblak) koji su prije bili u istoj točki.

S istim argumentima kao i kod ionskih kristala i ovaj problem tretirat ćemo u dugovalnoj granici tj. EM val ima prostorno homogeno polje preko velikog broja elementarnih ćelija i može se modelirati kao $\mathbf{E}=\mathbf{E}_0\exp[-i\omega t]$. Centar pozitivnog i negativnog naboja razmaknut je poljem za iznos x i pod utjecajem polja titra kao tjerani harmonički oscilator, gdje s ω_0 modeliramo snagu "povratne sile" koja vraća središta naboja u ravnotežni položaj izražene preko odgovarajuće joj frekvencije (kao kod harmoničkog oscilatora). Karakteristične vrijednosti su $\omega_0 \sim 10^{16}$ Hz (vidljivo i UV područje).



Polarizacija je $P=-enx$, gdje je n koncentracija elektrona (ukupna u kristalu tj. u atomima koji ga čine):

$$P = \frac{ne^2}{m}\frac{1}{\omega_0^2-\omega^2}\underbrace{E_0 e^{-i\omega t}}_{E} \Rightarrow \alpha_{at}(\omega) = \frac{e^2}{m}\frac{1}{\omega_0^2-\omega^2}$$

($P = n\alpha E$) — atomska polarizabilnost

Dielektrična funkcija:

$$D = \varepsilon_0 E + P \Rightarrow \varepsilon_r = 1 + \frac{P}{\varepsilon_0 E} \Rightarrow \varepsilon_r(\omega) = 1 + \frac{e^2 n}{\varepsilon_0 m}\frac{1}{\omega_0^2-\omega^2}$$

($D = \varepsilon_0 \varepsilon_r E$; $\frac{e^2 n}{\varepsilon_0 m} = \omega_p^2$)

Indeks loma:

$$\eta(\omega) = \sqrt{\varepsilon_r(\omega)} = \sqrt{1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2-\omega^2}}$$

Indeks loma ovisi u frekvenciji (dakle i o valnoj duljini): ljubičasta svjetlost "lomi se" jače od crvene.

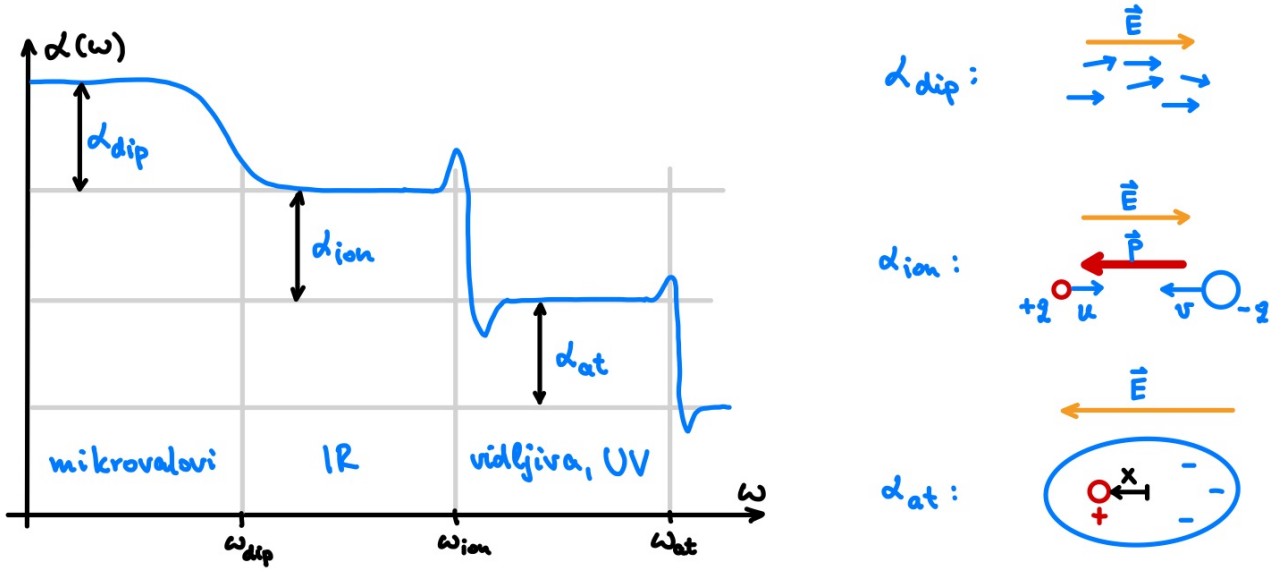
napomena: Kristal se na EM val odziva atomskom polarizabilnošću. Ako stavimo atomsku "povratnu silu" $\omega_0=0$, dobivamo dielektričnu funkciju slobodnoelektronske plazme u metalu: $\varepsilon_r(\omega)=1-\omega_p^2/\omega^2$.

(4) DIPOLARNA ORIJENTACIJSKA POLARIZABILNOST

Dielektrični materijali u strukturi mogu imati i permanentne (električne) dipole. Izlaganjem električnom polju dolazi do tendencije njihovog uređivanja paralelno s poljem u cilju spuštanja energije. Termodinamika tj. particijska funkcija na konačnoj temperaturi pokazuje efekt "uređivanja" sustava tj. raspodjele dipola po svim stanjima energije te kompeticija navedenih efekata definira osnovno stanje. Ovaj odziv nazivamo *paraelektričnost i* potpuno je analogan odzivu *paramagneta* koji se češće razmatra u literaturi i koji će biti izložen u sljedećem poglavlju. Područje spektra EM vala za ovaj odziv je *mikrovalno*. Nadalje, dovoljno izražene dipol-dipol interakcije mogu voditi na spontano uređenje sustava tj. kreiranje makroskopskog dipolnog momenta uz infinitezimalno malu pobudu - to nazivamo *feroelektričnošću*, a analogna je pojavi *feromagnetizma* koja će biti obrađena u sljedećem poglavlju.



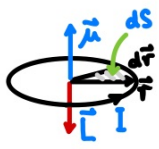
Ukupnu polarizabilnost dielektrika, koja je zbroj parcijalnih relevantnih za materijal, ovisno o frekvenciji EM pobude možemo ilustrirati grafom:



IX. MAGNETSKA SVOJSTVA TVARI

U ovom poglavlju razmatrat ćemo odziv materijala na magnetsku pobudu koji općenito nazivamo *magnetizam*. Magnetizam tvari posljedica je mikroskopskih *magnetskih momenata* (*dipola*), bilo *permanentnih* koji se uređuju, ili onih *induciranih* magnetskim poljem. Odziv se mjeri magnetskom susceptibilnošću χ_m te (relativnom) permeabilnošću μ_r. U tom smislu razlikujemo 3 vrste magnetizma:
(1) *DIJAMAGNETIZAM*: magnetsko polje inducira elementarne magnetske dipole koji se orijentiraju suprotno vanjskom polju; $\chi_m<0$, $\mu_r<1$.
(2) *PARAMAGNETIZAM*: magnetsko polje uređuje permenentne elementarne magnetske dipole koji se orijentiraju u smjeru vanjskog polja; $\chi_m>0$, $\mu_r>1$.
(3) *FEROMAGNETIZAM*: sličan paramagnetizmu u smislu da postoje permanentni dipoli koje magnetsko polje uređuje, međutim postoje i dipol-dipol interakcije koje dodatno favoriziraju uređeno stanje paralelnih dipola pa mogu voditi na pojavu spontane magentizacije, teorija izlazi izvan okvira linearnog odziva tj. magnetizacija je nelinearna funkcija polja; $\mu_r \gg 1$.

Među magnetskim dipolnim momentima $\boldsymbol{\mu}$ glavni doprinos dolazi od onih vezanih za elektron, a među njima razlikujemo:
- *spin elektrona*: intrinsični magnetski moment (relativistička QM):
$\boldsymbol{\mu}_s = -(e/m)\mathbf{s}$,
gdje je $\mathbf{s}$ spin elektrona (intrinsični angularni moment $\hbar/2$), a $\gamma_s = -e/m$ je *spinski giromagnetski omjer*
- *orbitalno gibanje elektrona*: orbitalno gibanje ("kruženje") elektrona uzrokuje mikroskopsku strujnu petlju koja kreira magnetski moment:
$\boldsymbol{\mu}_L = -(e/2m)\mathbf{L}$,
gdje je $\mathbf{L}$ angularni moment elektrona ($\mathbf{L}=\mathbf{r}\times\mathbf{p}$, $\mathbf{p}$ je impuls, $\mathbf{r}$ radijvektor klasične putanje), a $\gamma_L = -e/2m$ je *orbitalni giromagnetski omjer* ($\gamma_s = 2\gamma_L$)

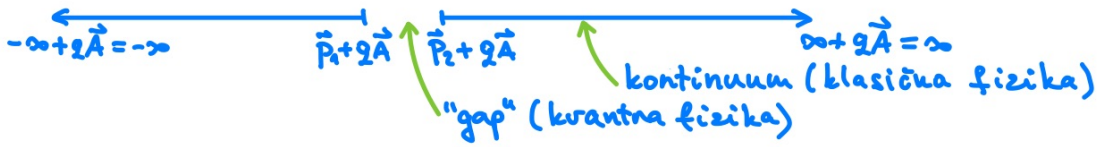


$$\vec{\mu} \equiv I\cdot\vec{S} = I\oint d\vec{s} = I\oint \frac{1}{2}\vec{r}\times d\vec{r} = \frac{1}{2}\int \vec{r}\times\vec{j}\,dV \xrightarrow{q} \frac{1}{2}q\,\vec{r}\times\vec{v} = -\underbrace{\frac{e}{2m}}_{\gamma_L}\underbrace{\vec{r}\times(m\vec{v})}_{\vec{L}}$$

Bohr - van Leeuwenov teorem:
Klasični sustav nema izražen magnetski moment.

- ilustracija dokaza:
U particijsku funkciju elektrona magnetsko polje ulazi *minimalnom supstitucijom* (Peierlsova supstitucija) $\mathbf{p}\rightarrow\mathbf{p}+q\mathbf{A}$, gdje je q=-e naboj elektrona, $\mathbf{A} = (1/2)\mathbf{B}\times\mathbf{r}$ je vektorski potencijal magnetskog polja $\mathbf{B}$=rot($\mathbf{A}$):

$$Z = \frac{2s+1}{h^3}\int_{-\infty}^{\infty} d^3\vec{q}\int_{-\infty}^{\infty} d^3\vec{p}\; e^{-\beta H(\vec{q},\vec{p})} = \left\{\begin{array}{c}\text{supst.}\\ \vec{p}' = \vec{p}+q\vec{A}\end{array}\right\} = \frac{2s+1}{h^3}\int_{-\infty}^{\infty} d^3\vec{q}\int_{-\infty+q\vec{A}}^{\infty+q\vec{A}} d^3\vec{p}\; e^{-\beta H(\vec{q},\vec{p})}$$



Klasični sustav ima kontinuiran fazni prostor po kojem integriramo pa minimalnom supstitucijom ništa ne mijenjamo (kad vektorski potencijal dodamo beskonačnim granicama, one su i dalje beskonačne). Kvantnomehanički sustav sadrži zabranjena područja stanja u faznom prostoru (procijepi, "gap") čije su granice konačne i one se mijenjaju minimalnom supstitucijom. Dakle, magnetizam je u potpunosti kvantnomehanički fenomen - tek u kvantnom sustavu vektorski potencijal "preživi" integraciju pa rezultat u konačnici ovisi o magnetskom polju.

Neke temeljne relacije koje ćemo koristiti pri izvodu magnetizma u sustavu:

- magnetizacija: $\vec{M} = n\langle\vec{\mu}\rangle$

- slobodna energija: $F = -k_B T \ln Z$

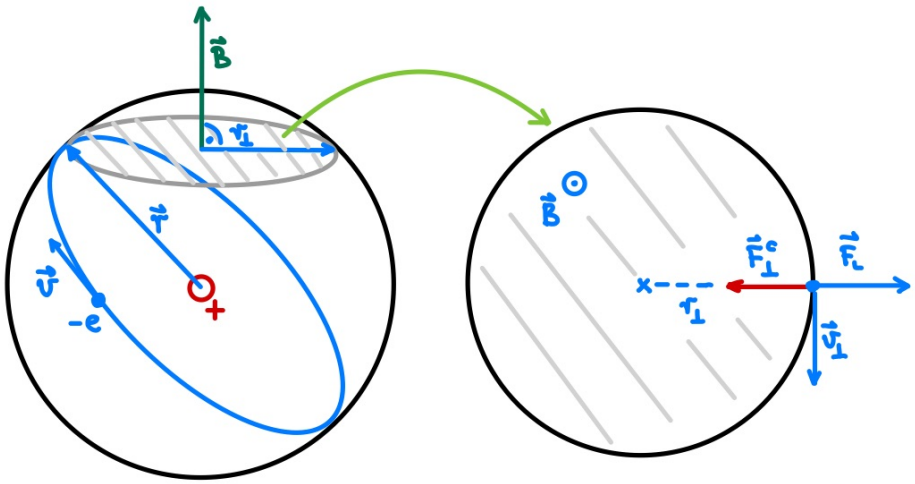
- particijska funkcija: $Z = \sum_n e^{-\beta E_n}$, $E_n = -\mu_n B$ $\quad(E = -\vec{\mu}\cdot\vec{B})$

- magnetizacija i susceptibilnost: $\vec{M} = -\frac{\partial F}{\partial \vec{B}}$, $\chi_m = \frac{M}{H}$

[ATOMSKI MAGNETIZAM]

(1) ATOMSKI DIJAMAGNETIZAM (Langevineov dijamagnetizam)

Ovaj tip magnetizma javlja se u materijalima s potpuno popunjenim atomskim ljuskama (nema nesparenih elektronskih spinova koji bi dali dominantni paramagnetski efekt). Poslužit ćemo se jednostavnim modelom u kojem elektron koji kruži oko jezgre brzinom **v** s radijvektorom **r**, izložen magnetskom polju **B**, osjeća dodatnu silu - Lorentzovu silu $\mathbf{F}_L=-e\mathbf{v}\times\mathbf{B}$ koja mijenja frekvenciju kruženja, a samim time inducira promjenu struje koja daje dijamagnetski orbitalni magnetski moment elektrona. Kulonsku silu jezgre koja ima ulogu centripetalne sile u problemu karakterizirat ćemo frekvencijom ω_0.



Lorentzova sila:

$(\vec{F}_L=-e\vec{v}\times\vec{B})$

$F_L=-ev_\perp B=-er_\perp\omega B$

kulonska sila $\perp \vec{B}$:

$F_\perp^c=mr_\perp\omega_0^2$

Newtonova jednadžba gibanja: $m\vec{a}_\perp=\vec{F}_\perp^c+\vec{F}_L$ (u ravnini $\perp\vec{B}$)

$$mr_\perp\omega^2=mr_\perp\omega_0^2-er_\perp\omega B$$

$$\omega^2+\frac{eB}{m}\omega-\omega_0^2=0 \quad\Rightarrow\quad \omega_{1,2}=\frac{1}{2}\left(-\frac{eB}{m}\pm\sqrt{\left(\frac{eB}{m}\right)^2+4\omega_0^2}\right)$$

$\left(\frac{eB}{m}\right)^2 \ll \omega_0$

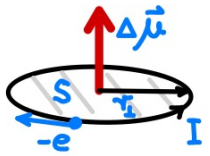
$$\omega\approx\omega_0-\frac{eB}{2m} \quad;\quad \omega_L\equiv\frac{eB}{2m}$$: FREKVENCIJA LARMOROVE PRECESIJE

$\omega_0\sim 10^{16}\,Hz \gg \omega_L\sim 10^{11}\,Hz$

Efektivna frekvencija orbitiranja elektrona smanjena je u odnosu na onu određenu samo kulonskom silom - efektivno je inducirana struja u suprotnom smjeru koja povlači induciranje magnetskog dipola $\Delta\boldsymbol{\mu}$ u smjeru suprotnom od polja (odziv s negativnim predznakom - dijamagnetski).

Treba napomenuti da smo mogli izabrati i obrnuti smjer polja kada bi se efektivna frekvencija orbitiranja povećala, inducirala bi se struja u smjeru orbitiranja, ali ona bi opet inducirala magnetski moment $\Delta\boldsymbol{\mu}$ koji je suprotan smjeru polja tj. odziv bi i dalje bio dijamagnetski u skladu s Lentzovim pravilom.

Struja I i magnetski moment $\Delta\boldsymbol{\mu}$ induciran Larmorovom precesijom:



$$I = \frac{-e}{T} = -e\frac{\omega_L}{2\pi}$$

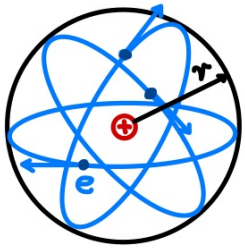
$$\Delta\mu = I \cdot S = -e\frac{\omega_L}{2\pi} r_\perp^2 \pi = -\frac{e^2 B}{4m} r_\perp^2$$

Međutim, putanje elektrona su trodimenzionalne pa treba naći prosječnu vrijednost $r_\perp^2$:

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2 \quad \& \quad \overline{x^2} = \overline{y^2} = \overline{z^2}$$

$$\overline{r^2} = \underbrace{\overline{x^2} + \overline{y^2}}_{=\overline{r_\perp^2}} + \overline{z^2} \quad \Rightarrow \quad \overline{r_\perp^2} = \frac{2}{3}\overline{r^2}$$

$$\overline{r^2} = \int \Psi^*(\vec{r})\, r^2\, \Psi(\vec{r})\, d^3r$$



Prosjek kvadrata radijusa staze određen je kvantnomehaničkom očekivanom vrijednošću gdje je $\Psi(\mathbf{r})$ valna funkcija elektrona u ljusci čiji kvadrat radijusa računamo.

