

## Literatura

- Kittel Solid State Physics
- Aschroft - Mermin
- P.W. Anderson Concepts in Solids
- Ziman (Introduction) Principles of the Theory of Solids

## SKRIPTE

- zbirka Kupčić

I. Kohezija kristala, 2 1/2

II. Elastična svojstva kristala, 16 1/2

III. Fonovi, 66

IV. Raspršenje zračenja na kristalima, 29

V. Feroelektrici, 107 1/2

VI. Elektron-elektron interakcija u metalima - dielektrični "odgovor" metalnih elektrona, 120 1/2

VII. Transport (Transportna svojstva), 168

VIII. Ponašanje elektrona u magnetskom polju, 263 1/2

IX. Magnetska svojstva tvari, 213

## Oznake:

- početak datotinog (nepotrebnog) dijela

- kraj

17.10.2001.

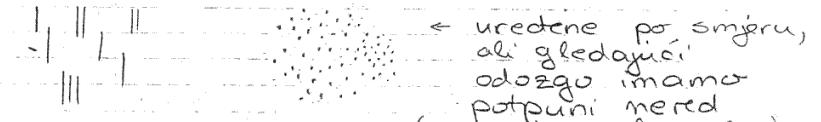
## UVOD

Objekti promatranja Fösa su:  
sistemi sa  $10^{23}$  st. sl. / cm<sup>3</sup>

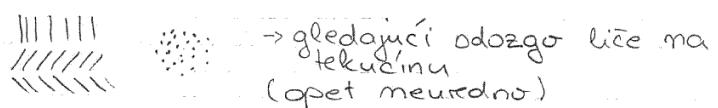
1. KRISTALI - pravilne strukture, dobivaju se periodičkim ponavljanjem strukturalnog motiva u prostoru, karakterizira ih dugodosežni red (uredjenje) jedinica (npr. atoma koji ga izgradjuju). amorfne strukture
2. AMORFNE STRUKTURE, STAKLA - dobivaju se kontinuiranim deformacijama kristala, a stakla topološkim deformacijama kristala (ne kontinuiranim)  
↳ sačuvano je kratkodosežno uredjenje kristala  
- odstupanja od periodičke invarijancije ali pokazuju urednost ma malim udaljenostima (mekolike desetaka Å)
3. PLASTIKE - izgrađene od međusobno isprepletenih lanaca (je meko uredjenje u lancu)

## 4. MEZOHORFNI MATERIJALI

- a) NEHATICI - sastoje se od stopičastih objekata (molekula) koje su međusobno paralelne, imamo uredjenje po smjeru, ali ne i po centrima (masa). Uredjenje po smjeru može se postići npr. el. poljem.



- b) SMEKTIČI - također se sastoje od stopičastih molekula, ali su im centri mosa (težista) uređeni.



5. TEKUĆINE I PLINOVCI = potpuna neuredjenost (totalni nered). U tekućinama postoji dinamički uredene tvorevine, dok su plinovi potpuno neuredeni.

6. FRAKTALI - uredjeni su od tekućina  
visnost mase σ dimenziji  $m \propto L^d$  (fraktalna - 2)

necjelobrojna potencija dužine)

Moćemo se ponajviše baviti metalima, odnosno klenstalima. Za objašnjenje metala služe QM + Stat. Phy.

Dakle, predmet kolegija su kristali.

Fizikalne komplikacije nastaju za metale. Kristalna fizika ima geometrijski aspekt  $\rightarrow$  geometrijska (kristalografska) analiza: određen broj grupa (matematički), simetrije  $\rightarrow$  to preskacemo

### I. Kohezija kristala

Kristalografska

Bavi se promatranjem i klasificiranjem kristala

Klasifikacija kristala

7 kristalnih sustava

14 Bravaisovih rešetki

230 grupa simetrije klasificiranih u 32 klase simetrije

Fizikalni problem:

Zašto se uopće pojavljuju kristali u prirodi?

Zašto se materija javlja u kristalnom stanju (na nižim temperaturama) tj. zašto iz

$$H(p_i, q_i) |\psi_0\rangle = E_0 |\psi_0\rangle$$

sljедi da je  $|\psi_0\rangle$  funkcija stanja koja odgovara kristalnom stanju

za sistem od  $10^{23}$  čestica (u kristalu imamo  $10^{23}$  st. st. /  $\text{cm}^3$ )

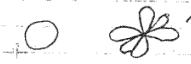
invarijantan na translacije i rotacije  
osnovno stanje sistema nije invarijantno na sve translacije i rotacije (samو na male)  $\rightarrow$  smanjenje simetrije: osnovno stanje smanjuje simetriju hamiltonijana (simetry breaking)

kvalitativno: Kristali razbijaju (lome) simetriju, a tekućine i plinovi opet imaju istu simetriju kao H; među se dogodila fazni prejelazi

Zašto osnovno stanje H nije kvintek tekućina ili plin, nego je nekad kristal?