- prosječna vrijednost magnetskog dipolnog momenta: $\overline{\Delta\mu} = -\frac{1}{6}\frac{e^2 B}{m}\overline{r^2}$

- magnetizacija: $M = n\sum_i \overline{\Delta\mu_i} = -\frac{1}{6}\frac{e^2 n B}{m}\sum_i \overline{r_i^2}$

  n ↑ koncentracija atoma; $\overline{r^2}$ ↑ srednja vrijednost r^2 i-te ljuske; $\sum_i$ ↑ suma po popunjenim ljuskama atoma

- dijamagnetska susceptibilnost $\chi_d = M/H$, $H = B/\mu_0$:

$$\chi_d = -\frac{1}{6}\frac{e^2 n \mu_0}{m}\sum_i \overline{r_i^2}$$

(*) za $\overline{r^2} \sim 1\,\text{Å}^2$, $n \sim 10^{23}\,\text{cm}^{-3}$
$\Rightarrow \chi_d \sim 10^{-5}$

	He	Ne	Ar	Kr	F^-	Cl^-	Li^+	Na^+
$\chi_d\,[10^{-6}]$	-1.9	-7.6	-19	-29	-9.4	-24.2	-0.7	-6.1

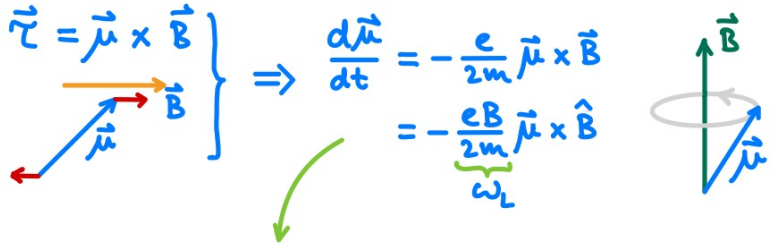
Može se zaključiti da χ_d raste s rednim brojem elementa (više je elektrona koji doprinose magnetizmu). Nadalje, pozitivni ioni imaju manji, a negativni veći χ_d od odgovarajućih neutralnih atoma - to je zato jer zbog odbijanja istoimenih naboja negativni ioni imaju veći radijus staze, a pozitivni ioni manji radijus staze nego u neutralnom atomu.

Objašnjenje pojma "Larmorove precesije":

- klasična mehanika - moment sile ("torque"): $\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{\tau}$; $\vec{\tau} \equiv \vec{r} \times \vec{F}$, $\vec{F} = \dot{\vec{p}}$

- magnetski dipol u polju **B**:

(također je: $\vec{\mu} = -\frac{e}{2m}\vec{L}$)

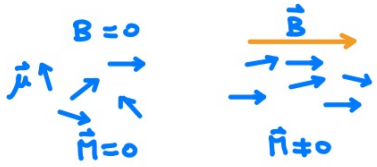


Jednadžba opisuje precesiju momenta **μ** oko osi duž magnetskog polja **B** frekvencijom $\omega_L = eB/2m$.
Važno je napomenuti da se ova precesija ne smije pomiješati s ciklotronskim kruženjem *slobodnih elektrona* u magnetskom polju frekvencijom $\omega_c = eB/m$, gdje je po iznosu $\omega_c = 2\omega_L$.

(2) ATOMSKI PARAMAGNETIZAM (Langevineov paramagnetizam)

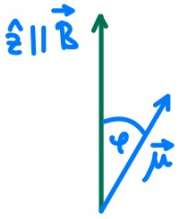
Ova vrsta magnetizma dominantna je kod atoma čije vanjske ljuske nisu potpuno popunjene pa u njima imaju nesparene spinove koji daju permanentne magnetske momente. Magnetski moment potječe od kombinacije spinskih doprinosa i doprinosa orbitalnog gibanja elektrona. Već ranije je naglašeno da magnetsko polje **B** nastoji urediti magnetske dipole **μ** u smjeru polja u cilju postizanja minimuma energije, dok termodinamika

sustava, opisana particijskom funkcijom na konačnoj temperaturi T, ukazuje na raspodjelu po svim (orijentacijskim) stanjima energije te time na uneređenje sustava dipola. Kompeticija navedenih efekata određuje temperaturno ovisnu vrijednost magnetizacije.



Problem ćemo razmatrati koristeći klasični i potom kvantnomehanički pristup:

-1- *<u>Klasični pristup</u>*:



$E = -\vec{\mu}\cdot\vec{B} = -\mu B\cos\varphi$: energija dipola u polju

$f(\varphi) = e^{-\frac{E(\varphi)}{k_B T}} = e^{+\frac{\mu B}{k_B T}\cos\varphi}$: vjerojatnost nalaženja dipola $\vec{\mu}$ pod kutem φ u odnosu na $\vec{B}$ (Boltzmannova raspodjela)

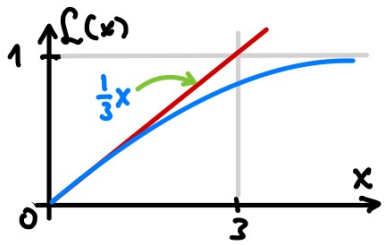
$M = n\overline{\mu_z}$; $\mu_z = \mu\cos\varphi$

$$\overline{\mu_z} = \frac{\int \mu_z f(\varphi)\, d\Omega}{\int f(\varphi)\, d\Omega} = \mu\, \frac{\int_0^{\pi} \cos\varphi \sin\varphi\, d\varphi\, e^{\frac{\mu B}{k_B T}\cos\varphi}}{\int_0^{\pi} \sin\varphi\, d\varphi\, e^{\frac{\mu B}{k_B T}\cos\varphi}} = \left\{ \begin{array}{l} \text{supst.:} \\ x \equiv \frac{\mu B}{k_B T} \end{array} \right\}$$

($-d(\cos\varphi)$ u brojniku)

$= \mu\, \mathcal{L}(x)$

$\mathcal{L}(x) = \mathrm{cth}(x) - \frac{1}{x}$: LANGEVINOVA FUNKCIJA



$x \ll 1$:

$\mathcal{L}(x) \approx \frac{1}{3}x$ (Taylorov razvoj do 3. reda)

Granica malih magnetskih polja spram temperature $\mu B \ll k_B T$ ($x \ll 1$):

- magnetizacija: $M = n\mu \frac{1}{3}\frac{\mu B}{k_B T} = \frac{1}{3}\frac{n\mu^2 B}{k_B T}$

- paramagnetska susceptibilnost $\chi_p = M/H$, $H = B/\mu_0$: $\chi_p = \frac{n\mu_0\mu^2}{3k_B T} \sim \frac{1}{T}$

CURIEV ZAKON

(*) za $n \sim 10^{20}\,cm^{-3}$, $T \sim 100\,K \Rightarrow \chi_p \sim 10^{-5}$

PARAMAGNET	Al	Mn	W
$\chi_p\,[10^{-5} cm^{-3}]$	+2.2	+98	+36

DIJAMAGNET	Cu	Au	H_2O
$\chi_d\,[10^{-5} cm^{-3}]$	-1.0	-3.6	-9.0

Omjer dija- i para- doprinosa susceptibilnosti u atomu je $\left|\frac{\chi_d}{\chi_p}\right| \approx 0.02$

*-2- <u>Kvantnomehanički pristup</u>:**

Kvantnomehanička interpretacija paramagnetizma leži u kvantizaciji stanja magnetskog momenta u vanjskom polju i korektno provedenoj algebri (kvantiziranog) angularnog momenta **J** koji se sastoji od spinske **S** i orbitalne **L** komponente. Ukupni angularni moment je $\mathbf{J}=\mathbf{L}+\mathbf{S}$, dok su komponente sume parcijalnih angularnih momenata svih elektrona u atomu tj. $\mathbf{L}=\sum_i \mathbf{L}_i$, $\mathbf{S}=\sum_i \mathbf{S}_i$. Kvantni angularni moment kvantiziran je u jedinicama djelovanja $\hbar$, pa se iznosi mogu pisati kao $J=\hbar j$, $L=\hbar l$, $S=\hbar s$., gdje su j, l i s kvantni brojevi angularnog momenta ($s=\pm 1/2$, $l=0, \pm 1, \pm 2, \ldots$). Magnetsko polje razbija energijsku degeneraciju magnetskih momenata (u orbitali) *Zeemanovim cijepanjem*: $E=-\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{B}=g\mu_B B m_j$, gdje je $\mu_B = e\hbar/2m = 0.9274\cdot 10^{-23}$ J/T *Bohrov magneton* (magnetski moment spina 1/2), g je *Landeov faktor* (faktor koji je rezultat kvantne algebre angularnog momenta), a m_j je projekcija angularnog momenta na os kvantizacije paralelna magnetskom polju (npr. elektron u s-orbitali za koju je $l=0$, ima $m_j=-1/2$ i $+1/2$).

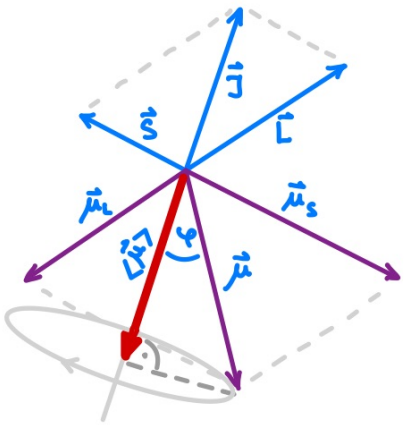
Doprinosi magnetskom momentu atoma su:

- spinski: $\vec{\mu}_s = -g_s \mu_B \frac{\vec{S}}{\hbar}$; $g_s \approx 2$ (spinski giromagnetski faktor)

$$|\vec{\mu}_s| = 2\mu_B \frac{\hbar\frac{1}{2}}{\hbar} = \mu_B$$

- orbitalni: $\vec{\mu}_L = -g_L \mu_B \frac{\vec{L}}{\hbar}$; $g_L = 1$ (orbitalni giromagnetski faktor)

Pri računanju totalnog magnetskog momenta, mora se uzeti u obzir činjenica da spinski magnetski moment interagira s orbitalnim magnetskim momentom vlastitog elektrona (tzv. vezanje spin-staza; L-S vezanje). Ovaj relativistički efekt nije velik, ali uzrokuje precesiju magnetskog momenta kojeg zbrajanjem daju $\boldsymbol{\mu}_L$ i $\boldsymbol{\mu}_S$ čime **L** i **S** više nisu sačuvane veličine ("dobri kvantni brojevi"). Međutim ukupni angularni moment **J**=**L**+**S**, oko kojeg magnetski moment precesira, ostaje sačuvana veličina. Projekcija magnetskog momenta $\boldsymbol{\mu}=\boldsymbol{\mu}_L+\boldsymbol{\mu}_S$ na **J** daje prosječni magnetski moment $\langle\boldsymbol{\mu}\rangle$ koji određuje magnetizaciju.



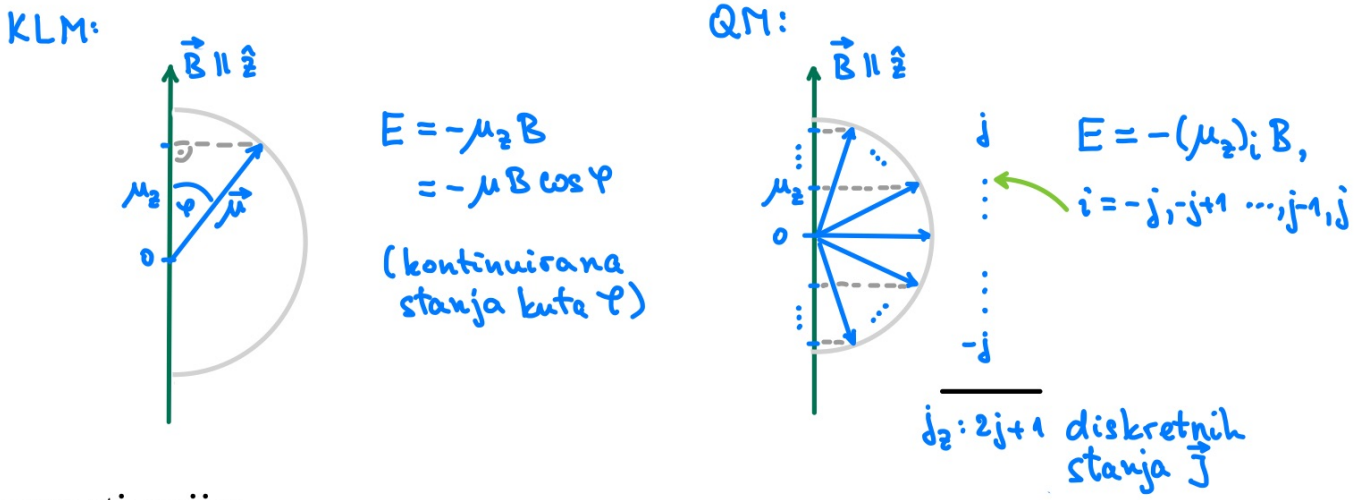
$$\langle\mu\rangle = \mu\cos\varphi = -g\mu_B\frac{J}{\hbar},$$

$$g = 1 + \frac{j(j+1)+s(s+1)-l(l+1)}{2j(j+1)}$$: LANDEOV FAKTOR

Landeov faktor određen je algebrom angularnog momenta, a popunjavanje stanja *s* i *l* u ljuskama, koja vode na *j, Hundovim pravilima*:

1. Spin *s* poprima maksimalnu vrijednost dozvoljenu Paulijevim principom.
2. Orbitalni moment *l* poprima max. vrijednost konzistentno s (1).
3. Ako je ljuska popunjena manje od pola, $j=|l-s|$, a ako je više od polupopunjena, $j=l+s$.

- energijska stanja magnetskog dipola u polju:



- magnetizacija:

$$M = n\overline{\mu}_z \,, \quad \mu_z = -g\mu_B j_z \quad (-j, -j+1, \ldots, j-1, j)$$

$$\overline{\mu}_z = \frac{\sum_i (\mu_z)_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}$$

a) *Spinska susceptibilnost* (l=0)

Sustav atoma ima popunjeno samo s-ljusku (l=0) pa je j=s te g=2. Sustav ima samo 2 stanja s=±1/2 pa je:

$$\mu_z = -2\mu_B \frac{\pm 1}{2} = \mp\mu_B$$

$$\overline{\mu}_z = \mu_B \frac{e^{\frac{\mu_B B}{k_B T}} - e^{-\frac{\mu_B B}{k_B T}}}{e^{\frac{\mu_B B}{k_B T}} + e^{-\frac{\mu_B B}{k_B T}}} = \mu_B \, \mathrm{th}\frac{\mu_B B}{k_B T} = \begin{cases} \mu_B \,, & \mu_B B \gg k_B T \quad (\mathrm{th}\, x \to 1 \,,\ x \gg 1) \\ \frac{\mu_B^2 B}{k_B T} \,, & \mu_B B \ll k_B T \quad (\mathrm{th}\, x \approx x \,,\ x \ll 1) \end{cases}$$

Fizikalni limes je $\mu_B B \ll k_B T$ (B~1T⇔T~1K pa je na sobnoj temperaturi $B \ll T$)

$\chi = \frac{M}{H}$: ($B = \mu_0 H$) $\quad \chi_p = \frac{n\mu_0\mu_B^2}{k_B T}$

Kvantni rezultat (2 stanja) u odnosu na klasični (kontinuum stanja) razlikuje se za faktor 3.

b) *Općeniti slučaj atoma s proizvoljno popunjenim ljuskama* ($l\neq 0$)

Ljuske u atomu su popunjene do konačnog $l\neq 0$, dakle popunjeno je $2j+1$ stanja ukupnog angularnog momenta. Prosječna projekcija magnetskog momenta duž osi kvantizacije je:

$$\overline{\mu_z} = \frac{\sum_{i=-j}^{j} (\mu_z)_i e^{-\beta E_i}}{\sum_{i=-j}^{j} e^{-\beta E_i}}$$; $(\mu_z)_i$: je određen pripadnim Landeovim faktorom g i kvantnim brojem j

Magnetizacija je dana izrazom (bez izvoda):

$$M = n g \mu_B j B_j(x) \quad , \quad x \equiv \frac{g \mu_B j B}{k_B T}$$

$$B_j(x) = \frac{2j+1}{2j} \operatorname{cth} \frac{(2j+1)x}{2j} - \frac{1}{2j} \operatorname{cth} \frac{x}{2j}$$ BRILLOUINOVA FUNKCIJA

Susceptibilnost u fizikalnom limesu $\mu_B B \ll k_B T$ ($x \ll 1$) je:

$$\chi_p = \frac{n \mu_0 p^2 \mu_B^2}{3 k_B T} \quad , \quad p \equiv g\sqrt{j(j+1)}$$ (p: efektivni broj Bohrovih magnetona)

U *klasičnom limesu*, koji odgovara kontinuumu stanja j, tj. $j \to \infty$, lako je pokazati da se Brillouinova funkcija svodi na Langevineouvu:

$$\lim_{j\to\infty} B_j(x) = \lim_{j\to\infty} \left\{ \frac{2j+1}{2j} \operatorname{cth} \frac{(2j+1)x}{2j} - \frac{1}{2j} \operatorname{cth} \frac{x}{2j} \right\} = \operatorname{cth} x - \lim_{j\to\infty} \frac{1}{2j} \operatorname{cth} \frac{x}{2j} = \operatorname{cth} x - \frac{1}{x} = \mathcal{L}(x)$$

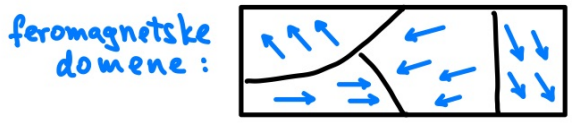
$\operatorname{cth} \frac{x}{2j} \approx \left(\frac{x}{2j}\right)^{-1}$ (Taylorov razvoj)

dok je $p\mu_B = \mu$. Time se kvantni rezultat svodi na klasični.

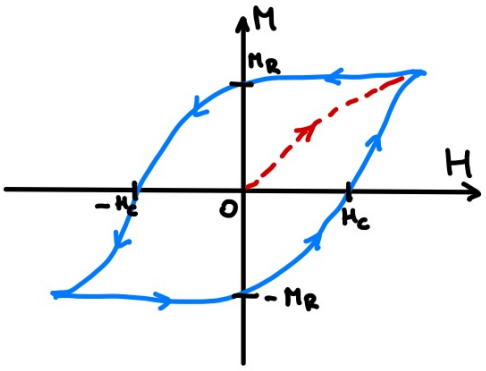
(3) ATOMSKI FEROMAGNETIZAM

U dijamagnetima i paramagnetima magnetizam se javlja u prisustvu vanjskog magnetskog polja. U *feromagnetima* (F) i njima srodnim *antiferomagnetima* (AF) magnetizam se javlja spontano i u odsustvu vanjskog polja (formalno kažemo u prisustvu infinitezimalno male pobude). Do pojave feromagnetizma i antiferomagnetizma dolazi u materijalima s permanentnim magnetskim momentima, poput paramagneta, ali s posebno izraženim *interakcijama* među magnetskim momentima. Dipol-dipol interakcija (efektivna, kasnije ćemo objasniti kakva) spontano uređuje dipolne magnetske momente i to: u međusobno *paralelan* položaj u feromagnetima i u međusobno *antiparalelan* položaj u antiferomagnetima ako je temperatura niža od kritične temperature T_c (Curieva temperatura u F, Neelova temperatura u AF), a ako je $T>T_c$, tvar je paramagnet (P).
Poznati feromagneti su prijelazni metali (Fe, Co, Ni) i rijetke zemlje (Gd, Tb) te oksidi poput CrO_2, a antiferomagneti (Cr, Mn).