→ kvalitativne simetrijske promjene

npr. vodikov atom s, p, d, f



nema

$s^2 p \rightarrow$  nema simetriju početnog H;

punjenjem p sustav nema rotacionu nego oksigalnu simetriju

$$H(p_i, q_i) |\psi_0\rangle = E_0 |\psi_0\rangle$$

ima smisla rješavati ako je  $T=0$ ,  $p=0$

Za okolinu; vanjski tlak i temperatura

- to nije standardna situacija u FCS, obično se radi na konkretnim temperaturama i tlakovima

U kristalu imamo  $10^{23}$  stupnjeva slobode /  $\text{cm}^3$ . Bazene interakcije su: Paulijev princip i Coulombova interakcija. Magnetske, a pogotovo gravitacione sile su zanemarive. Ježgri gledamo kao zatvorenu kutiju jer su energije s kojim radimo ( $\sim 1 \text{ eV}$ ) mnogo manje od energije disocijacije ježgre ( $\sim 1 \text{ MeV}$ ).

na  $T=0 \text{ K}$

- kristalno stanje:  $E_0 \sim 1 \text{ eV}$ ,  $a \sim 1 \text{ \AA}$   
 $\rightarrow$  međuatomski razmak (tipična Eveze u FCS  $\sim \frac{e^2}{a}$ )

- atomski sustav:

$E_{\text{at}} \sim 1 \text{ Ry} \sim 10 \text{ eV}$ ;  $a \sim 0.1 \text{ \AA}$   
(tipična Eveze  $\sim \frac{e^2 c}{a_H}$   $a_H$  - Bohrov radius)

ježgra

$$E_j \sim 1 \text{ MeV} \quad a \sim 10^{-15} \text{ m}$$

Radimo u nerelativističkoj aproksimaciji.  
Problem je što je Coulombova sila dugog dušega (sve što opada s  $1/r$  ili sponje)

Hamiltonijan sistema:

$$T^* = 0, P^* = 0$$

$$H(Q_1, \dots, Q_N, P_1, \dots, P_N, q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N)$$

$$N \sim 10^{23} \text{ cm}^{-3}$$

ježgra

elektroni  
koordinate i  
impuls

$$H|\psi_0\rangle = E_0 |\psi_0\rangle$$

karakteristične energije  $\sim 1 \text{ eV} = k_B T_{\text{kar}} \Rightarrow T_{\text{kar}} \approx 12000 \text{ K}$   
 za aktiviranje unutrašnjih st. sl. trebaju nam  
 energije  $\sim R_y = 10 \text{ eV}$

U H ulazi Coulombova interakcija i Pauligev princip.  
 H mora (za sustav jezgri i elektrona u slobodnom prostoru) biti invarijantna prema sve translacijama i rotacijama, tj. svaka translacija i rotacija mora prevesti sustav u samog sebe.  
 Tekuciina ili plin sadrži sve simetrije kao i H. Međutim, kristalno stanje ima znatno manju simetriju (kristal je distorzion, imamo ponavljanje nakon mleko koraka). Znači da prelaskom sustava u kristalno stanje dolazi do loma simetrije tj. imamo fazni prijelaz. (jedine kvalitete u fizici su simetrije, sve ostalo su kvantitete)

S-stanje atoma je sferno-simetrično (invarijantno je na sve moguce rotacije kao i H(11s))



p-stanje ima okruglu simetriju i ono je degenerirano. Dakle, već u 1. pobudrenom stanju dolazi do loma simetrije.



na  $T > 0$

Na konačnim temperaturama i tlakovima treba tražiti minimum Gibbsovog potencijala:

$$G = E - T^* S + p^* V$$



\* označava  
svemir  
okolinu

entropija, tu je komplikacija - S sadrži informaciju o degeneraciji sistema tj. o neznanju o sistemu (neznanju u kojem se stanju sistem malazi)

Na konačnoj temperaturi se osim osnovnog stanja javljaju i pobudena.  $\Rightarrow$  moramo za S pored osnovnog stanja znati i pobudena stanja i njihove energije - naci koja konfiguracija minimizira G (to će za neke T biti kristal, povećanjem temperature T kristal se topi, prolazi kroz fazni prijelaz)

↳ to oduzgo nije moguce raditi (u termodynamičkoj nemoguce provesti prethodno)

granici  $V \rightarrow \infty$ , broj čestica jako velik,  $N \gg 1$ )  
 $\Rightarrow$  treba modelirati sistem  $\Rightarrow$  smanjiti broj stupnjeva slobode

- Broj st. sl. možemo smanjiti na razne načine:
  1. izgradnja modela
  2. unutar modela smanjivamo raznim metodama st. slobode na one koji su važni (\* renormalizacione grupe - metode za smanjivanje (Wilson) br. st. slobode u modelu)

$\delta G = \delta E + p^* \delta V - T^* \delta S$ ;  $p^*, T^*$  su cte.  
 Sistem je u kontaktu s termostatom temperature  $T^*$  i izvorom vanjskog tlaka  $p^*$ . Entropija mjeri degeneraciju osnovnog i pobudenog stanja na zadanoj energiji  $E$

- |       |   |
|-------|---|
| $G=0$ | odgovara FAZNOM PRIJELAZU                             |
| $G<0$ | spontani prijelaz (sustav sam ide k faznom prijelazu) |
| $G>0$ | nema f.p.   |

Mi ćemo promatrati sustave s  $T^*=0$  i  $p^*=0$ . Dakle, osnovno stanje kristala je degenerirano, ne zodovljiva. Ne stavljam da je degeneracija osnovnog stanja 0.

Trebamo znati mesto o tom Hamiltonianu:

- ① Osnovne sile u FCS su Coulombovske sile u nerelativističkoj aproksimaciji  $\pm \frac{e^2}{r}$  (magnetske dipol-dipol sile (spin) su zanemarive spram Coulombove interakcije)

→ glavna komplikacija: Coul. sila je dugodosežna (sporo trne s udaljenosću)

- ② Treba uzeti u obzir i Pauligev princip (važeći) - istovrsne čestice me možemo razlikovati  $\Rightarrow$  stanja (valne funkcije) sustava više istovrsnih čestica moraju biti simetrična ili antisimetrična obzirom na mijenju permutaciju.

Pitanje: Kako iz ①, ② dobiti stanje u kojem su čestice blizu (kristal)?

Slika: jezgra i duboko ležeci elektron (duboko vezani)  
 - promatramo ion kao varijski  $e^-$  - ideja je da se crnu kuglu u kristalu otakce  
 - već u tom (mogu se "otkaciti" tj. osloboediti)

Stanje sustava takođe da je kinetička energija elektrona koji su se "okićili" što je moguce manja.

#### INTERAKCIJE KOJE SUDJELUJU U STVARANJU KRISTALA

- 1.) pozitivni ion-daleko ( $+ion - +ion$  odsticanje zbog Coul. sile)
- 2.) elektroni-daleko ( $e^- - e^-$  odsticanje zbog Coul. sile + Pauli)
- 3.) ioni + elektroni blizu ( $e^- + ion$  privlačenje zbog Coul.)
- 4.)  $\Delta X \cdot \Delta m r \approx t_e$  delokaliziramo  $e^-$  smjerom

↳ da smanjimo kinetičku energiju moramo delokalizirati  $e^-$ !

tipično: Ako delokaliziramo  $e^-$  za  $\Delta X \approx 1 \text{ \AA}$  (prirodna duljina delokalizacije)  $\Rightarrow$  odgovarajuća kinetička energija  $\approx 3 \text{ eV}$

(atom  $\Delta X < 1 \text{ \AA}$ , Bohrov radijus)

Dakle, elektroni žele imati što manju  $E_k$ , tj.  $\Delta p$ .  
Što manje  $\Rightarrow$  iz  $\Delta X \cdot \Delta p \geq \hbar/2\pi$  slijedi da  $\Delta X$  treba biti što veći tj. elektroni teže delokalizaciji.

I ioni takođe sadrže  $e^-$ , ali je  $E$  potrebna za pobudjivanje iona desetke puta veća  $\Rightarrow$  možemo napraviti podjelu na ion- $e^-$ .

- (1) i (2) protiv stvaranja kristala
- (3) i (4) za stvaranje kristala

Ravnoteža ovih zahtjeva diktira postojanje kristala. Kristal je stabilan ako je njegova ukupna energija niža od sume energija njegovih konstituentnih članaka su slobodni.

Razlika energije plina i energije čvrstog tijela (kristala) = energija kohezije

$$\text{Kohezionna energija} = \sum \text{slobodnih atoma} - E_{\text{kristala}}$$

$$E_k \approx 1 \text{ eV/atom}$$

$$E_a \approx 10 \text{ eV} = 1 \text{ Ry} \quad \text{atom}$$

$$E_c = \text{energija kohezije}$$

$$[ E_c = E_p - E_s = L_s \quad (\text{toplina sublimacije}) ]$$

$$= \text{toplina taljenja} + \text{toplina isparavanja}$$

$$(1 \text{ eV} = 12000 \text{ K u jedinicama } k_B T)$$

↳ tipične energije za čas su desetine atomskih energija

$E_p = \text{energija plina (telecine) čestica od kojih je kristal sastavljen}$

$E_s = \text{energija kristala}$

$L_s = \text{toplina sublimacije} = \text{toplina taljenja} + \text{toplina isparavanja}$

$E_c > 0$  uvjet postojanja tj. stabilnosti kristala

$E_c$  me možemo maci direktno iz ovih zahtjeva jer bi to zahtjevalo dijagonalizaciju  $H$  s  $10^{23}$  stup. slobode  $/ \text{cm}^3$ .