	Fe	Co	Ni
T_c [K]	1043	1404	631



Zbog minimiziranja Gibbsove energije feromagnetizam u materijalu na konačnoj temperaturi javlja se u domenama. Djelovanjem vanjskog magnetskog polja neke domene se povećavaju, a neke smanjuju, no za dovoljno jako polje cijeli uzorak postaje homogen (jedna domena) i magnetizacija je maksimalna.
Odziv magnetizacija M - magnetizirajuće polje H je nelinearan, a upravo zbog izražene interakcije, u feromagnetu dolazi do pojave *histereze*.



Pri magnetiziranju uzorka primjenom H, za H=0 zadržava se magnetizacija (M_R - remanentna magnetizacija) te je potrebno primijeniti polje suprotnog smjera (H_C - koercitivno polje) da magnetizacija padne na nulu. Ovisno o jačini M_R (i H_C) razlikujemo "meke" i "tvrde" feromagnete.

Naglasili smo da su za pojavu spontanog magnetizma ključne interakcije magnetskih momenata. Iz klasične elektrodinamike poznat je izraz za magnetsku dipol - dipol interakciju. Važno je uočiti da je magnetski moment kao takav relativistički efekt. Dipol - dipol interakcija samim time je relativno slaba, dapače, klasična dipol - dipol interakcija omogućila bi pojavu feromagnetizma s kritičnom temperaturom od cca. 0.03K. Eksperiment međutim ukazuje da su te temperature reda veličine 10^3K, dakle 5 redova veličina veće nego bi dala klasična interakcija dipola. Odgovor je u činjenici da je dipol - dipol interakcija u materijalu efektivna, a izvorište ima u daleko jačoj, kulonskoj interakciji koja nije relativistički mala. Elektronska valna funkcija u atomu, koji je u kristalu na čvoru rešetke $\mathbf{R}_i$, produkt je koordinatnog $\Phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i)$ i spinskog dijela $\mathbf{S}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i)$ tj. $\Psi_i = \Phi_i \mathbf{S}_i$. Ta valna funkcija ima određeno preklapanje s valnom funkcijom na čvoru $\mathbf{R}_j$. Postoji stoga konačan matrični element kulonske interakcije dva elektrona određene tim valnim funkcijama između čvorova $\mathbf{R}_i$ i $\mathbf{R}_j$:

$$E_{ij} = -\left\{\int d^3r_i\, d^3r_j\, \phi^*(\vec{r}_i-\vec{R}_i)\,\phi^*(\vec{r}_j-\vec{R}_j)\,\frac{e^2}{|\vec{r}_i-\vec{r}_j|}\,\phi(\vec{r}_i-\vec{R}_j)\,\phi(\vec{r}_j-\vec{R}_i)\right\}\vec{S}_i\cdot\vec{S}_j \equiv -J_{ij}\,\vec{S}_i\cdot\vec{S}_j$$

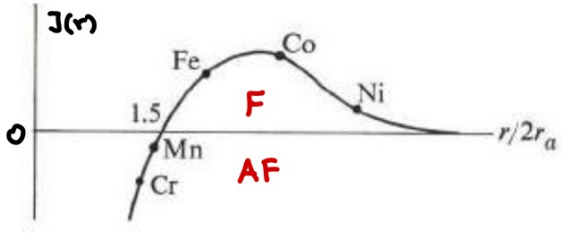
$\equiv J_{ij}$: INTEGRAL IZMJENE ("EXCHANGE INTEGRAL")

Interakcija se efektivno manifestira kao spin - spin (dipol - dipol) interakcija $\mathbf{S}_i\cdot\mathbf{S}_j$, međutim s matričnim elementom J_{ij} kulonske prirode (dakle, daleko većim od direktne spinske interakcije koja također postoji ali je zanemarivo mala). Uzevši u obzir sve doprinose kulonske interakcije i ispravne simetrizacije elektronske valne funkcije (antisimetrična) formira se ukupni matrični element $\mathbf{J}_{ij}$ koji može imati pozitivni ili negativni predznak te efektivni hamiltonijan sustava spinova u interakciji - *Heisenbergov hamiltonijan*:

$$\mathcal{H} = -\sum_{ij} J_{ij}\,\vec{S}_i\cdot\vec{S}_j \;;$$

$J > 0 \Rightarrow$ F uređenje :

$J < 0 \Rightarrow$ AF uređenje :



Aproksimacija srednjeg polja

Prvi korak u rješavanju Heisenbergovog hamiltonijana, koji je dvočestični problem te samim time netrivijalan za riješiti, je tzv. aproksimacija srednjeg polja ("mean-field approximation" - MF). Lokalno dvočestični problem aproksimiramo efektivno jednočestičnim tako da dvočestičnu interakciju zamijenimo usrednjenim poljem, jednakim za sve čestice, u kojem "živi" promatrana čestica, a koje potječe od svih ostalih koje ju okružuju. Već intuitivno je razvidno da ovakav pristup zanemaruje fluktuacije i da će biti manje vjerodostojan u sustavima u kojima su one izraženije. MF aproksimacija je stoga to lošija što je efektivna dimenzionalnost sustava niža, u 1D je praktički neupotrebljiva, dok je u 4D ili više praktički egzaktna.

$$\mathcal{H} = -\sum_{ij} J_{ij}\vec{S}_i\vec{S}_j = -\sum_i\left(\sum_j J_{ij}\vec{S}_j\right)\vec{S}_i \overset{\text{MF}}{\approx} -\sum_i \underbrace{\left\langle\sum_j J_{ij}\vec{S}_j\right\rangle}_{\equiv \mu_B \vec{B}^{(MF)}}\vec{S}_i$$

MF aproksimacijom Heisenbergov dvočestični problem sveli smo na jednočestični problem spina **S** na čvoru $\mathbf{R}_i$ u efektivnom vanjskom homogenom polju $\mathbf{B}_{(MF)}$ koji smo razmatrali u poglavlju o paramagnetizmu.

Weissova teorija feromagnetizma

U okviru Weissovog pristupa sustav spinova tretira se kao paramagnet u kojem, pored vanjskog, srednje polje nastalo interakcijom dipola stvara dodatno magnetizirajuće polje $H_{(MF)}$ koje uzrokuje magnetizaciju M.

Weiss: $H^{(MF)} = \lambda M$; $\lambda = \frac{z \cdot J}{g^2\mu_B^2 n/\mu_0} \sim 10^4$: Weissova konstanta

($H^{(MF)} = B^{(MF)}/\mu_0$)

dodatno magnetsko polje u "paramagnetu s interakcijama": $B^{(MF)} = \mu_0 \lambda M$

Promatramo sustav spinova $s=\pm 1/2$ u interakciji. Za paramagent čiji je magnetski moment bio isključivo spinski izveli smo magnetizaciju:

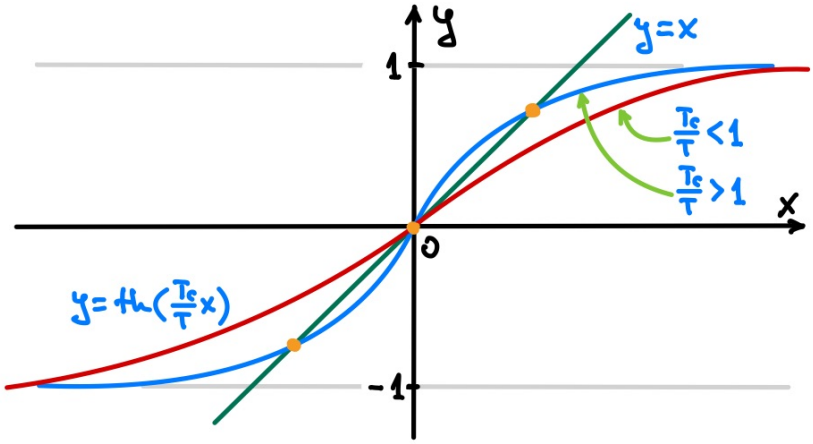
$$M = n\mu_B \operatorname{th}\frac{\mu_B B}{k_B T} \otimes$$

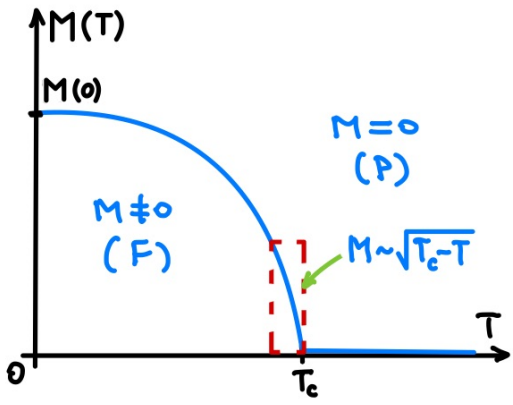
U taj izraz možemo supstituirati $B \to B+B_{(MF)}$ i računati magnetizaciju u vanjskom polju pojačanu srednjim poljem. Međutim, tražimo uvjet pojave spontane magnetizacije, tj. $M\neq 0$ kad je $B=0$ pa u izraz uvrštavamo samo Weissovo polje $B_{(MF)}$:

$$M = n\mu_B \operatorname{th}\frac{\mu_B \mu_0 \lambda M}{k_B T} \longrightarrow \underbrace{\frac{M}{\mu_B n}}_{\equiv x} = \operatorname{th}\left[\underbrace{\frac{\mu_0 \mu_B^2 \lambda n}{k_B T}}_{\equiv \frac{T_c}{T}} \underbrace{\frac{M}{\mu_B n}}_{\equiv x}\right]$$

$$\Rightarrow \underbrace{x = \operatorname{th}\left(\frac{T_c}{T}x\right)}_{\uparrow} \quad ; \quad \underbrace{T_c = \frac{\mu_0 \mu_B^2 \lambda n}{k_B}}_{} : \text{CURIEVA TEMPERATURA (kritična)}$$

transcedentna jednadžba - rješavamo ju numerički/grafički:





Jednadžba za $T>T_c$ ima samo jedno rješenje $y=0$ koje daje $M=0$. Za $T<T_c$, jednadžba ima tri rješenja, jedno $y=0$ koje je nestabilno, i dva $y\neq 0$ koja su stabilna i daju konačnu magnetizaciju $\pm M\neq 0$. Na grafu desno prikazano je rješenje jednadžbe +M(T). Ponašanje $M(T)$ u okolini kritične temperature T_c je $M(T) \sim \sqrt{(T_c-T)}$ tj. ima kritični eksponent 1/2. To je "potpis" MF aproksimacije u okviru koje je rezultat izveden.

Izvedimo $M(T)$ u okolini kritične temperature T_c. Razvijamo $\text{th}(y) \approx y - y^3/3$ pa uvrštavanjem u jednadžbu nalazimo (za rješenje $x \neq 0$):

$$x = \frac{T_c}{T} x - \frac{1}{3}\left(\frac{T_c}{T} x\right)^3 \quad \Rightarrow \quad M(T) \sim x \sim \sqrt{T_c - T}$$

Izvedimo susceptibilnost u paramagnetskoj fazi sustava na $T \gg T_c$. Treba nam ovisnost o B pa u početnu jednadžbu ⊗ uvodimo kompletnu supstituciju vanjskog i Weissovog polja $B \rightarrow B + B_{(MF)}$. Međutim, kako je $T \gg T_c$, argument $\text{th}(y)$ je mali pa ga možemo razviti u $\text{th}(y) \approx y$. Jednadžba tada glasi:

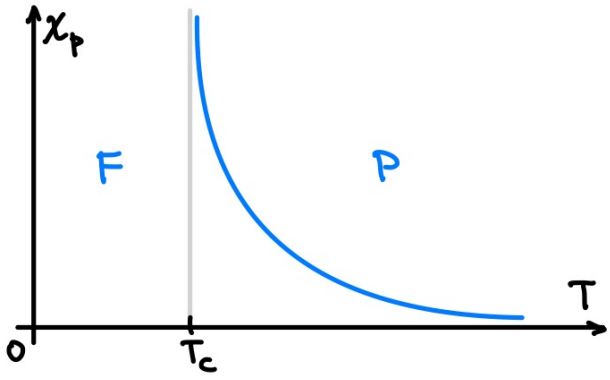
$$M \approx \frac{n\mu_B^2}{k_B T}\left(B + \mu_0 \lambda M\right)$$

$$\left(1 - \frac{T_c}{T}\right)\frac{M}{\mu_B n} = \frac{\mu_B}{k_B T} B \quad \Rightarrow \quad M = \frac{\mu_B^2 n B}{k_B (T - T_c)}$$

Curieva konstanta

$$\chi_p = \frac{n\mu_0\mu_B^2}{k_B(T - T_c)} = \frac{C}{T - T_c}$$

CURIE - WEISSOV ZAKON

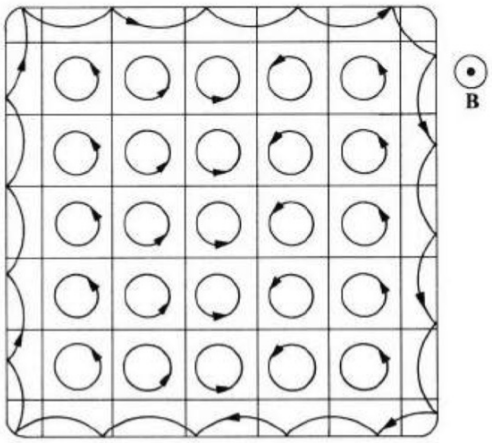


Primjećujemo pojavu divergencije susceptibilnosti (mjere fluktuacija, u ovom slučaju feromagnetskih) na $T = T_c$. To indicira da je paramagnetsko stanje nestabilno na temperaturama ispod T_c i da nastupa *FAZNI PRIJELAZ* P→F pri čemu je novo F stanje stabilno ispod T_c. U okviru iznesenog opisa vidimo da parametar uređenja (magnetizacija) na $T = T_c$ kontinuirano s konačne vrijednosti iščezava - *fazni prijelaz II reda*.

[MAGNETIZAM SLOBODNIH ELEKTRONA]

(4) LANDAUOV DIJAMAGNETIZAM ELEKTRONSKOG PLINA*

Razmatramo plin vodljivih elektrona u metalu na T=0 (jako degenerirani fermionski plin) u vanjskom magnetskom polju **B**. Kako smo ranije pokazali, u okviru (semi)klasične slike elektroni u metalu vrše ciklotronsko gibanje. Oni kruže po putanjama radijusa jednakog Larmorovom radijusu $R_L=mv_F/eB$ frekvencijom $\omega_c=eB/m$.



Svaka kružna petlja predstavlja inducirani magnetski dipol usmjeren suprotno vanjskom polju. Međutim, u klasičnoj slici svi magnetski doprinosi kružnih petlji točno se ponište s magnetskim momentom struje koja teče rubom sustava i suprotnog je smjera. Klasični sustav ne daje magnetizam (van Leeuwenov teorem) - objašnjenje moramo potražiti u okviru kvantne mehanike.

U srži kvantnomehaničkog objašnjenja dijamagnetizma je redistribucija elektronskih stanja nastala uvođenjem vanjskog polja. Polazimo od Schrödingerove jednadžbe slobodnog elektrona u magnetskom polju usmjerenom u z-smjeru, **B**=(0,0,B), u koju magnetsko polje uvodimo preko vektorskog potencijala **A** minimalnom supstitucijom **p**→**p**+q**A**.

$\frac{1}{2m}\hat{p}^2\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$, $\vec{p} \to \vec{p} - e\vec{A}$

$\vec{A}=(0,Bx,0)$ - LANDAUOVO BAŽDARENJE :

$\vec{B}=(0,0,B)$

$\vec{A} = \frac{1}{2}\vec{B}\times\vec{r} = \frac{1}{2}\begin{vmatrix} \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ 0 & 0 & B \\ x & y & z \end{vmatrix} = -\frac{By}{2}\hat{x} + \frac{Bx}{2}\hat{y}$

bažđarna transformacija : $\vec{A} \to \vec{A} + \vec{\nabla}\Lambda$ } $\vec{A}=Bx\hat{y}$ ✓
izaberemo Λ tako da je $\vec{\nabla}\Lambda = \frac{By}{2}\hat{x} + \frac{Bx}{2}\hat{y}$ }

$\left(\vec{B} = \text{rot}\,\vec{A} = \begin{vmatrix} \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ \partial_x & \partial_y & \partial_z \\ 0 & Bx & 0 \end{vmatrix} = B\hat{z}\ ✓\right)$

$$\frac{1}{2m}\left[-i\hbar\vec{\nabla} - eBx\hat{y}\right]^2\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r})$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\hat{x}\frac{\partial}{\partial x} + \hat{y}\left(\frac{\partial}{\partial y} - i\frac{eBx}{\hbar}\right) + \hat{z}\frac{\partial}{\partial z}\right]^2\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r})$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{\partial^2\Psi(\vec{r})}{\partial x^2} + \left(\frac{\partial}{\partial y} - i\frac{eBx}{\hbar}\right)^2\Psi(\vec{r}) + \frac{\partial^2\Psi(\vec{r})}{\partial z^2}\right] = E\Psi(\vec{r})$$

Parcijalna diferencijalna jednadžba je separabilna i vidimo da eksplicitno ovisi jedino o x. Rješenje u y i z koordinati je stoga ravni val te se ukupno rješenje može napisati kao produkt nepoznatog rješenja $\phi(x)$ i ravnog vala u y- i z-smjeru:

$$\Psi(x,y,z) = \phi(x)e^{ik_y y}e^{ik_z z}$$

pa uvrštavanjem u jednadžbu nalazimo (ravne valove smo pokratili nakon djelovanja diferencijalnih operatora i izlučivanja vlastitih vrijednosti k_y i k_z):

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{\partial^2\phi(x)}{\partial x^2} + \left(ik_y - i\frac{eBx}{\hbar}\right)^2\phi(x) - k_z^2\phi(x)\right] = E\phi(x)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\phi(x)}{\partial x^2} + \frac{m}{2}\underbrace{\left(\frac{eB}{m}\right)^2}_{=\omega_c^2}\left(x - \underbrace{\frac{\hbar k_y}{eB}}_{\equiv x_0}\right)^2\phi(x) = \left(\underbrace{E - \frac{\hbar^2k_z^2}{2m}}_{\equiv\mathcal{E}}\right)\phi(x) \quad \otimes$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\phi''(x) + \frac{m\omega_c^2}{2}(x - x_0)^2\phi(x) = \mathcal{E}\phi(x)$$

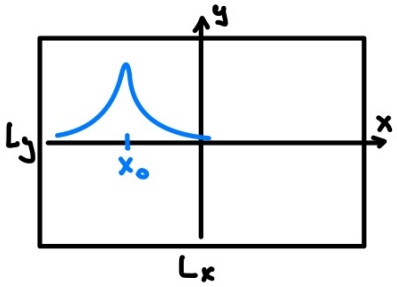
Problem smo sveli na poznati problem kvantnog harmoničkog oscilatora frekvencije $\omega_c = eB/m$, s pomaknutim ravnotežnim položajem iz ishodišta u točku $x_0 = \hbar k_y/eB$ (ovisi o k_y i B). Rješenje je poznato iz udžbenika kvantne mehanike (spektar se pomakom iz ishodišta ne mijenja):

$$\mathcal{E}_n = \hbar\omega_c\left(n + \frac{1}{2}\right) \xrightarrow[\otimes]{} E_{n,k_z} = \hbar\omega_c\left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{\hbar^2k_z^2}{2m} \quad : n - \text{LANDAUOVI NIVOI}$$

Spektar elektrona u magnetskom polju pretrpio je fundamentalne promjene u odnosu na slobodnoelektronski u odsustvu polja. Pokazat ćemo da se broj stanja nije promijenio uvođenjem polja, ali su se ona *redistribuirala*.