Eksperimentalni podaci:

Element (3. perioda)	valentni $e^-$	$E_c$ (ev/atom)	Kristalna struktura	Kemijska veza
Na	$3s^1$	1.1	kub. cent.	metalna
Mg	$3s^2$	1.5	komp. heks	metalna
Al	$3s^2 3p^1$	3.3	PCK	metalna
Si	$3s^2 3p^2$	-3.7-	dijamant	kovalentna
P	$3s^2 3p^3$	0.15	→ ravnine (*)	multi-polarna
S	$3s^2 3p^4$	0.2	lanci	multi-polarna
Cl	$3s^2 3p^5$	0.1	PCK	multi-polarna
Ar	$3s^2 3p^6$	0.07	PCK	vdW (ili dipolna)

$$vdW \approx 0.1 \text{ eV/molekuli}$$

$$\text{vodikova} \approx 0.5 \text{ eV/molekuli}$$

(npr.  $H_2O$ )

$$\text{ionska i kovalentna} \approx 10 \text{ eV/atom}$$

→ 1 ev → 1/10 atomskih energija (Rydberga)  
→ u FCS se me razbijaju potpuno atomska slika (energije < atomskih)  
(\*) → pojavljuju se substrukture, prethodni kristali kompaktни, pod  $E_c$  za real velicine

Priroda veze je intimno povezana sa svojstvima vodljivosti.

Kristali sličnih plinova imaju slabe veze (male  $E_c$ ), alkalijski metali srednje jake, elementi s kovalentnom vezom dosta jake (C, Si, ...). Naučice veze su u ionskim kristalima.

Najjednostavnija veza je Van der Waalsova ili dipolarna veza (specijalni slučaj multipolarnih veza).

molekulske  
kristale)

## Van der Waals-ova veza

$\approx 0.1 \text{ eV/molikuli}$

(jednost: 1)

(Kohezija plemenitih plinova)

↳ imaju sferne sim. atome.

- slaba (slaboenergetska) - mala energija veze ( $\approx 0.1 \text{ eV}$ )  
→ mala energije se dobiva stvaranjem kristala (mala razlika u energiji između atomskog i kristalnog stanja)

$E_c \ll E_I$

$E_I \rightarrow$  prava energija ionizacije  
(energija ionizacije atoma)

100x manje  
svaki  $e^-$  "sedi"  
u svom atomu, ne  
mogu se pobuditi

→ ne može se gavoniti o  
otkladanju elektrona  $\Rightarrow$   
 $\Rightarrow$  moramo shvatiti model  
u kojem  $e^-$  ostaju  
vezani za svoja čvorista  $\rightarrow$

- kristali plemenitih plinova su izolatori (pa nam to odgovara)

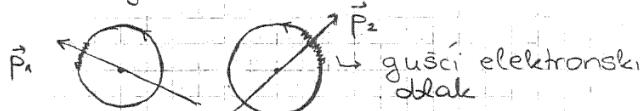
$E_c \ll E_I$  znači da nema ni vodljivosti u plemenitim plinovima (za vodljivost su potrebni delokalizirani  $e^-$  tj.  $E_c \approx E_I$ )

- međutim, iako se elektroni ne mogu pobuditi, mogu se smetati  $\rightarrow e^-$  vidu i potencijal druge jezgre i elektrona, a ne samo jedne jezgre

Model nastajanja kristala:

- i) Prilacići dio interakcije = interakcija fluktuirajućih dipola

Promatramo približavanje dva atoma jedan drugome. Kod bi distribucija elektrona oko jezgre bila statička, među bilo međusobne interakcije tj. kohezija bi bila nula. Gledamo poluklasičan model;  $e^-$  se gibaju oko jezgre i u svakom trenutku postoji dipolni moment (elektron-ion)  $\vec{p} \neq 0$ . Dipol fluktuiše po iznosu i po smjeru. Kako se atomi približavaju, elektroni se zbog Coulombove interakcije sve više odvajaju i dolazi do razbijanja sferne simetrije atoma. (U početku imamo rotacionu simetriju; približavajući atoma ta se simetrija marasava)



↳ u osnovnoj stanji pomicaju se mijesati pobudeno stanje

→ osnovno stanje je rot. sim  $\rightarrow$  nema dipola

uz prisutnost drugog atoma inducira se dipol (pojavlji

Elektronski oblik se zgušnjava na jednoj strani jezgre. Stanje u kojem atom prelazi mora biti jedno od dozvoljenih kvantnih stanja  $\Rightarrow$  atom iz s-stanja prelazi u p-stanje (1. pobudeno stanje koje ima gustoću veću na nekoj određenoj strani jezgre).



Dipolni moment rotira tokom vremena. Za veliku T (tj.  $T \gg \tau$ ):

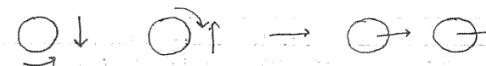
$$\vec{P}_1 = \frac{1}{T} \int_0^T \vec{p}_1(t) dt = 0, \text{ ali}$$

↳ srednja vrijednost  
dipola

$$\langle \vec{p}_1^2 \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T [\vec{p}_1(t)]^2 dt \neq 0$$

↳ srednja vrijednost kvadrata dipola

Fluktuacije dipola su korelirane tj. na svakom atomu dozvoljavamo fluktuacije dipola, ali na koreliran način; dipoli se gibaju na koreliran način



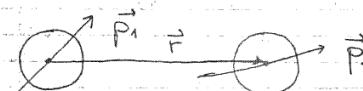
Dipoli se gibaju korelirano i to tako da je

U minimalna

(tražimo da bude ujednačen osn. stanje  $\Rightarrow$  u moramo brati min.).

Uzmemo jedan referentni atom, dipolnog momenta  $\vec{p}_1$ . Taj dipolni moment  $\vec{p}_1$  stvara električno polje koje inducira (točnije orientira) dipolni moment drugog atoma  $\vec{p}_2$ . Oni su dakle KORELIRANI.  $\vec{p}_2$  je uveć u smjeru polja koje stvara  $\vec{p}_1$ .

Opcenito:

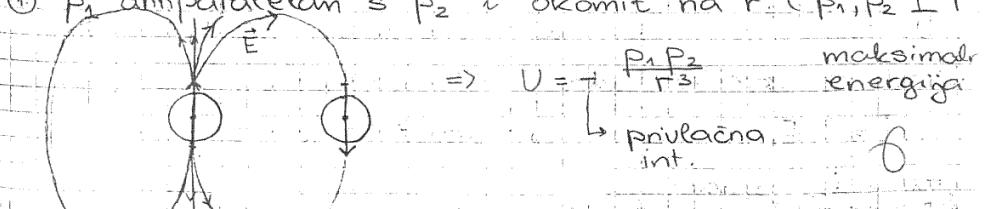


Energija interakcije dva električna dipola:

$$U = \frac{\vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2}{r^3} - \frac{(\vec{p}_1 \cdot \vec{F})(\vec{p}_2 \cdot \vec{F})}{r^5}$$

Dvije ekstremne situacije:

- i)  $\vec{p}_1$  antiparalelan s  $\vec{p}_2$  i okomit na  $\vec{r}$  ( $\vec{p}_1, \vec{p}_2 \perp \vec{r}$ )



$$\Rightarrow U = \frac{p_1 p_2}{r^3}$$

maksimalna  
energija

prilacična  
int.

F

2)  $\vec{P}_1$  i  $\vec{P}_2$  paralelni i paralelni s  $\vec{r}$

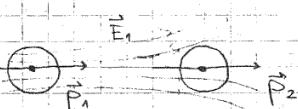
$$\vec{P}_1, \vec{P}_2 \parallel \vec{r}$$

$$\Rightarrow U = \frac{\vec{P}_1 \cdot \vec{P}_2}{r^3} - 3 \frac{\vec{P}_1 \cdot \vec{r} \cdot \vec{P}_2 \cdot \vec{r}}{r^5}$$

$$\Rightarrow U = -2 \frac{\vec{P}_1 \cdot \vec{P}_2}{r^3}$$

minimalna energija

privlačna interakcija



Dipoli će se postaviti u položaj tako da im je energija interakcije minimalna, znači u položaj



Dakle, dipoli se gibaju tako da je energija svu vjeme  $\approx -\frac{\vec{P}_1 \cdot \vec{P}_2}{r^3}$ . Stupnjeve slobode smo maksimalno reducirali, dokli smo mao osnovno stanje.

(uzeli u obzir)

Jos nismo obradili činjenicu da se dipoli međusobno induciraju. ( $\vec{P}_1$  i  $\vec{P}_2$  međusobno inducirani).

24.10. 2001.

Van der Waalsova veza - nastavak

(plenumni plinovi)

- model u kojem atom ostaje dobro definiran

- može se pojaviti dipolni moment

Energija interakcije:

$$U = \frac{\vec{P}_1 \cdot \vec{P}_2}{r^3} - 3 \frac{(\vec{P}_1 \cdot \vec{r})(\vec{P}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} = -\vec{P}_1 \cdot \vec{E}_2 = -\vec{P}_2 \cdot \vec{E}_1$$

$$U = -\frac{\vec{P}_1 \cdot \vec{P}_2}{r^3} \quad \text{prosječna energija (vrtinja)}$$

$$\vec{P}_1(r) = p_1 \sin \omega t \quad \vec{P}_2(r) = p_2 \sin \omega t \quad \sin^2 \omega t = \frac{1}{2}$$

Dipoli su korelirani (drugi induciran prvim):

$$\vec{P}_2 = \delta \cdot \vec{E}_1$$

$\delta$  - atomska polarnizabilnost

tu ulazi njihova korelacija (zadan drugog induciranju)