Iz izraza za $E_n(k_z)$ vidljivo je da se spektar sastoji od dvije komponente: Komponenta ovisna o k_z identična je spektru slobodnog elektronskog plina bez magnetskog polja, možemo zaključiti da se u smjeru paralelnom s magnetskim poljem elektron i dalje giba slobodno (čak i klasično znamo da Lorentzova sila ne utječe na smjer paralelan polju). Komponenta ovisna o kvantnom broju n, koji karakterizira stanja harmoničkog oscilatora, "apsorbirala" je dva slobodnoelektronska kvantna broja, k_x i k_y, koji su u (2D) ravnini okomitoj na magnetsko polje. Možemo reći da je u tom smislu magnetsko polje "jednodimenzionaliziralo" izvorno dvodimenzionalni spektar. Izvorno (kvazi)kontinuirani 2D spektar slobodnog elektrona $E(k_x,k_y)=\hbar^2(k_x^2+k_y^2)/2m$ pretvoren je niz diskretnih nivoa energije

razmaknutih za ω_c - nazivamo ih *Landauovi nivoi*, a pojavu Landauova kvantizacija. Samim time može se zaključiti da su Landauovi nivoi višestruko degenerirani, odnosno da sadrže veći broj elektronskih stanja - magnetsko polje uvelo je dramatične promjene u funkciji gustoće stanja u odnosu na slobodne elektrone. Njihovu degeneraciju odredit ćemo iz "rubnih uvjeta" problema. Pretpostavimo pravokutni uzorak $L_x \times L_y$ (treća dimenzija nije afektirana magnetskim poljem pa ju zbog jednostavnosti izostavljamo). (1): u y-smjeru rješenje je ravni val s brojem stanja k_y određenim Born - van Karmanovom kvantizacijom, $k_y=2\pi N/L_y$. (2): u x-smjeru rješenje je valna funkcija harmoničkog oscilatora, s tim da centar valne funkcije (dakle i valnog paketa koji bi dao položaj elektrona) treba biti unutar uzorka tj. $0<x_0<L_x$.



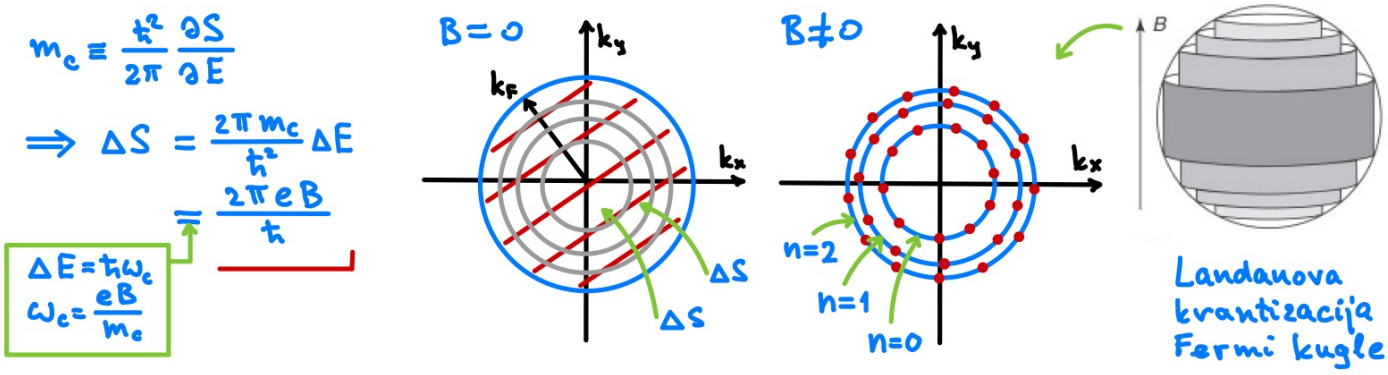
1°) $k_y = \frac{2\pi N}{L_y}$

2°) $0 < x_0 < L_x \Rightarrow 0 < k_y < \frac{eB}{\hbar} L_x \Rightarrow 0 < N < \frac{eB}{2\pi\hbar} L_x L_y$

$\mathcal{N} = \frac{eB}{2\pi\hbar} L_x L_y = \frac{m\omega_c}{2\pi\hbar} L_x L_y$

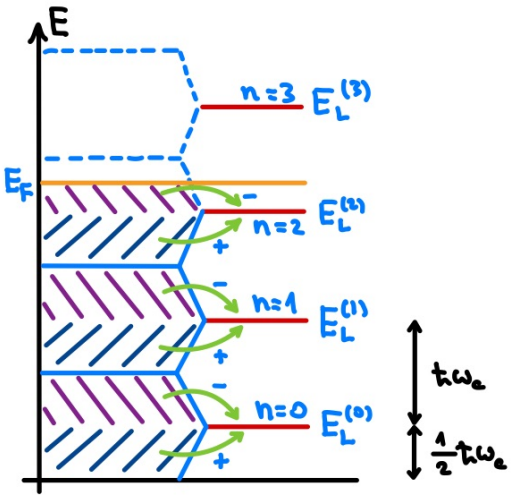
Utvrdili smo degeneraciju Landauovih nivoa - svaki Landauov nivo je $\mathcal{N}$ puta degeneriran, pri čemu taj broj ovisi o magnetskom polju i dimenziji uzorka. Također, pokazali smo da magnetsko polje ne mijenja broj stanja (već ih samo redistribuira po energiji).

Površinu recipročnog prostora ΔS koju zauzimaju stanja valnog vektora koja padnu na jedan Landauov nivo možemo izračunati koristeći definiciju *ciklotronske mase* m_c [masa u izrazu za ciklotronsku frekvenciju je u stvari ciklotronska, $\omega_c = eB/m_c$, ali u slučaju slobodnih elektrona s paraboličnom disperzijskom relacijom proizlazi da je $m_c = m$ - to nije slučaj za drugačije oblike disperzije $E(\mathbf{k})$].



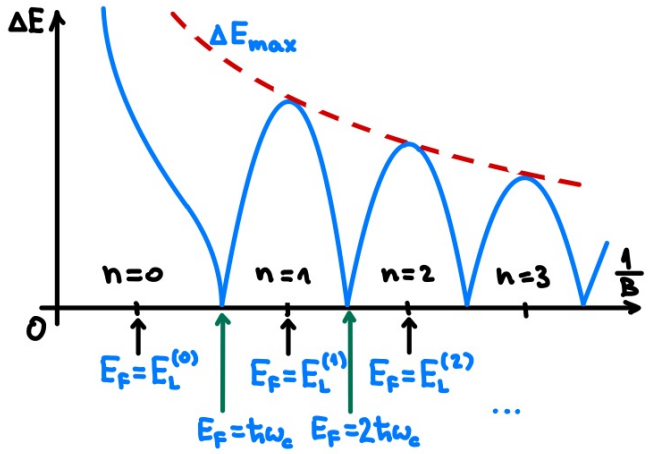
Ukupna energija elektronskog plina

Uspoređujemo Fermijevu energiju te potom ukupnu energiju elektronskog plina prije i nakon uvođenja polja **B** na $T=0$. U $B=0$ situaciji elektroni popunjavaju stanja do Fermijeve energije E_F, svako stanje je 2 puta (spinski) degenerirano. U $B\neq 0$ situaciji elektroni redom popunjavaju Landauove nivoe $E_L(n)$ pri čemu je svaki $\mathcal{N}$ puta degeneriran. U razmatranju zanemarujemo Zeemanovo cijepanje.



Pri redistribuciji elektrona po Landauovim nivoima, dio elektrona se digne u energiji, a dio spusti (vidi +/- na slici). Taj proces je simetričan i poništava se ako je Landauov nivo *potpuno popunjen* te je ukupna promjena energije sustava nula. Zadnji interval energije oko E_F, međutim, nije simetričan. Landauov nivo je djelomično popunjen i uvijek je više elektrona koji se dignu u energiji od onih koji se spuste. Povećanje energije elektronskog sustava ovisi o položaju E_F.

Pratit ćemo promjenu energije elektronskog sustava $\Delta E(B)=E(B\neq 0)-E(B=0)$ spram inverznog magnetskog polja $1/B$ jer se pokazuje da je promjena tada periodička. Počnimo s $B\rightarrow\infty$, tada je $\Delta E\rightarrow\infty$ (nulti Landauov nivo je beskonačno visoko i svi elektroni se podignu na njega). Smanjivanjem polja, odnosno povećanjem $1/B$, ΔE se spušta dok se ne ostvari situacija da se E_F nađe točno na sredini između dva Landauova nivoa - tad se doprinosi kompenziraju i $\Delta E=0$. Daljnjim povećanjem $1/B$ simetrija se narušava te prevladavaju elektroni koji se dignu u energiji, konsekventno vodeći na rast ΔE. Taj rast nastavlja se do vrijednosti polja za koje E_F koincidira sa sljedećim Landauovim nivoom te daje maksimalni ΔE. Scenarij oscilacija ΔE spram $1/B$ dalje se periodički ponavlja (slika).



Izračunat ćemo uprosječenu vrijednost ΔE tako da množimo prosječnu promjenu energije po jednom elektronu (razlika energije konačnog Landauovog nivoa i prosječne energije elektrona u intervalu koji padne na njega) s brojem elektrona koji padnu na taj Landauov nivo (produkt gustoće stanja g_F i širine intervala energije koji padne na Landauov nivo).

$$\Delta E = \left[E_L - \underbrace{\frac{1}{2}\left(E_F + E_L - \frac{\hbar\omega_c}{2}\right)}_{\text{prosječna početna}}\right] \cdot g_F \underbrace{\left[E_F - \left(E_L - \frac{\hbar\omega_c}{2}\right)\right]}_{\text{širina intervala}}$$

(konačna)

$$= -\frac{g_F}{2}\left[\left(E_F - E_L\right)^2 - \frac{\hbar^2\omega_c^2}{4}\right]$$

Dobiveni rezultat reproducira oscilacije ΔE koje povlače oscilacije termodinamičkih veličina koje ovise o ΔE (magnetizacija, susceptibilnost). Ova pojava nazivaja se *de Haas - van Alphenov efekt*.
Za analitički izračun estimirat ćemo maksimalni učinak Landauove kvantizacije tj. promatrati samo envelopu krivulje $\Delta E(B)$ koja povezuje njezine maksimume $\Delta Emax(B)$ koji se dobiju za polja kad je E_F=E_L. Rezultat je validan za mala polja kad su oscilacije praktički nerazlučive zbog eksperimentalne rezolucije.

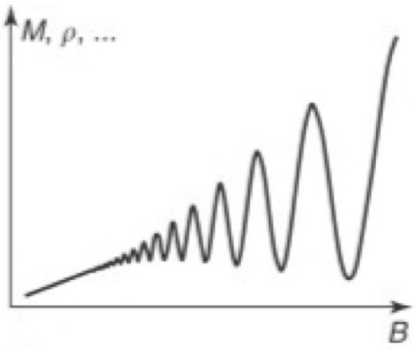
$$\Delta E_{max} = \Delta E\Big|_{E_F=E_L} = \frac{1}{8} g_F \hbar^2 \omega_c^2 = \frac{g_F \hbar^2 e^2}{8m^2} B^2$$

- magnetizacija: $$M = -\frac{\partial F}{\partial B}_{(T=0)} = -\frac{\partial \Delta E}{\partial B} = -\frac{g_F \hbar^2 e^2}{4m^2} B = -g_F \mu_B^2 B$$

- dijamagnetska Landauova susceptibilnost: $$\chi = \frac{M}{H} = -g_F \mu_0 \mu_B^2$$

Točan račun preko slobodne energije (vidi npr. Ziman) dao bi:

$$\chi_L = -\frac{1}{3} g_F \mu_0 \mu_B^2$$ LANDAUOVA DIJAMAGNETSKA SUSCEPTIBILNOST

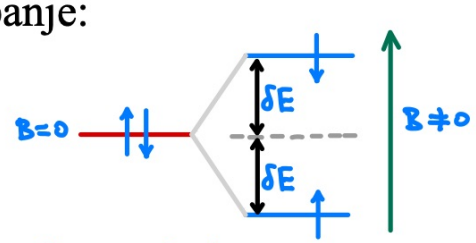


De Haas - van Alphenove oscilacije magnetizacije M spram vanjskog polja B. Oscilacije su približno periodičke spram 1/B, dok spram B one bivaju sve "gušće" kako je polje manje, pa da bi se eksperimentalno vidjele polje mora biti dovoljno snažno. Za mala polja su eksperimentalno nerazlučljive, a envelopa oscilacija M približno je linearna u B, dajući približno konstantnu susceptibilnost. Ovo su efekti opažljivi na vrlo niskim temperaturama pa smo izračun radili na T=0.

(5) PAULIJEV PARAMAGNETIZAM ELEKTRONSKOG PLINA

Slobodni elektroni u metalu nose intrinsični permanentni magnetski moment - spin 1/2. Vanjsko magnetsko polje "uređuje" spinove kvantnomehaničkim mehanizmom. Polje vrši Zeemanovo cijepanje spinskih stanja koja su degenerirana u odsustvu polja, pa unificiranjem Fermijeve energije sustava dio elektrona promijeni orijentaciju spina ("spin flip") te tako u konačnici imamo više magnetskih momenata jedne orijentacije nego druge, tj. konačnu magnetizaciju sustava. Kako je i ovo niskotemperaturni fenomen, sustav radi jednostavnosti promatramo na T=0.

Zeemanovo cijepanje:



Stanje spina **s** paralelnog s **B** je niže u energiji od stanja spina antiparalelnog polju.

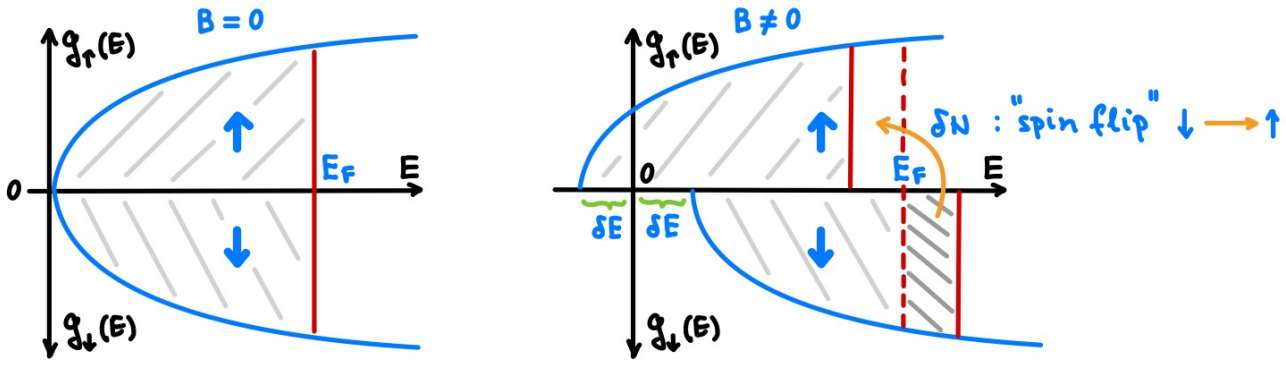
$$\delta E = |-g_s \mu_B s B| = |-2\mu_B \tfrac{1}{2} B| = \mu_B B$$

Hamiltonijan elektrona je: $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} - g_s \mu_B \vec{s} \cdot \vec{B}$

pa je odgovarajući spektar elektrona spina paralelnog (↑) i antiparalelnog (↓) polju:

$$E_\uparrow = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu_B B, \quad E_\downarrow = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \mu_B B$$

Razmotrimo redistribuciju $N = \int g(E)\mathrm{d}E$ elektrona (na T=0) u mag. polju:



Uvođenjem polja, δN elektrona spina ↓ promijeni spin u ↑ ("spin flip"), da se Fermijev nivo izjednači, te pritom spuste svoju energiju za δE. Ovo se događa u uskom intervalu energije δE oko E_F (ostatak je inertan - jako degenerirani fermionski plin) pa se broj elektrona koji izvrše "spin flip" može izračunati množenjem gustoće stanja na Fermijevom nivou $g_F/2$ s intervalom energije elektronskih stanja koja izvrše redistribuciju δE ($g_F/2$ je jer je g_F izračunata za 2 degenerirana spinska stanja, a ovdje uzimamo u obzir samo jedno). Učinak "magnetizacije sustava" rezultat je ove specifične promjene ukupne energije elektronskog plina ΔE koju ćemo izračunati množenjem prosječne promjene energije po jednom elektronu $-\delta E$ i broja elektrona koji sudjeluju u promjeni δN:

$$\Delta E = -\delta E \cdot \frac{g_F}{2}\delta E = -\frac{1}{2} g_F \mu_B^2 B^2$$

- magnetizacija: $M = -\frac{\partial \Delta E}{\partial B} = g_F \mu_B^2 B$

- susceptibilnost $\chi = M/H$: $\chi_P = g_F \mu_0 \mu_B^2$ PAULIJEVA PARAMAGNETSKA (SPINSKA) SUSCEPTIBILNOST

napomena: Magnetizaciju i susceptibilnost mogli smo izračunati i direktnim izračunom razlike spinskih populacija iz gustoće stanja, razvojem Fermijeve funkcije po malom parametru δE:

$$M = \mu_B (n_\uparrow - n_\downarrow)$$

$$= \mu_B \int_0^\infty \frac{g(E)}{2} \left[f(E - \mu_B B) - f(E + \mu_B B) \right] dE$$

$$\left\{ f(E \pm \mu_B B) \approx f(E) \pm \mu_B B \left.\frac{\partial f}{\partial E}\right|_{E_F} ; \quad T=0 : f(E) = \Theta(E - E_F), \ \frac{\partial f}{\partial E} = -\delta(E - E_F) \right\}$$

$$= -\mu_B^2 B \int_0^\infty g(E) \frac{\partial f}{\partial E} dE = +\mu_B^2 B \underbrace{\int_0^\infty g(E) \delta(E - E_F) dE}_{= g_F} = g_F \mu_B^2 B \checkmark$$