Zbog jednostavnosti:  $\vec{P}_2 = \delta \cdot \vec{E}_1$  (zanemarjujemo vektor)

$$\vec{E}_1 = \frac{\vec{P}_1}{r^3} \Rightarrow \vec{P}_2 = \delta \cdot \frac{\vec{P}_1}{r^3}$$

Potencijalna energija dipola u el. polju je:

$$U = -\vec{P}_1 \cdot \vec{E}_2 = -\vec{P}_2 \cdot \vec{E}_1 = -\delta \cdot \frac{\vec{P}_1^2}{r^6} \leftarrow \text{out se moglo dobiti i u drugom redu perturbacijskoj teoriji}$$

Ukupna energija:

$$U = -\frac{\delta \cdot \vec{P}_1^2}{r^6}$$

(efektivna pot. energija dipola)

(Ova procjena vrijedi ako su atomi dosta udaljeni daleko:  $r \gg a_H$ )

srednje kvadratno fluktuiranje (vrijednost) dipolarnog atomu (usrednjeno po vremenu)  $\Rightarrow$  kratkodosežno (brzo trjenje)

Dimenzionalna analiza:

$$[\delta] = eL \quad \rightarrow \text{karakteristična atomska dužina}$$

$$r_0 - \text{Bohrov radijus}$$

$$p \sim r_0 \quad (\text{red veličine})$$

$$[U] = [\delta] \cdot \frac{[p^2]}{[r^6]} \quad \frac{e^2}{r^6} = [\delta] \cdot \frac{e^2 L^2}{L^8 r^6}$$

$$\Rightarrow [\delta] = L^3 \Rightarrow \delta \sim r_0^3 \quad (\text{red veličine})$$

$$U = -\frac{e^2}{r_0} \left( \frac{r_0}{r} \right)^6$$

Van der Waalsova energija

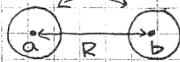
karakteristična Coulombovska atomska energija  $\rightarrow 1 \text{ Ry} (\approx 10 \text{ eV})$

energija koja se dobije koreliranim gibanjem dipola je kratkodosežna i mala

kao Coulombovo polje, ali jake reducirano (s faktorom  $(r_0/r)^6$ )

Ovaj rezultat daje QM u 2. redu računa smjerne ( $r_0/r \ll 1$ ). Teorija je perturbativna za  $r > r_0$ , ali ne i za  $r \leq r_0$ . Međutim, ovaj račun ne valja na malim udaljenostima. Uima min za  $R \rightarrow 0$ , što ne može biti prema Paulijevoj principu. Uta malim udaljenostima mora  $\exists$  odbjuna interakcija (zelimo pokazati da

Zašto dva atoma ne podnju jedan na drugi?



poklopile bi se i zgre, a  
e<sup>-</sup> bi se našli po ceteri  
u istom stanju (zobranjive  
Pauligev princip)

preklapanjem 2 atoma (tj. u jednom orbitalnom  
He- malo bismo 4 e<sup>-</sup> u jednom orb. st.)  
stanju ne može biti više od 2 e<sup>-</sup>)

$\Rightarrow$  energija sistema postaje rastu kod se  
v. fige počnu preklapati (kod se oni približavaju)

zbog Pauligevog principa.

$\Rightarrow$  izraz za U funkcioniра za udaljenosti  $r \geq r_0$  (punačna  
 $U = -\frac{e^2}{r_0} \left(\frac{r_0}{r}\right)^6$  vrijedi za  $r \geq r_0$  en.)

kod dođu na  $r < r_0$  pojavljuje se odbojna  
energija koja sprečava kolaps ta dva atoma.

## 2) Odbojni dio interakcije = Pauligev princip

Približavanjem atoma dolazi do prekrivanja  
el. oblača. Postoji tendencija da se elektroni  
atoma 1 smještaju u stanju atoma 2, koja su  
potpuno popunjena međuvim elektronima.

Djelomično prekrivanje (vrlo malo) moguće je  
samo ako elektroni jednog atoma "odu"  
u svu (popunjenu) stanju (koja nisu zauzeta)  
u svom atomu. To dovodi do povećanja  
ukupne energije sustava što predstavlja  
odbojni dio interakcije.

H<sub>2</sub> molekula:

$$\Psi_{HL}(1,2) = \{ \Psi_a(1) \Psi_b(2) \pm \Psi_a(2) \Psi_b(1) \} \cdot \{ \text{singlet } \uparrow\downarrow \}$$

↓ atom

orbitalni dio  
(prostorni)

spinski  
dio



HEITLER-LONDONOVA formula (1927)

(ukupna)

$\Rightarrow$  cijela valna funkcija antisimetrična

- ukupno moguća 4 stanja

(trebalo bi opisati sistem u perturb. raspodjelu)

$\rightarrow$  opisuje sistem na perturbativan način (gdyje se još  
uvijek može govoriti o atomskim valnim funkcijama)

$$E_{\pm} = \langle \psi_{\pm} | H | \psi_{\pm} \rangle, E'_{\pm} = \langle \psi'_{\pm} | H' | \psi'_{\pm} \rangle, H' = \frac{e^2}{r_{12}}$$

1. red računa smjerje

$$\int \Psi_a(1) \Psi_b(2) \frac{e^2}{r_{12}} \Psi_a(1) \Psi_b(2) dr_1 dr_2 = J^2$$

$$C = \iiint |\Psi_a(1)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} |\Psi_b(2)|^2 d^3 r_1 d^3 r_2$$

$$= \int \frac{e^2 \Psi_a^2(1) \Psi_b^2(2)}{r_{12}} dr_1 dr_2$$

kao Coulombova  
energija  
(klasični  
analogn)

$\hookrightarrow$  uz Schrödingerovu interpretaciju  $\Psi$   
ovo shvatimo kao Coulombovu energiju  
(oko smo  $\Psi^2$  shvatili kao gustoću  
 $\frac{e^2 \Psi^2}{r - r'}$  → klasična formula)  
(Poissonova formula (raspodjela))

Ono što dobivamo novo, uz upotrebu  $P_p \rightarrow$   
INTEGRAL IZMJENE (daje razliku energije  
između simetričnog i anti-simetričnog stanja u  
orbitalnom prostoru)

$$J = \iint \Psi_a(1) \Psi_b(2) \frac{e^2}{r_{12}} \Psi_a(2) \Psi_b(1) d^3 r_1 d^3 r_2$$

INTEGRAL IZMJENE  
→ član koji čini rad  
(nema klasični  
analogn)  $\Rightarrow J(r) \neq 0$

Tu možemo izreci i spinskiim jezikom:

$E = -J \vec{S}_1 \vec{S}_2$   
(spinska interakcija!), Heisenbergov  
(singlet  $\uparrow\downarrow$  ima veću ili manju energiju  
negi triplet  $\uparrow\uparrow$  oušno o tome koliki je  $J$ )

Coulombovska interakcija je orbitalna: Nemačko  
direktno uključenu spinski valnu funkciju.  
Pauligev princip dade se uključiti samo pomoću  
spina. Nema interakcije direktno ovise  
o spinu ali zbog Pauligevog principa  $\Delta E$  ovise o  
 $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$  ( $J$  ne ovise o spinu već samo o orbitalnim  
stupnjevinama slobode)

$$\Delta E = -J \vec{S}_1 \vec{S}_2$$

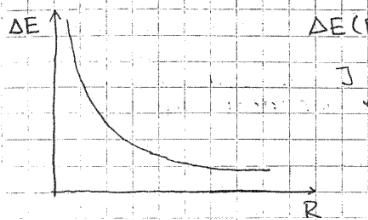
Heisenbergov zapis ili  
hamiltonian

Matrični element  $J$  ovise o udaljenosti dva čvorista,  
 $R \rightarrow$  u plem. plinovima - sua stanja (i singlet i  
triplet) su popunjena.

Ako je najniže stanje tripletno možemo ova e<sup>-</sup>  
staviti u  $\uparrow\uparrow$  i kako  $\Delta E$  ovise o udaljenosti

$$\Delta E = J(\vec{r})$$

Plemeniti plinovi  $\rightarrow$   $3e^-$  u  $\uparrow\uparrow$  i  $1e^-$  u  $\uparrow\downarrow$



$\Delta E(R)$  dana je ovisnost  $J \propto R$

$J$  mora biti brinuti o tome da energija raste kod približavanja dva čvorašta.

Dobili smo energetski član  $\Delta E$  odbijnog karaktera koji sprečava pod atomu jedan u drugi.

- Ukupna energija:  $U + \Delta E$ . Optimalna energija koja je minimalna  $\rightarrow$  ravnotežna udaljenost između dva atoma
- Valne funkcije su eksponencijalno ovisne:

$$\Psi_a, \Psi_b \propto e^{-r/r_0}$$

→ ocjena  $J$ : ponaša se prema dominantnoj radijalnoj ovisnosti

atomske valne funkcije

$$J = \int \Psi_a(1) \Psi_b(2) F_{12} \Psi_a(2) \Psi_b(1) d^3r_1 d^3r_2$$

→ osimptotska granica na velikoj udaljenosti  $\sim e^{-R/R_0}$  (brža ovisnost od  $1/r$ )

Dakle, očekujemo:  $J \sim e^{-R/R_0}$  (gruba ocjena)

preklop, jedino područje koje doprinosi  
u području gdje je ovisnost  $e^{-R/R_0}$  (na velikoj udaljenosti)