Ukupna susceptibilnost elektronskog plina

Kada bi elektronski plin u materijalima bio u potpunosti opisan modelom slobodnog elektronskog plina, svi materijali imali bi ukupnu elektronsku susceptibilnost paramagnetskog tipa:

$$\chi = \chi_L + \chi_P = -\frac{1}{3} g_F \mu_0 \mu_B^2 + g_F \mu_0 \mu_B^2 = \frac{2}{3} g_F \mu_0 \mu_B^2 > 0$$

Međutim, elektronski spektri u metalima karakterizirani su vrpcama koje definiraju efektivnu masu m^*. Dvije veličine koje ulaze u susceptibilnost ovise o efektivnoj masi, $g_F^* = (3/2)(n/E_F) \sim m^*$ (jer je $E_F = \hbar^2 k^2 / 2m^*$) i $\mu_B^* = \hbar e / 2m^* \sim 1/m^*$. Množenjem te dvije veličine s m/m, možemo ih napisati u obliku $g_F^* = (m^*/m) g_F$ i $\mu_B^* = (m/m^*)\mu_B$ tj. izražene preko slobodnoelektronskih veličina. Međutim, u Bohrovom magnetonu efektivna masa javlja se samo u dijamagnetskom problemu i manifestira u χ_L budući se elektron giba po stazi koja je modificirana efektivnom masom. U paramagnetskom problemu Bohrov magneton pripada spinu, intrinsičnom magnetskom momentu na koji vrpca nema utjecaja. Stoga u χ_P Bohrov magneton ostaje nepromijenjen tj. μ_B. Stoga ukupna susceptibilnost je:

$$\chi^* = -\frac{1}{3} g_F^* \mu_0 \mu_B^{*2} + g_F^* \mu_0 \mu_B^2 = g_F \mu_0 \mu_B^2 \frac{m^*}{m} \left(1 - \frac{1}{3}\left(\frac{m}{m^*}\right)^2\right)$$

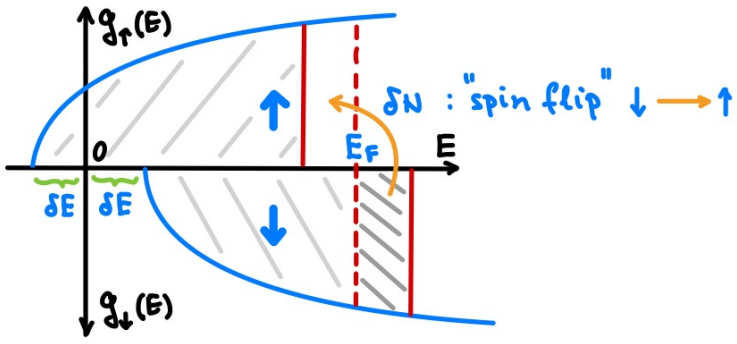
$$\chi^* = \begin{cases} > 0, & \text{za } m^* > \frac{m}{\sqrt{3}} : \text{ paramagnet} \\ < 0, & \text{za } m^* < \frac{m}{\sqrt{3}} : \text{ dijamagnet} \end{cases}$$

Ovisno o efektivnoj masi metal može biti dijamagnet (mala m^*, npr. Bi), ili paramagnet (velika m^*, npr. Li, Na, K).

(6) FEROMAGNETIZAM ELEKTRONSKOG PLINA

U elektronskom plinu spinova 1/2 uzimamo u obzir i e-e interakciju. Ovdje treba naglasiti da je potrebno implicitno uzeti u obzir kristalnu rešetku, ne u smislu vrpčaste strukture, utjecaja na spektar i slično (to zadržavamo kao za slobodni plin), već u smislu diskretne pozicije elektrona i koreliranja dva elektrona na nekom čvoru rešetke. Neka u modelu koji razmatramo atomi na tim čvorovima imaju po jedan nivo energije koji može primiti dva elektrona suprotnih spinova. Samim time Paulijev princip, koji priječi da se dva elektrona istih spinova nađu na istom čvoru rešetke, ugrađen je u valne funkcije njihovom simetrizacijom (elektronska valna funkcija mora biti antisimetrična). Sljedeća korekcija je ugrađivanje kratkodosežne odbojne interakcije kulonske prirode koja korelira dva elektrona *različitih spinova* na istom čvoru rešetke. U realnom prostoru ta interakcija je kontaktna (na istom čvoru postoji, a dalje je nema) $V\delta(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)$ što u recipročnom prostoru daje konstantu U koja predstavlja "cijenu" u energiji ako se dva elektrona različitih spinova nađu na istom čvoru rešetke. Takva interakcija u recipročnom prostoru može se napisati u obliku interakcije koncentracije spina ↑ s koncentracijom spina ↓ s konstantom U, u literaturi poznata kao Hubbardova interakcija $H_{int}=Un_\uparrow n_\downarrow$. U "paramagnetski hamiltonijan" u konačnom polju **B** iz poglavlja (5) dodajemo i Hubbardovu interakciju.

$$\mathcal{H}=\frac{\hat{p}^2}{2m}-g_s\mu_B\vec{s}\cdot\vec{B}+Un_\uparrow n_\downarrow$$



Scenarij redistribucije elektrona po stanjima isti je kao u paramagnetskom slučaju, međutim, u slučaju s interakcijom pomak u energiji δE ne iznosi $\mu_B B$ kao u slučaju paramagnetizma već sadrži i interakcijski doprinos proporcionalan U koji valja odrediti iz optimizacije promjene totalne energije ΔE tj. varijacijskim principom.

Broj elektrona koji izvrši "spin-flip" tj. promijeni energiju u prosjeku za δE je $\delta N = (g_F/2)\delta E$, a iz hamiltonijana je vidiljivo da su doprinosi u ukupnoj promjeni energije elektronskog plina:

$$\Delta E = \Delta E_{kin} + \Delta E_{mag} + \Delta E_{int}$$

$\Delta E_{kin} = \delta E \cdot \delta N = \frac{1}{2} g_F (\delta E)^2$: promjena osnovne energije zbog mag. polja i interakcije (δN spinova se promijeni i spusti u energiji)

$\Delta E_{mag} = -\mu_B B \cdot 2\delta N = -\mu_B g_F B \delta E$: promjena magnetske energije: δN spina ↓ se okrene i poveća broj spinova ↑ za δN

$$\Delta E_{int} = E_{int}^{(B\neq 0)} - E_{int}^{(B=0)} = U\left[\left(\frac{N}{2}+\delta N\right)\left(\frac{N}{2}-\delta N\right) - \frac{N}{2}\frac{N}{2}\right] = -U(\delta N)^2 = -\frac{1}{4} U g_F^2 (\delta E)^2$$

: promjena interakcijske energije

$$\Delta E = \frac{1}{2} g_F (\delta E)^2 - \mu_B g_F B \delta E - \frac{1}{4} U g_F^2 (\delta E)^2$$

$$\frac{d(\Delta E)}{d(\delta E)} = 0 \Rightarrow g_F \delta E - \mu_B g_F B - \frac{1}{2} U g_F^2 \delta E = 0 \Rightarrow \delta E = \frac{\mu_B B}{1 - \frac{U g_F}{2}}$$

$$\Delta E = \frac{1}{4} \frac{g_F \mu_B^2 B^2}{\left(1 - \frac{U g_F}{2}\right)^2} \left(2 - 4\left(1 - \frac{U g_F}{2}\right) - U g_F\right) = -\frac{1}{2} \frac{g_F \mu_B^2}{1 - \frac{U g_F}{2}} B^2$$

- magnetizacija: $M = -\frac{\partial(\Delta E)}{\partial B} = \frac{g_F \mu_B^2}{1 - \frac{U g_F}{2}} B$

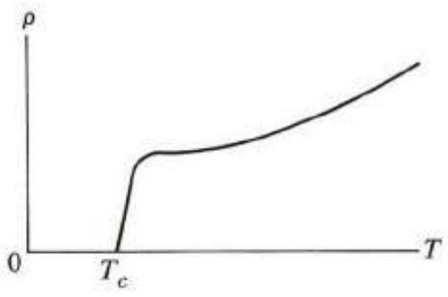
- susceptibilnost: $\chi_F = \frac{g_F \mu_0 \mu_B^2}{1 - \frac{U g_F}{2}}$

Susceptibilnost u brojniku sadrži Paulijevu paramagnetsku susceptibilnost, pojačanu "Stonerovim faktorom" u nazivniku. Kada $Ug_F/2 \to 1$, dolazi do divergencije susceptibilnosti što indicira fazni prijelaz elektronskih spinova u uređeno *feromagnetsko* stanje za infinitezimalno malo vanjsko polje B.

X. SUPRAVODLJIVOST

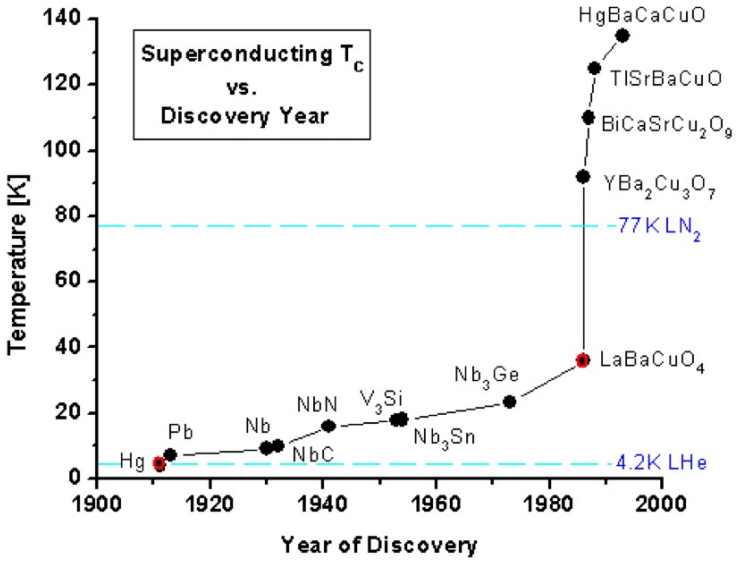
Pojam supravodljivosti ("superconductivity" - SC) obično vežemo uz "vođenje električne struje bez otpora". Odmah se mora istaknuti da supravodljivost ni na koji način nije povezana sa "super-vodljivošću" (iako u engleskom jeziku nazivi koincidiraju) tj. konvencionalnom vodljivošću bez otpora koja bi bila ostvarena u idealnom kristalu (u kojem u najboljem slučaju možemo ostvariti balističku vodljivost). Supravodič predstavlja fundamentalno drugačije osnovno stanje elektronskog podsustava u metalu, kondenzat svih elektrona sparenih u Cooperove parove (aproks. bozonskog karaktera) s koherentnom fazom, koje se ostvaruje faznim prijelazom iz metalnog ili tzv. "normalnog" (N) stanja na niskoj temperaturi. Dapače, metali koji su dobri vodiči, ne mogu čak niti postati supravodiči (npr. zlato ili bakar nisu supravodljivi), već se supravodljivost ostvaruje u relativno lošim konvencionalnim vodičima (olovo, živa, aluminij), a tzv. visokotemperaturna supravodljivost u keramikama (pretežno bakreni oksidi poput YBCO, LaSCO, BSCCO) koje su iznimno loši konvencionalni vodiči. Baš zbog fundamentalno novog mehanizma, koji je neperturbativan, od eksperimentalnog otkrića supravodljivosti (Kamerlingh Onnes, 1911.) prošlo je gotovo 50 godina do teorijskog objašnjenja (Baardeen-Cooper-Schriffer (BCS), 1957; Bogoliubov-Valatin, 1958.).

Eksperimentalno otkriće supravodljivosti pripisuje se Kamerlingh Onnesu koji je mjerio električni otpor žive na vrlo niskoj temperaturi (pronađen je tekući helij i omogućavao je takve eksperimente) te primijetio da ispod temperature od T_c=4.2K otpor ρ pada na nulu.

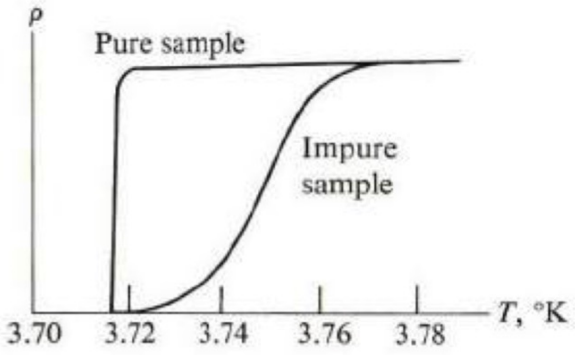


Postavlja se pitanje da li je ρ=0 ispod T_c, ili je samo iznimno malo? Fila i Mills 1963. pokazuju eksperimentalno da je vrijeme gušenja SC struje u supravodljivom prstenu veće od 10^5 godina. Danas se smatra da je u SC stanju ρ=0 egzaktno.

Nakon žive, supravodljivost je ubrzo pronađena i u drugim metalima, i dalje tzv. "niskotemperaturna" tj. vezana za hlađenje tekućim helijem (4.2K), a osamdesetih godina prošlog stoljeća u keramikama temeljenim na bakrenom oksidu nađena je tzv. "visokotemperaturna" (HiTC) supravodljivost (Müller-Bednorz, 1986.). Iznimna tehnološka važnost HiTC supravodiča je supravodljivost koja se može održavati hlađenjem komercijalno isplativim tekućim dušikom (77K) umjesto vrlo skupog tekućeg helija. Mehanizam koji bi objasnio pojavu supravodljivosti u HiTC materijalima do danas nije razjašnjen.



Pokazuje se da prisustvo nečistoća nema presudnu važnost za supravodljivost, veća koncentracija nečistoća smanji oštrinu supravodljivog prijelaza no ne mijenja T_c. Primjer nikla:



Izotopni efekt

Međutim, iako se utjecaj nečistoća pokazao marginalnim, pokazuje se da supstitucija nekog elementa u strukturi supravodiča njegovim izotopom (isti element s jezgrom drugačije mase) mijenja T_c. Npr. za živu:

Ar	199.7	200.7	202.0	203.4
T_c [K]	4.161	4.150	4.143	4.126

Utvrđena je fenomenološka relacija koja veže T_c i masu izotopa M preko eksponentne ovisnosti karakterizirane s α:

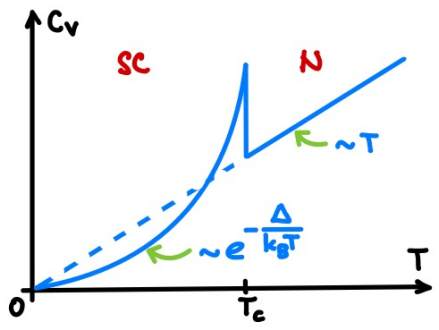
$$T_c \sim \frac{1}{M^{\alpha}}$$

element	Cd	Hg	Mo	Pb	Re	Zn
α	0.5	0.5	0.3	0.5	0.4	0.4

Vidi se da se za većinu supravodiča može približno uzeti $T_c \sim 1/\sqrt{M}$. Sjetimo se rezultata za frekvenciju fononskih modova kristalne rešetke, $\omega \sim 1/\sqrt{M}$. Već odavde intuitivno se naslućuje da T_c ovisi o frekvenciji fonona, a kako se supravodljivost događa u elektronskom podsustavu, da je pojava supravodljivosti povezana s elektron-fonon vezanjem. Pokazat će se da je za mehanizam supravodljivosti odgovorna efektivna elektron-elektron interakcija koja se propagira fononima, a odgovorna je za vezanje elektrona u Cooperov par.

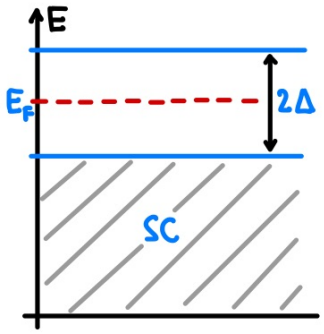
Energijski procijep

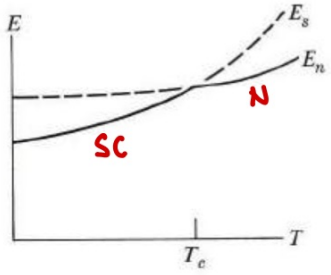
Mjerenje elektronskog doprinosa toplinskom kapacitetu indicira postojanje energijskog procijepa u SC stanju - ima tzv. *aktivacijsko ponašanje*.

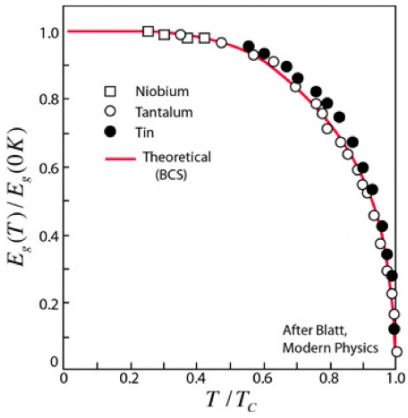


Kao kod poluvodiča i izolatora, kod kojih je u spektru prisutan procijep, eksponencijalna ovisnost indicira da je i u supravodiču čestici (Cooperovom paru) potrebno dovestiti energiju veću od praga (toplina, foton..) da bi ga se pobudilo tj. da postoji procijep u elektronskom spektru između osnovnog i pobuđenog stanja.

Doista, pokazuje se da u SC stanju postoji procijep širine $E_g=2\Delta\sim10^{-3}$eV na Fermijevoj energiji E_F koji "gapira" kompletnu Fermijevu plohu tj. površinu Fermijeve kugle. U tom smislu razvidno je zašto je SC stanje stabilno: ako se Fermijeva energija u osnovnom stanju metalnog slobodnoelektronskog plina (N) nađe u procijepu uslijed stvaranja nekog novog osnovnog stanja, znači da to novo stanje ima nižu energiju od prethodnog jer popunjava samo stanja do donje granice procijepa tj. energije E_F-Δ. Supravodljivi procijep je *parametar uređenja* SC stanja koji ovisi o temperaturi s približnim kritičnim eksponentom 1/2.



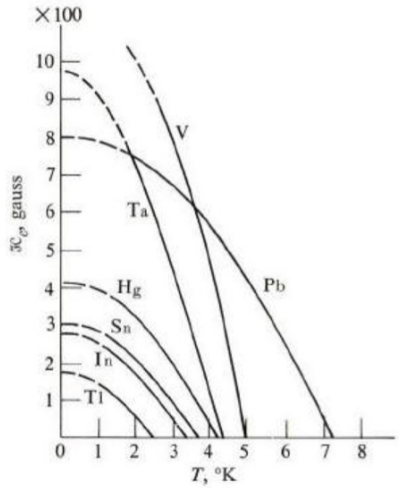


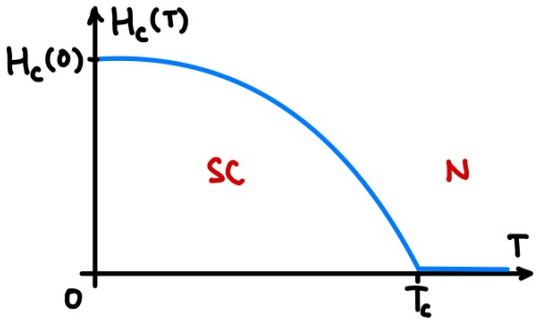


Postavlja se pitanje kako supravodič uopće vodi struju ako ima procijep i potpuno popunjenu vrpcu ispod njega (pokazali smo da je normalni sustav s takvom konfiguracijom izolator)? Odgovor se nalazi u činjenici da u SC stanju ispod procijepa elektroni nisu u normalnom, već kvalitativno drugačijem stanju - makroskopski kondenzat Cooperovih parova s koherentnom fazom koji vodi električnu struju. Raspršenje na potencijalu nečistoće bacilo bi elektron u procijep, a to stanje je zabranjeno, pa samim tim i raspršenje koje vodi na otpor izostaje. Ako je energija, odnosno struja veća od kritične da raspršeni elektron završi u stanju iznad procijepa, SC stanje se urušava.

Magnetsko polje i Meissnerov efekt

Magnetsko polje jače od kritičnog, $H>H_c$, uništava SC stanje pri čemu H_c ovisi o temperaturi.

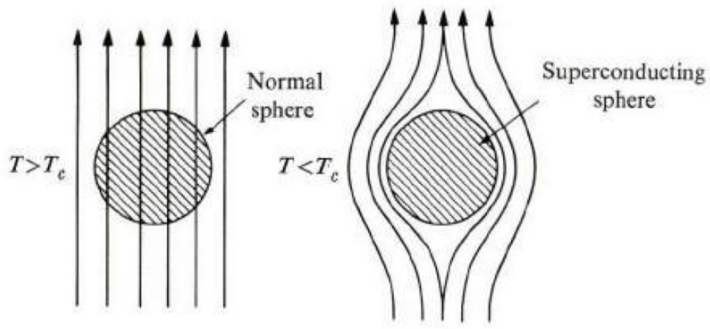




$$H_c(T) \approx H_c(0)\left[1-\left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right] \quad , T<T_c$$

Feromagneti, primjerice, nisu supravodiči, unutrašnja magnetska polja očigledno uništavaju SC stanje.

Magnetsko polje interagira sa supravodičem na vrlo specifičan način. Meissner i Ochsenfeld 1933. izmjerili su da uzorak u SC stanju "istiskuje" vanjsko magnetsko polje kojem je izložen te da je u volumenu supravodiča polje $B=0$ - *Meissnerov efekt*. Uslijed ove pojave SC uzorak, ispravno postavljen, levitira u vanjskom magnetskom polju. Ovdje treba napomenuti da se kriterij za dokazivanje supravodljivosti uzorka sastoji od dva dijela: (1) iščezavanje električnog otpora, (2) Meissnerov efekt.

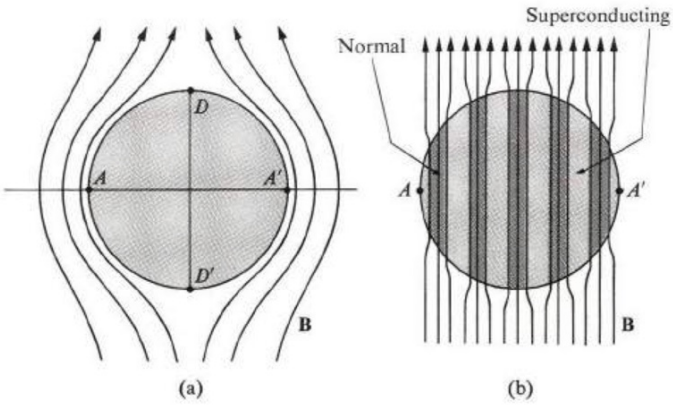


$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H}+\vec{M}) = \mu_0(1+\chi_m)\vec{H}$$

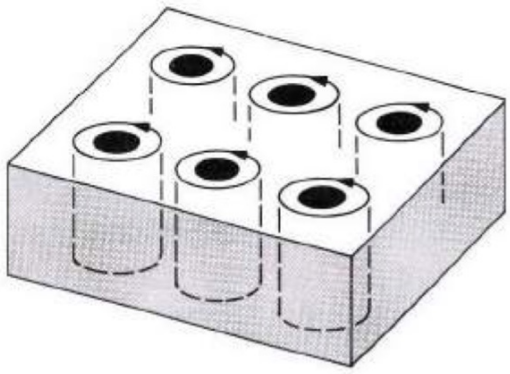
$$\vec{B} = 0 \iff \chi_m = -1 \,,\ \vec{M} = -\vec{H}$$

Uz površinu SC uzorka induciraju se dijamagnetske struje koje točno ponište vanjsko polje u volumenu uzorka. Supravodič je *idealni dijamagnet*.

S obzirom na način prodiranja magnetskog polja u SC uzorak razlikujemo supravodiče *tipa I* i *tipa II*. SC tipa I su gore opisani, magnetsko polje prodire tek u površinu uzorka i eksponencijalno pada prema volumenu, a uz površinu se u tom sloju stvaraju dijamagnetske struje koje idealno poništavaju vanjsko polje i stvaraju učinak njegovog "istiskivanja" iz supravodljivog uzorka. Ta pojava događa se za polja manja od kritičnog H_c, nakon kojeg SC stanje nestaje. SC tipa II imaju kompleksnije ponašanje. Postoje dva kritična polja: H_{c1} i H_{c2}. Za polja manja od H_{c1}, uzorak se ponaša kao SC tipa I, dok iznad polja H_{c2} supravodljivost nestaje. Pri poljima između H_{c1} i H_{c2}, polje djelomično prodire u uzorak na vrlo specifičan način, o obliku *Abrikozovljevih virova* ("vortex"). Abrikozovljevi virovi područja su uzorka u normalnom stanju kroz koja magnetsko polje ulazi u uzorak čiji je ostatak supravodljiv.



$H < H_{c1}$ $\quad$ $H_{c1} < H < H_{c2}$



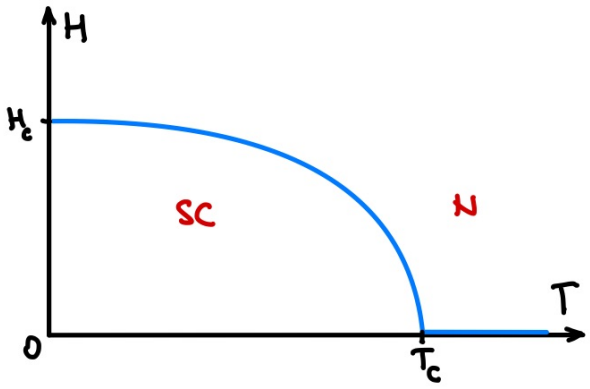
Abrikozovljevi virovi

Abrikozovljevi virovi organiziraju se u 2D rešetku heksagonalnog tipa (*Abrikozovljeva rešetka*) kad su najstabilniji. Uz rubove područja Abrikozovljevih virova također teku dijamagnetske struje koje potpuno poništavaju magnetsko polje u supravodljivom dijelu uzorka. Specifičnost magnetskog toka u svakom Abrikozovljevom viru je da je *kvantiziran*:

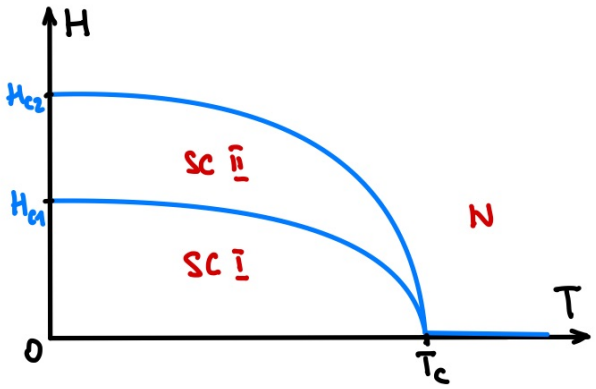
$\Phi = \int \vec{B} \cdot d\vec{S} = n \cdot \Phi_0$, $n = 0, 1, 2, \ldots$ gdje je $\Phi_0 \equiv \frac{h}{2e} = 2.0678 \cdot 10^{-15}$ Wb

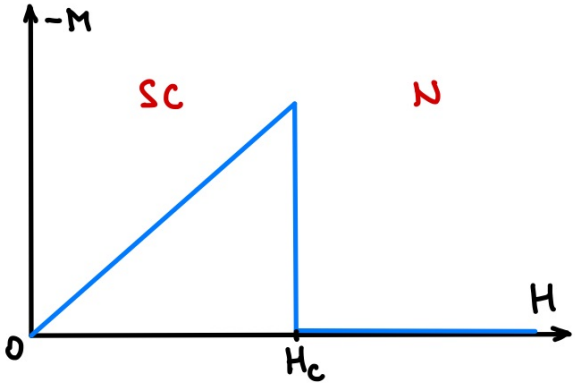
↑ KVANT MAGNETSKOG TOKA

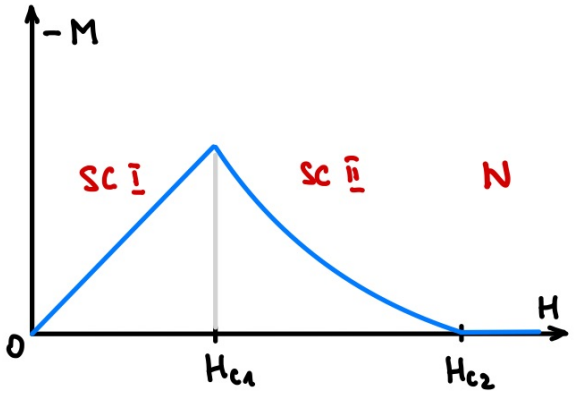
SC tip I

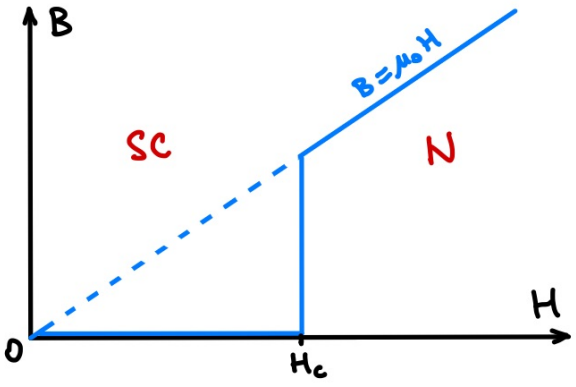


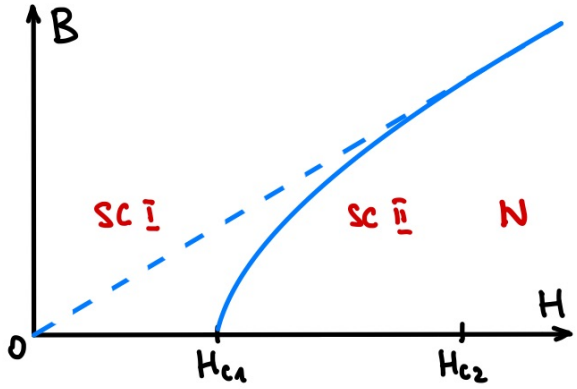
SC tip II











Elektrodinamika supravodiča

Da bismo dobili analitički uvid u procese koje magnetsko polje vrši nad supravodljivim sustavom, treba konstruirati elektrodinamički model koji će uzeti u obzir specifičnosti SC stanja. Ono što valja naći jest odzivna funkcija struja-vektorski potencijal statičkog magnetskog polja, tj. $\mathbf{J}=\mathscr{K}(\mathbf{q})\mathbf{A}$ u okviru linearnog odziva, pošavši od hamiltonijana problema u kojem koristimo Coulombovo baždarenje $\nabla\cdot\mathbf{A}=0$:

$$\mathcal{H}=\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2m}\left(\vec{p}_i-e\vec{A}\right)^2=\sum_{i=1}^{N}-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2+\sum_{i=1}^{N}\frac{ie\hbar}{2m}\left(\vec{\nabla}_i\cdot\vec{A}+\vec{A}\cdot\vec{\nabla}_i\right)+\frac{ne^2}{2m}\underbrace{A^2}_{\sim A^2}$$

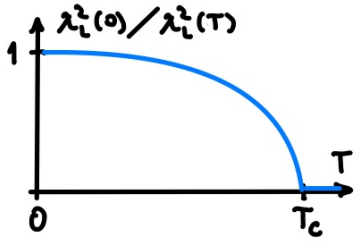
Kanonski impuls je $\mathbf{p}=m\mathbf{v}-e\mathbf{A}$, pa je semiklasična brzina koja definira struju $\mathbf{v}=\mathbf{p}/m+(e/m)\mathbf{A}$. Na temelju toga možemo pisati struju $\mathbf{J}=\sum -e\mathbf{v}_i$ u obliku:

$$\vec{J}=\underbrace{\sum_{i=1}^{N}\frac{-e}{m}\vec{p}_i}_{\text{PARAMAGNETSKI DOPRINOS}}\underbrace{-\frac{ne^2}{m}\vec{A}}_{\text{DIJAMAGNETSKI DOPRINOS}}$$

Dijamagnetski doprinos može se direktno očitati, no za izračun paramagnetskog morali bismo izračunati osnovno stanje određeno hamiltonijanom $\mathscr{H}$ tj. spektar. To je prilično kompliciran postupak koji nećemo provoditi u okviru ovog kursa, a vodi na Londonovu jednadžbu u $q=0$ granici te, ako se uzme u obzir nelokalnost odziva $q\neq 0$, na Pippardove jednadžbe. U jednostavnijoj granici homogenog magnetskog polja ($q=0$) može se pokazati:

$$\vec{J}=\underbrace{-\lambda_L^{-2}(T)}_{K_0}\vec{A}_0$$

LONDONOVA JEDNADŽBA



gdje je: $\lambda_L(0)=\frac{m}{\mu_0 n e^2}$

Iz rezultata je vidljivo da se u normalnom (metalnom) stanju paramagnetski i dijamagnetski doprinos egzaktno dokinu ($\mathscr{K}_0=0$) dok u SC stanju dijamagnetski doprinos dominira ($\mathscr{K}_0<0$), a maksimalan je na $T=0$.

Omjer s gornje slike ima još jedno fizikalno značenje: $\frac{\lambda_L^2(0)}{\lambda_L^2(T)} = \frac{n_{sc}(T)}{n}$

Njime je određen omjer broja elektrona koji sudjeluju u SC stanju spram ukupnog broja elektrona, ovisno o temperaturi.
Intuitivno, da bi objasnili opažanja, Gorter i Casimir predlažu fenomenološki *model dva fluida* (SC i N komponenta) i postuliraju:

$$n_{sc}(T) = n\left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^4\right]$$

U okviru modela dva fluida možemo dati pojednostavljeni, fenomenološki nacrt izvoda Londonove jednadžbe:
U SC stanju elektron se giba bez otpora pa klasična jednadžba gibanja glasi:

$$\left.\begin{aligned} \dot{\vec{v}}_{sc} &= -\frac{e}{m}\vec{E} \\ \vec{j}_{sc} &= -e\, n_{sc}\vec{v}_{sc} \end{aligned}\right\} \Rightarrow \dot{\vec{j}}_{sc} = \frac{n_{sc}e^2}{m}\vec{E} \qquad (I)$$

Stacionarno rješenje jednadžbe ($d\mathbf{J}/dt=0$) pokazuje da je struja u SC stanju konstantna tj. da je $\mathbf{E}=0$. Iz 3. Maxwellove jednadžbe, $\nabla\times\mathbf{E}=-\partial\mathbf{B}/\partial t$, nalazimo da je $\partial\mathbf{B}/\partial t=0$ tj. $\mathbf{B}=$const. To je u očiglednom kosu s eksperimentalno opaženim Meissnerovim efektom koji kaže da je $\mathbf{B}=0$ u SC uzorku. Na temelju toga, London postulira sljedeću modificiranu relaciju:

$$\dot{\vec{B}} = -\frac{m}{n_{sc}e^2}\vec{\nabla}\times\dot{\vec{j}}_{sc} \Rightarrow \vec{B} = \text{const.} \times \qquad \longrightarrow \qquad \vec{B} = -\frac{m}{n_{sc}e^2}\vec{\nabla}\times\vec{j}_{sc} \Rightarrow \vec{B} = 0 \checkmark \qquad (II)$$

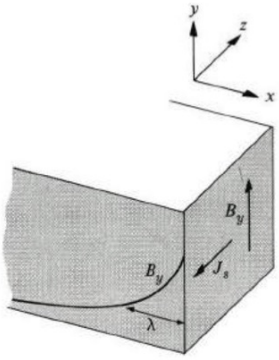
Jednadžbe (I) i (II) predstavljaju drugi iskaz Londonove jednadžbe.
Pođimo od 4. Maxwellove jednadžbe:

$$\vec{\nabla}\times\vec{B} = \mu_0\vec{j}_{sc} \;\Big|\; \vec{\nabla}\times \quad , \text{ gdje je: } \vec{\nabla}\times\vec{\nabla}\times\vec{B} = \vec{\nabla}\underbrace{(\vec{\nabla}\cdot\vec{B})}_{=0} - \nabla^2\vec{B}$$

$$\overset{(II)}{\Rightarrow} \nabla^2\vec{B} = \frac{\mu_0 n_{sc}e^2}{m}\vec{B}$$

Postavimo polubeskonačni uzorak tako da je *x*-smjer okomit na površinu, a magnetsko polje u *y*-smjeru. Jednadžba glasi:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} B_y = \frac{\mu_0 n_{sc} e^2}{m} B_y \quad \Rightarrow \quad B_y(x) = B_y(0)\, e^{-\frac{x}{\lambda}} \quad ; \quad \lambda \equiv \sqrt{\frac{m}{\mu_0 n_{sc} e^2}}$$



Magnetsko polje eksponencijalno opada kako prodire u uzorak duž *x*-smjera, gdje λ ima fizikalno značenje *penetracijske dubine* polja u uzorak.

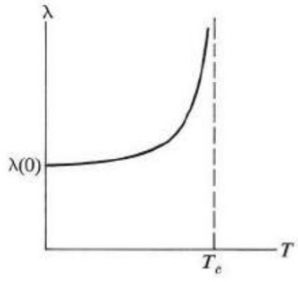
Našavši polje, nije teško naći "super-struju":

$$\vec{J}_{sc} = \frac{1}{\mu_0} \vec{\nabla} \times \vec{B} = \frac{1}{\mu_0} \begin{vmatrix} \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ \partial_x & \partial_y & \partial_z \\ 0 & B_y(x) & 0 \end{vmatrix} = \frac{1}{\mu_0} \frac{\partial B_y(x)}{\partial x} \hat{z} = -\frac{1}{\mu_0 \lambda} B_y(x) \hat{z}$$

$$J_{sc}^{(z)}(x) = -\underbrace{\sqrt{\frac{n_{sc} e^2}{\mu_0 m}}\, B_0}_{J_{sc}(0)}\, e^{-\frac{x}{\lambda}}$$: površinska struja u z-smjeru do dubine λ u x-smjeru

Gornji izraz predstavlja dijamagnetsku struju odgovornu za Meissnerov efekt.
Fenomenološki izraz za temperaturnu ovisnost dubine penetracije polja u okviru modela dva fluida je:

$$\lambda(T) = \lambda \left[1 - \frac{T^4}{T_c^4} \right]^{-\frac{1}{2}}$$



Teorija supravodljivosti (BCS)*

Teorijsko objašnjenje fenomena supravodljivosti (niskotemperaturne u okviru BCS teorije), zahtijeva tri koraka:

1 - Privlačna efektivna elektron-elektron interakcija
2 - Cooperov problem: vezano stanje 2 elektrona u prisustvu Fermijevog mora (Cooperov par)
3 - BCS valna funkcija - koherentno stanje svih Cooperovih parova

1 - Privlačna efektivna elektron-elektron interakcija

Ranije smo intuitivno spomenuli da je za niskotemperaturnu supravodljivost odgovorno elektron-fonon vezanje. Rigorozno rješenje uključivalo bi razmatranje Fröhlichovog hamiltonijana koji opisuje to vezanje te kanonsku transformaciju kojom se eliminiraju svi doprinosi raspršenja prvog reda (elektron-fonon), koji vode na otpor, a zadrže doprinosi drugog reda (elektron-fonon-elektron) koji vode na efektivnu elektron-elektron interakciju izmjenom fonona. Zbog matematičke kompliciranosti taj postupak nećemo provoditi, ali ćemo problem rješiti u okviru tzv. "*elektrodinamičkog pristupa*", u kojem ćemo privlačnu interakciju izvesti preko dielektrične funkcije, a koji daje kvalitativno isti rezultat.

Polazimo od "jellium" modela u kojem uvodimo modifikaciju: do sad homogenu i nepomičnu pozitivnu pozadinu promatramo kao *pokretnu*. Pri tome je od iznimne važnosti odnos karakterističnih brzina kojima gibanje vrše elektroni i pozitivna pozadina. Karakteristična brzina gibanja elektrona je Fermijeva brzina $v_F \sim 10^6$m/s. Za specifična gibanja pozitivne pozadine odgovorni su ioni kristalne rešetke koji vrše fononske pomake s karakterističnom brzinom zvuka $v_S \sim 10^3$m/s. Pokazat će se da je odnos $v_F \gg v_S$ ključan za postizanje privlačne e-e interakcije te time i za samu supravodljivost. Kako su elektroni puno brži od pomaka pozitivne pozadine, možemo ih promatrati u adijabatskoj granici, praktički kao da svaki fononski pomak odgovore praktički trenutno, odnosno da im se odziv može

dobro opisati statičkom Thomas-Fermijevom dielektričnom funkcijom. Pomake pozitivne pozadine modeliramo kao dugovalne oscilacije pozitivne ionake plazme (analogno elektronskoj plazmi, ali s drugačijom karakterističnom frekvencijom zbog puno veće mase iona). Za opis dielektričnog odgovora upotrijebit ćemo dielektričnu funkciju plazme. U "jelliumu" koji sadrži elektronski i ionski podsustav, elektroni predstavljaju izvor zasjenjenja za ione, a ioni (tj. pomična pozitivna pozadina) za elektrone, svaki sa svojim karakterističnim dielektričnim odgovorom. Cilj nam je izračunati totalnu dielektričnu funkciju ε_r i vidjeti kako ona modificira elektron-elektron interakciju. Ranije smo pokazali vezu vanjske smetnje Φ_f i ukupne energije s odzivom $\Phi = \Phi_f/\varepsilon_r$. tj. $\varepsilon_r \Phi = \Phi_f$. Problem ćemo razložiti u tri karakteristične slike koje možemo matematički opisati:

a) elektroni zasjenjuju vanjsku smetnju Φ_f + ione Φ_{ion} svojim dielektričnim odgovorom ε_{el} ($\Phi_f + \Phi_{ion}$ je smetnja za elektronski podsustav):

$$\varepsilon_{el}\,\Phi = \Phi_f + \Phi_{ion}$$

b) ioni zasjenjuju vanjsku smetnju Φ_f + elektrone Φ_{el} svojim dielektričnim odgovorom ε_{ion} ($\Phi_f + \Phi_{el}$ je smetnja za ionski podsustav):

$$\varepsilon_{ion}\,\Phi = \Phi_f + \Phi_{el}$$

c) elektroni+ioni zasjenjuju vanjsku smetnju Φ_f svojim ukupnim dielektričnim odgovorom ε_r (Φ_f je smetnja za elektronski+ionski podsustav):

$$\varepsilon_r\,\Phi = \Phi_f$$

$$(a)+(b)-(c): \quad (\varepsilon_{el} + \varepsilon_{ion} - \varepsilon_r)\,\Phi = \underbrace{\Phi_f + \Phi_{el} + \Phi_{ion}}_{=\Phi} \quad | : \Phi$$

$$\Rightarrow \varepsilon_r = \varepsilon_{el} + \varepsilon_{ion} - 1$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\varepsilon_r} = \frac{1}{\varepsilon_{el}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\varepsilon_{ion}}{\varepsilon_{el}} - \frac{1}{\varepsilon_{el}}}$$

Ranije smo izveli:

$\varepsilon_{el}(q,\omega) = 1 + \frac{k_{TF}^2}{q^2}$: THOMAS-FERMI ($\omega = 0$)

$\varepsilon_{ion}(q,\omega) = 1 - \frac{\Omega_p^2}{\omega^2}$: nezasjenjena ionska plazma s frekvencijom plazme Ω_p

$\Omega_p^2 = \frac{Q^2 n_i}{\varepsilon_0 M} = \frac{zm}{M}\frac{e^2 n}{\varepsilon_0 m} = \frac{zm}{M}\omega_p^2$ ← elektronska

($Q = ze$)

$n_i = \frac{n}{z}$: naboj i koncentracija iona mase M

$$\frac{1}{\varepsilon_r} = \frac{1}{\varepsilon_{el}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{1}{\varepsilon_{el}} - \frac{\Omega_p^2}{\omega^2} - \frac{1}{\varepsilon_{el}}} = \frac{1}{\varepsilon_{el}} \cdot \frac{1}{1 - \frac{\Omega_p^2}{\varepsilon_{el}}\frac{1}{\omega^2}}$$

← zasjenjena ionska plazma!

$$\frac{\Omega_p^2}{\varepsilon_{el}} = \frac{q^2\Omega_p^2}{q^2 + k_{TF}^2} \approx \frac{\Omega_p^2}{k_{TF}^2} q^2 = \frac{\frac{zm}{M}\frac{e^2 n}{\varepsilon_0 m}}{\frac{e^2 q_F}{\varepsilon_0}} q^2 = \frac{1}{3}\frac{zm}{M} v_F^2 q^2 \equiv \omega_{BS}^2(q)$$

($q \ll k_{TF}$)

$q_F = \frac{3n}{2\varepsilon_F}$, $E_F = \frac{mv_F^2}{2}$

$$\omega_{BS}(q) = \sqrt{\frac{1}{3}\frac{zm}{M}} v_F \cdot q \approx v_s q$$: BOHM-STAVEROV FONON

($\frac{zm}{M} \ll 1$; $\sim v_s$ (brzina zvuka))

Zasjenjenjem frekvencije ionske plazme elektronskom dielektričnom funkcijom dobili smo frekvenciju akustičkog fonona u dugovalnoj (Debyevoj) granici - to je tzv. Bohm-Staverov fonon, ključan za privlačnu e-e interakciju koju tražimo.

Vratimo se na totalnu dielektričnu funkciju:

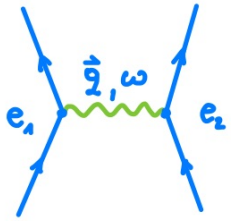
$$\frac{1}{\varepsilon_r(q,\omega)} = \frac{q^2}{q^2 + k_{TF}^2} \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_{BS}^2(q)}$$

Ovom dielektričnom funkcijom zasjenit ćemo golu kulonsku interakciju elektrona u "jelliumu" $\Phi_f = -eV(q)$ i vidjeti kakvom ukupnom efektivnom interakcijom Φ ga "vidi" i s njim interagira drugi elektron.

$$\Phi(q,\omega) = \frac{\Phi_f}{\varepsilon_r(q,\omega)} = \frac{e^2}{\varepsilon_0 q^2} \cdot \frac{q^2}{q^2 + k_{TF}^2} \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_{BS}^2(q)} = \underbrace{\frac{e^2}{\varepsilon_0(q^2 + k_{TF}^2)}}_{\text{zasjenjena statička kulonska interakcija (THOMAS-FERMI)}} \underbrace{\frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_{BS}^2(q)}}_{\text{retardacijski efekt ovisan o frekvenciji}}$$

Vidimo da je rezultat "jellium" modela u kojem je pozitivna pozadina bila nepomična (Thomas-Fermi statički zasjenjeni potencijal - Yukawin potencijal) sada dobio dodatni frekventno ovisan faktor, tzv. *retardacijski faktor*. Retardacija interakcije je pojava koja se javlja kada odziv vremenski kasni za pobudom zbog konačne brzine odziva u smislu vremena redistribucije konstituenata sustava. Prije upuštanja u analizu rezultata, uvedimo još jedno pojednostavljenje: aproksimirat ćemo, sad kad znamo koja mu je priroda, frekvenciju Bohm-Staverovog akustičnog fonona (koja je ovisna i o valnom broju q) karakterističnom frekvencijom akustičkih fonona, Debyevom frekvencijom ω_D.

$$\Phi(q,\omega) = \frac{e^2}{\varepsilon_0(q^2 + k_{TF}^2)} \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_D^2} = \frac{e^2}{\varepsilon_0(q^2 + k_{TF}^2)} \left(1 + \frac{\omega_D^2}{\omega^2 - \omega_D^2}\right)$$



U gornjem izrazu $\hbar q$ predstavlja impuls, a $\hbar\omega$ energiju izmijenjenu intrakcijom elektrona e_1 i e_2 posredstvom fonona (kako prikazuje Feynmanov dijagram na slici).

Razmotrimo granične slučajeve:

a) $\omega=0$: retardacija odziva praktički ne postoji, pozitivna pozadina trenutno se redistribuira i zasjeni elektronsku smetnju pa e_1 i e_2 "ne vide" jedan drugog tj.

$$\Phi = 0$$

b) $\omega \to \infty$: retardacija odziva je beskonačno duga, pozitivna pozadina je statična i nikad se ni ne pomakne - rezultat se svodi na statičku Thomas-Fermi sliku

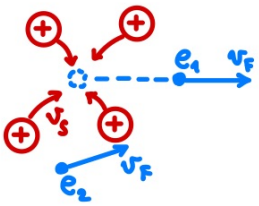
$$\Phi(q,\omega) = \lim_{\omega\to\infty} \frac{e^2}{\varepsilon_0(q^2+k_{TF}^2)}\left(1+\frac{\omega_D^2}{\omega^2-\omega_D^2}\right) = \frac{e^2}{\varepsilon_0(q^2+k_{TF}^2)} > 0$$

Frekvencija ω ne mora biti beskonačna, ali dok god je veća od Debyeve frekvencije ω_D, $\Phi>0$ tj. e-e interakcija je odbojna.

c) $\omega \lesssim \omega_D$: frekvencija je približno jednaka, ali *manja* od Debyeve - interakcija mijenja predznak i postaje negativna, tj. efektivna e-e interakcija postaje *privlačna*. Ovo vrijedi dok god je frekvencija fonona koji se izmjenjuje e-e interakcijom manja od Debyeve, ali što je ona manja, manja je i interakcija ($\Phi \sim \omega$ u brojniku izraza). Najsnažnija efektivna privlačna e-e interakcija dobiva se izmjenom fonona frekvencije skoro jednake Debyevoj, ali još uvijek manje (nazivnik izraza tada je najmanji).

$$\Phi(q,\omega) = \frac{e^2}{\varepsilon_0(q^2+k_{TF}^2)}\frac{\omega^2}{\omega^2-\omega_D^2} < 0 \quad \checkmark$$

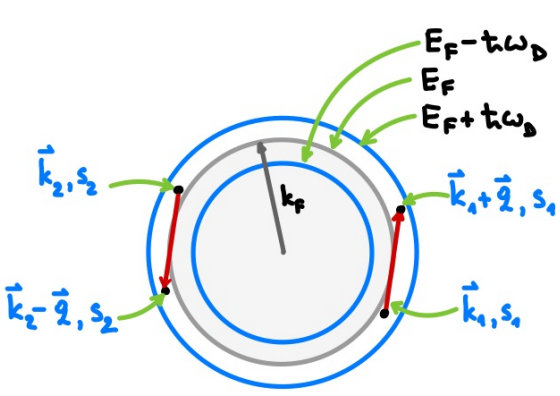
$\omega^2-\omega_D^2 < 0$



Intuitivno možemo pokušati razumjeti ovaj rezultat zamislivši elektron e_1 koji je Fermijevom brzinom prošao "jelliumom" i izazvao da se ionska rešetka odazove i krene ga zasjeniti brzinom zvuka (koja je puno manja). Ionska rešetka zgusne se na tom mjestu, ali elektron, puno brži, već je napustio to mjesto i tu ostaje nekompenzirana koncentracija pozitivnog naboja koju "vidi" drugi elektron e_2 i bude privučen. Ovaj efekt naziva se "*prezasjenjenje*" ("*overscreening*") interakcije. Pritom je ključno da retardacija interakcije bude optimalna. Niti prebrzi odziv rešetke (potpuno prezasjeni interakciju pa ona bude zanemariva), ni prespori (ne prezasjeni interakciju dovoljno pa ona ostane odbojna) ne vode na traženi efekt privlačne e-e interakcije.

2 - Cooperov problem

U (*1*) smo pokazali da e-e interakcija u prisustvu pomične ionske rešetke može biti privlačna. Međutim, privlačna interakcija nije garancija kvantnomehaničkog vezanog stanja. U prirodi su poznati sustavi s privlačnom interakcijom kod kojih naprosto potencijalna jama nije "dovoljno duboka" da se u njoj formira kvantno stanje. Tzv. Cooperov problem je kvantnomehanički problem dva elektrona s privlačnom interakcijom, ali u prisustvu Fermijevog mora ostalih elektrona na niskoj temperaturi tj. T=0 u našem razmatranju. Pokazuje se da je upravo prisustvo Fermijevog mora, koje s dva promatrana elektrona međudjeluje samo Paulijevim principom, ključno za formiranje vezanog stanja tj. egzistenciju rješenja Schrödingerove jednadžbe s energijom manjom od 0.
Na T=0 aktivni elektroni su na Fermijevoj plohi ($|\mathbf{k}|=k_F$), a pokazali smo da je izmijenjena energija za privlačnu interakciju reda veličine $\hbar\omega_D$. Elektrone koji bi formirali Cooperove parove tražimo dakle u tankom sloju debljine $2\hbar\omega_D$ (raspršenje s promjenom energije $\pm\hbar\omega_D$) oko Fermijeve energije E_F, ili $2\omega_D/v_F$ oko k_F. Pritom valja paziti na ispravnu simetrizaciju dvoelektronske valne funkcije (antisimetrična) tj. uzeti u obzir i spin elektrona.



Cooper formulira problem na sljedeći način: na potpuno popunjenu Fermijevu kuglu stanja $|\mathbf{k}|<k_F$ dodaje dva ekstra elektrona na položajima $\mathbf{r}_1$ i $\mathbf{r}_2$ *izvan nje* ($|\mathbf{k}_1|$, $|\mathbf{k}_2| > k_F$) koji interagiraju izmjenom fonona privlačnom interakcijom $\Phi(|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|)$.

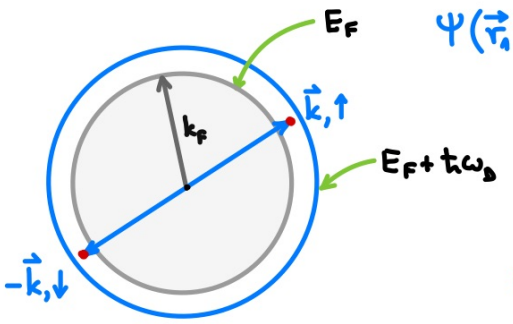
$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$$

Doprinos $\mathscr{H}_0$ je obični kinetički hamiltonijan slobodnog elektrona. U tretmanu interakcijskog člana preskočit ćemo više tehničkih koraka koji se odnose na razvoj po sfernim harmonicima i navesti samo rezultat.

Interakcijski član hamiltonijana aproksimirat ćemo negativnom (privlačna interakcija) konstantom interakcije $-|\mathfrak{g}|^2$ u recipročnom prostoru ($\mathfrak{g}$ je konstanta elektron-fonon vezanja iz Fröhlichovog hamiltonijana) unutar ljuske između E_F i $E_F+\hbar\omega_D$, a nulom izvan nje:

$$\Phi(\vec{r}_1-\vec{r}_2) \approx -|\mathfrak{g}|^2\,\delta(\vec{r}_1-\vec{r}_2) \quad , \quad \omega<\omega_D$$

Dvoelektronska valna funkcija koja ulazi u Schrödingerovu jednadžbu $\mathscr{H}\Psi(\mathbf{r}_1,s_1;\mathbf{r}_2,s_2)=E\Psi(\mathbf{r}_1,s_1;\mathbf{r}_2,s_2)$ mora biti antisimetrična. Ona se sastoji od produkta koordinatnog $\varphi(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)$ i spinskog dijela $\chi(s_1,s_2)$ koji stoga moraju imati suprotni paritet. U BCS pristupu optimumom se pokazuje spinski singlet (antisimetrična $\chi(s_1,s_2)$ - suprotni spinovi) i simetrična koordinatna funkcija s obzirom na permutaciju elektrona 1 i 2. Valnu funkciju pišemo u sustavu centra mase u kojem se javlja relativna koordinata $\mathbf{r}=\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2$, a dio koji opisuje gibanje centra mase (tj. kinetičku energiju Cooperovog para) naprosto ispuštamo jer ne doprinosi energiji vezanog stanja. Koordinatni dio prikazat ćemo, nadalje, kao superpoziciju (ravnih valova) *neokupiranih* elektronskih stanja.



$$\Psi(\vec{r}_1,s_1;\vec{r}_2,s_2) = \varphi(\vec{r}_1-\vec{r}_2)\frac{1}{\sqrt{2}}\left[|\uparrow,\downarrow\rangle - |\downarrow,\uparrow\rangle\right]$$

A: $\chi(s_1,s_2) = -\chi(s_2,s_1)$

S: $\varphi(\vec{r}_1-\vec{r}_2)=\varphi(\vec{r}_2-\vec{r}_1)$

$$\varphi(\vec{r}_1-\vec{r}_2) = \sum_{|\vec{k}|>k_F} \varphi_{\vec{k}}\, e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_1}\cdot e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_2} \qquad e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

neokupirana stanja - ovo ograničenje posljedica je postojanja Fermijevog mora i pokazuje se ključnim za vezano stanje e_1 i e_2

Uzimajući u obzir poznato rješenje Schrödingerove jednadžbe za slobodni elektron, $\mathscr{H}_0\varphi(\mathbf{r}_1\text{-}\mathbf{r}_2)=2\epsilon_k\varphi(\mathbf{r}_1\text{-}\mathbf{r}_2)$, gdje faktor 2 dolazi jer su dva elektrona u igri, Schrödingerova jednadžba ukupnog problema daje:

$$\left[\mathcal{H}_0+\phi(|\vec{r}|)\right]\psi(\vec{r})=E\,\psi(\vec{r}) \quad\Rightarrow\quad (E-2\epsilon_k)\psi_k=\sum_{|\vec{k}'|>k_F}\Phi_{kk'}\psi_{k'}$$

$$\Phi_{kk'}=\int d^3r\,\phi(|\vec{r}|)\,e^{i(\vec{k}'-\vec{k})\vec{r}}$$

Kad uvedemo ranije navedeno pojednostavljenje u obliku interakcijskog člana (konstanta $-|\mathfrak{g}|^2$ u recipročnom prostoru), nalazimo:

$$\psi_k=\frac{-|\mathfrak{g}|^2}{E-2\epsilon_k}\sum_{|\vec{k}'|>k_F}\psi_{k'}\Bigg|\sum_{|\vec{k}|>k_F}$$

$$\sum_{|\vec{k}|>k_F}\psi_k=\sum_{|\vec{k}'|>k_F}\psi_{k'}\cdot\sum_{|\vec{k}|>k_F}\frac{-|\mathfrak{g}|^2}{E-2\epsilon_k} \quad\Rightarrow\quad 1=\sum_{|\vec{k}|>k_F}\frac{-|\mathfrak{g}|^2}{E-2\epsilon_k}$$

Sumu po $\mathbf{k}$ pretvorimo u integral po energiji (od E_F do $E_F+\hbar\omega_D$, pa pomakom varijable od 0 do $\hbar\omega_D$ tj. ishodište mjerenja energije smjestimo na Fermijevu energiju E_F) te uzmemo u obzir da je ljuska po kojoj integriramo uska u smislu da je gustoća stanja gotovo konstantna i približno jednaka g_F, čime konačno dobivamo jednadžbu za spektar energije para $E=2E_F+\Delta E$ (mjerene od $2E_F$):

$$1=-|\mathfrak{g}|^2 g_F\int_0^{\hbar\omega_D}\frac{d\epsilon}{\Delta E-2\epsilon}=-\frac{1}{2}\ln\frac{\Delta E-2\hbar\omega_D}{\Delta E} \quad\Rightarrow\quad \Delta E=\frac{2\hbar\omega_D}{e^{\frac{2}{|\mathfrak{g}|^2 g_F}}-1}\approx -2\hbar\omega_D\,e^{-\frac{2}{|\mathfrak{g}|^2 g_F}}$$

$$|\mathfrak{g}|^2 g_F\ll 1$$

Nekoliko važnih zaključaka slijedi iz ovog rezultata:
(1) Energija para ΔE je negativna (tj, $E<2E_F$), dakle postoji vezano stanje - Cooperov par. Fermijevo more normalnih (nevezanih) elektrona nestabilna je spram kreiranja para vezanih elektrona (on je stanje niže energije - novo osnovno stanje). Energija vezanja proporcionalna je fononskoj frekvenciji ω_D, modificiranoj faktorom koji unosi snagu vezanja $\mathfrak{g}$.

(2) Na T=0, vezano stanje postoji i za infinitezimalno slabo vezanje $\mathfrak{g}$!
Prisustvo popunjenog Fermijevog mora kroz Paulijev princip omogućava taj rezultat. Tehnički, to je realizirano oktroiranjem gore navedene sumacije po $\mathbf{k}$, bez kojeg ne bi bilo ni vezanog stanja. Kako se temperatura diže, paulijevski utjecaj Fermijeve kugle slabi i potrebna je konačna, sve jača interakcija za opstojnost Cooperovog para. Stoga je supravodljivost niskotemperaturni efekt (za "visokotemperaturnu" još nemamo teorijsko objašnjenje - ne nalazimo mediator koji bi osigurao dovoljno snažno vezanje na tim temperaturama).
(3) Granica $\mathfrak{g}$=0 nije analitička - ne može se razvijati po $\mathfrak{g}$ tj. ovaj rezultat ne može se dobiti računom smetnje.

3 - BCS valna funkcija

Nakon što je pokazana mogućnost egzistencije Cooperovog para i nestabilnost Fermijevog mora spram njegovog formiranja, sljedeći korak u objašnjenju supravodljivosti u okviru BCS modela je postuliranje da *svi elektroni* u $\hbar\omega_D$-okolini Fermijeve površine podliježu tom scenariju, tj. da su svi vezani u Cooperove parove. Nadalje, fundamentalni Schrifferov korak je postuliranje valne funkcije svih Cooperovih parova kao *koherentnog stanja* - posebnog mnogočestičnog kvantnomehaničkog objekta s koherentnom fazom svih konstituenata koji iz kvantnog režima "preživi" i u makroskopsku, klasičnu granicu (primjeri su: supravodljivost, LASER, suprafluidnost u Bose-Einsteinovim kondenzatima,…).
Najpogodnijom za opis mnogočestičnih pojava pokazuje se baza broja čestica u kojoj razapinjemo Hilbertov prostor rješenja. Radi se o reprezentaciji prostora nad kojim operiraju operatori stvaranja i poništenja čestice u nekom kvantnom stanju, redistribuirajući ih po stanjima notirajući njihov broj, a rezultat je u konačnici ekvivalentan drugim reprezentacijama. Osnovnim stanjem problema $|0\rangle$, "vakuumom" bez i jednog pobuđenog objekta (Cooperov par, elektron izvan Fermijeve kugle itd.) smatramo jako degenerirano mnogočestično stanje elektrona u Fermijevoj kugli na T=0.

$c_{\vec{k}}^{+}$: operator stvaranja elektrona u stanju **k**

$c_{\vec{k}}$: operator poništenja elektrona u stanju **k**

$$c_{\vec{k}}^{+}|0\rangle = \begin{cases} |\vec{k}\rangle & ,|\vec{k}|>k_F \\ 0 & ,|\vec{k}|<k_F \end{cases}$$

: Fermijevo more + 1 elektron u stanju **k**

: nula jer je stanje već popunjeno

$$c_{\vec{k}}|0\rangle = \begin{cases} |\vec{k}\rangle & ,|\vec{k}|<k_F \\ 0 & ,|\vec{k}|>k_F \end{cases}$$

: Fermijevo more - 1 elektron u stanju **k**

: nula jer je stanje bilo nepopunjeno

$$c_{\vec{k}}|\vec{k}\rangle = |0\rangle \;,\; c_{\vec{k}}^{+}|\vec{k}\rangle = 0 \;,\; (c_{\vec{k}}^{+})^2|0\rangle = 0$$

komutacijske relacije: $[c_k, c_{k'}^{+}] = \delta_{k,k'}$, $[c_k^{+}, c_{k'}^{+}] = 0$, $[c_k, c_{k'}] = 0$

operator stvaranja Cooperovog para: $\hat{P}_{\vec{k}}^{+} = c_{\vec{k}\uparrow}^{+} c_{-\vec{k}\downarrow}^{+}$; $\hat{P}_{\vec{k}}^{+}|0\rangle = |\vec{k}\uparrow, -\vec{k}\downarrow\rangle$

$(\hat{P}_{\vec{k}}^{+})^2|0\rangle = 0$ ⊗

BCS valna funkcija: $\Psi_{BCS} = N e^{\sum_k^{|\vec{k}|>k_F} \alpha_k \hat{P}_k^{+}}|0\rangle = N \prod_{\vec{k}}^{\circ}(1+\alpha_k \hat{P}_k^{+})|0\rangle$

normalizacijska konstanta

faktor za varijacijski račun

razvoj eksponencijalne funkcije i korištenje relacije ⊗

Normiranje BCS valne funkcije $|\Psi_{BCS}|^2 = 1$ vodi na oblik:

$$\Psi_{BCS} = \prod_{\vec{k}}^{\circ}(u_k^{*} + v_k^{*}\hat{P}_k^{+})|0\rangle \;, \qquad u_k^{*} = \frac{1}{1+|\alpha_k|^2} \;\; \& \;\; |u_k|^2 + |v_k|^2 = 1$$

$$v_k^{*} = \frac{\alpha_k}{1+|\alpha_k|^2}$$

Zbog jednostavnosti, šupljinska stanja nećemo razmatrati. Gornjom valnom funkcijom, varijacijskim postupkom minimizacije energije odredit ćemo osnovno stanje BCS hamiltonijana; $E = \langle \Psi_{BCS} \,|\, \mathscr{H} \,|\, \Psi_{BCS} \rangle$, koristeći Lagrangeove multiplikatore, uz uvjet konstantnosti srednjeg broja čestica.

BCS hamiltonijan, koji smo uveli ranije razmatrajući Cooperov problem, napisat ćemo u bazi broja čestica:

$$\mathcal{H} = \sum_{k,s}^{\circ} \epsilon_k \underbrace{c_{ks}^+ c_{ks}}_{\hat{n}_{ks}} - |g|^2 \sum_{k,k'}^{\circ} \underbrace{c_{k\uparrow}^+ c_{-k\downarrow}^+}_{\hat{P}_k^+} \underbrace{c_{-k'\downarrow} c_{k'\uparrow}}_{\hat{P}_{k'}}$$

Nadalje ćemo preskočiti brojne tehničke korake koji se tiču varijacijskog računa za koje se savjetuje konzultirati dodatnu literaturu (Annett) i iznijeti skicu ključnih koraka i glavnih rezultata.
Za ilustraciju, prezentiramo jedan od tehničkih koraka izračuna srednjeg broja čestica jedne projekcije spina u bazi broja čestica, ostali izračuni rade se na analogan način:

$$\begin{aligned}
\langle \hat{n}_{k\uparrow} \rangle &= \langle \Psi_{BCS} | c_{k\uparrow}^+ c_{k\uparrow} | \Psi_{BCS} \rangle \\
&= \langle 0 | (u_k + v_k c_{-k\downarrow} c_{k\uparrow}) c_{k\uparrow}^+ c_{k\uparrow} (u_k^* + v_k^* c_{k\uparrow}^+ c_{-k\downarrow}^+) | 0 \rangle \\
&= \langle 0 | (v_k c_{-k\downarrow} v_k^* c_{-k\downarrow}^+) | 0 \rangle \\
&= |v_k|^2
\end{aligned}$$

$$\Longrightarrow N = \sum_k^{\circ} (\langle \hat{n}_{k\uparrow} \rangle + \langle \hat{n}_{k\downarrow} \rangle) = 2 \sum_k^{\circ} |v_k|^2$$

$$\begin{aligned}
E &= \langle \Psi_{BCS} | \mathcal{H} | \Psi_{BCS} \rangle \\
&= 2 \sum_k^{\circ} \epsilon_k |v_k|^2 - |g|^2 \sum_{k k'}^{\circ} v_k v_{k'}^* u_{k'} u_k^*
\end{aligned}$$

I ovdje ćemo koristiti aproksimaciju srednjeg polja (MF) za tretiranje interakcijskog člana u hamiltonijanu. Suptilno pitanje je što definirati kao "srednje polje" odnosno koji operator fizikalno daje makroskopsku neiščezavajuću vrijednost usrednjavanjem. Na raspolaganju su sve kombinacije četiri elektronska operatora koji figuriraju u interakcijskom hamiltonijanu od kojih treba izabrati dva pa ih tretirati usrednjeno. Pokazuje se da je to operator poništenja Cooperovog para (ili stvaranja, koji mu je hermitski konjugiran). On u sebi sadrži dva operatora poništenja elektrona. Svaka druga kombinacija koja sadrži miješane operatore stvaranja i poništenja vodila bi na iščezavajući efekt. Srednja vrijednost operatora poništenja Cooperovog para određivat će parametar uređenja SC stanja i u konačnici određivati i supravodljivi procijep u elektronskom spektru.

def.: $\Delta \equiv |g|^2 \sum_k^{\circ} \langle c_{-k\downarrow} c_{k\uparrow} \rangle = |g|^2 \sum_k^{\circ} u_k v_k^*$: PARAMETAR UREĐENJA

Δ ima neiščezavajuću vrijednost zahvaljujući koherentnoj fazi stanja s N, N+2, N+4,… elektrona u BCS valnoj funkciji po kojoj usrednjavamo. Variranje E po faktorima u^* i v^* (koji su funkcije ranije uvedenog α) s Lagrangeovim multiplikatorima μ, za ograničenje na konstantan N, i E_k, za ograničenje $|u|^2 + |v|^2 = 1$, vodi na sustav jednadžbi:

$$\left.\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial E}{\partial u_k^*} - \mu \frac{\partial N}{\partial u_k^*} - E_k u_k \\ 0 &= \frac{\partial E}{\partial v_k^*} - \mu \frac{\partial N}{\partial v_k^*} - E_k v_k \end{aligned}\right\} \Rightarrow \begin{pmatrix} \epsilon_k - \mu & \Delta \\ \Delta^* & -(\epsilon_k - \mu) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_k \\ v_k \end{pmatrix} = E_k \begin{pmatrix} u_k \\ v_k \end{pmatrix}$$

Gornja jednadžba daje svojstvenu vrijednost:

$$E_{k\uparrow} = \sqrt{(\epsilon_{k\uparrow} - \mu)^2 + |\Delta|^2}$$

koja ima interpretaciju spektra kvazičestica (elektrona) u SC stanju, a koji se razlikuje u odnosu na slobodnoelektronski ϵ_k otvaranjem procijepa 2Δ na Fermijevoj energiji (kem. potencijal μ), te komponente svojstvenog vektora:

$$|u_k|^2 = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{\epsilon_k - \mu}{E_k}\right), \quad |v_k|^2 = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{\epsilon_k - \mu}{E_k}\right), \quad u_k v_k^* = \frac{\Delta}{2E_k}$$

te konačno možemo odrediti parametar uređenja iz "jednadžbe procijepa":

$$\Delta = |g|^2 \sum_k^{\circ} \frac{\Delta}{2E_k} \longrightarrow 1 = |g|^2 g_F \int_0^{\hbar\omega_D} d\epsilon \frac{1}{\sqrt{\epsilon^2 + |\Delta|^2}} \quad : \text{"gap equation"}$$

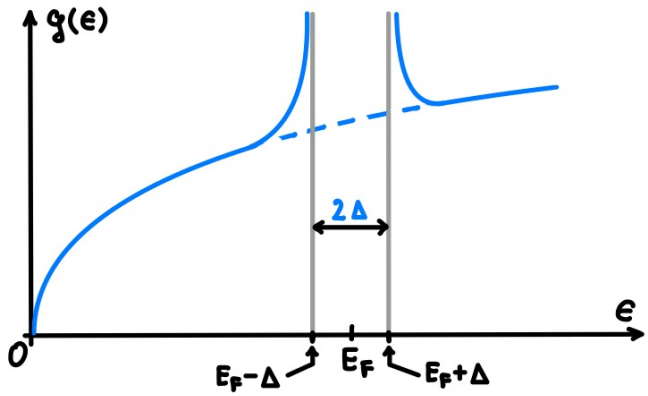
čije približno rješenje (glavni dio integrala dolazi od logaritamske divergencije oko gornje granice) daje:

$$1 = |g|^2 g_F \ln\left(\frac{2\hbar\omega_D}{|\Delta|}\right) \Rightarrow |\Delta| = 2\hbar\omega_D e^{-\frac{1}{|g|^2 g_F}} \quad : \text{"gap"}$$

PARAMETAR UREĐENJA (SC PROCIJEP) NA T=0

Parametar uređenja ima vrlo sličnu strukturu energiji vezanja Cooperovog para: fononska (Debyeva) energija modificirana eksponencijalnim članom koji raste s energijom vezanja. Razvidno je (opet) da je na T=0 parametar uređenja konačan, iako eksponencijalno mali, i za infinitezimalno slabo vezanje.

Otvaranje procijepa u spektru kvazičestica (elektrona) zorno je vidljivo na funkciji gustoće stanja koja je u normalnom stanju slobodnoelektronska ($g(E)\sim\sqrt{E}$):



Opisan je dio BCS teorije na T=0. Dovoljnom energijom, ili fluktuacijama, mogu se ostvariti pobuđenja nad osnovnim BCS stanjem. Pobuđene čestice su elektroni, ali ne u potpunosti slobodni u punom smislu već spinski korelirani (jer Cooperov par čine ↑↓ elektroni).

Na konačnoj temperaturi prosječna vrijednost broja pobuđenih kvazičestica određena je Fermijevom funkcijom $f(E)$. Taj dio elektrona modificira parametar uređenja i "gap equation" koje smo odredili na T=0:

$$\Delta = |g|^2 \sum_k{}^{\circ} u_k v_k^* \left(1 - 2f(E)\right)$$

$$1 = |g|^2 g_F \int_0^{\hbar\omega_D} d\epsilon \frac{\text{th}\frac{\sqrt{\epsilon^2+|\Delta|^2}}{2k_BT}}{\sqrt{\epsilon^2+|\Delta|^2}} \rightarrow \Delta(T)$$

$$\Rightarrow \boxed{\begin{aligned} k_BT_c &= 1.13\hbar\omega_D \exp\left[-\frac{1}{|g|^2 g_F}\right] \\ 2\Delta(0) &= 3.52\, k_BT_c \end{aligned}} \rightarrow \begin{aligned} &T_c \quad (\Delta\to 0) \\ &\Delta(0)\sim T_c \end{aligned}$$