Standardne ocjene (kvalitativno):

$$\Delta E \sim e^{-R/R_0}$$

$$\sim \frac{1}{R^{12}} \rightarrow$$

istu poduču brže od  $\frac{1}{R^6}$   
(standardniji zapis; jednako dobar jer opada  $2 \times$  brže od  $1/R^6$ )

Standardna parametrizacija (preparametrizacija)  
→ ukupna energija je oblika:

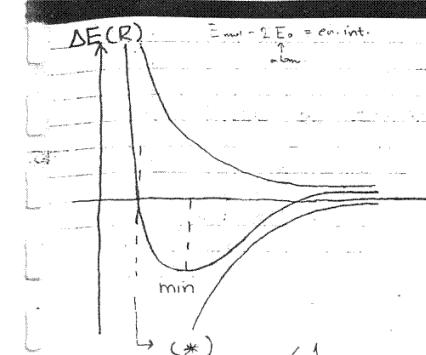
$$E = 4\epsilon \left[ \left(\frac{r}{R}\right)^{12} - \left(\frac{r}{R}\right)^6 \right]$$

kvalitativno opisuje Paulijevo odbijanje

$$(E \propto r^{-6} = e^2 r^{-6})$$

VdW član (dipolne pojave)

Lennard-Jonesov potencijal  
(za opis dipolnih interakcija i Paulijevo odbijanja srođen u upotrebi)



samo po sebi je evidentno da je toj raunotežni  $R$  veci od interatomskih udaljenosti (jasno iz konstrukcije raunotežne udaljenosti od interat. udalj. ( $\geq r_0$ )).

$R \gg$  dominantan VdW član  
 $R \ll$  cut off na  $\sim r_0$  (rodigus atoma)

(\*)  $\left(\frac{1}{R^{12}}\right)$  oštro određe na svojoj krovot, udaljenosti  $\sim r_0$ )

$$S = \iint \Psi_a(1) \Psi_b(2) d^3r_1 d^3r_2$$

$$E_{\pm} = \frac{C \pm J}{1 \pm S^2}$$

INTEGRAL PREKRIVANJA ELEKTRONSKIH OBLAKA

Ukupna energija molekule vodika:

$$E_{\pm} = 2 \cdot E(\text{H-atom}) + E(\text{interakcija 2 protona}) + E_{\pm}$$

$$= 2E_0 + \frac{e^2}{d} + \frac{C \pm J}{1 \pm S^2} \quad d=R$$

(\*) Dodatak: Računanje VdW člana u 2. redu računa smetnje (Flüge II str. 78)

$$H = H_0 + H' \quad H_0 = -\frac{t_1^2}{2m} (\vec{\nabla}_1^2 + \vec{\nabla}_2^2) - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2}$$

$$H' = \frac{\vec{P}_1 \cdot \vec{P}_2}{R^3} - 3 \frac{e^2}{R^5} \quad \begin{matrix} \text{u koord.} \\ \text{obliku.} \end{matrix}$$

$$= \frac{e^2}{R^3} (x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2z_1 z_2)$$

$\Psi(1,2) = \Psi_0(r_1) \cdot \Psi_0(r_2)$  (zanimajujuće simetrizaciju jer su udaljenosti velike, pa pp nije značajna)

$$1. \text{ red. } E' = \langle \Psi | H' | \Psi \rangle = 0 \quad \text{jer } \frac{e^2}{R} \langle \Psi | x_1 x_2 | \Psi \rangle =$$

$$= \frac{e^2}{R} K \Psi_0 |x| \Psi_0\rangle |^2 = \frac{e^2}{R} \left\{ \int d^3r \Psi_0^2(r) x \right\} = 0 \quad \begin{matrix} \text{dipolni moment} \\ \text{atom sa sfernom simetrijom} \\ \hookrightarrow \text{neparna funk. na sim. intervalu} \end{matrix}$$

$$2. \text{ red. } E'' = \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle 0 | H' | n \rangle|^2}{E_0 - E_n}$$

suma po pobudnim stanjima (nema više sferne sim. pa matični element prežigava!)

1)  $E_0 < E_n \Rightarrow$  rezultat je  $< 0 \quad \forall n$

2)  $|\langle 0 | H' | n \rangle|$  ovisi o  $R$  samo kao  $\sim \frac{C}{R^6} \propto$

$$\Rightarrow E'' = -\frac{C}{R^6} \quad \text{u}$$

## Kristal

Lennard-Jones su uzeли да је енергија између  $\frac{1}{r^6}$  и  $\frac{1}{r^{12}}$  ( $12 = 2 \cdot 6$  само да се покаже да су брže од  $2^{-6}$ )

Za kristal, интеракција атом-атом дана је Lennard-Jonesovim потенцијалом:

$$E(R_{ij}) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{r_{ij}}{R_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{r_{ij}}{R_{ij}} \right)^6 \right]$$

Biramo kristalnu решетку која минимизира укупну енергију:

$$\bar{E}(a) = \frac{1}{2} \sum_{ij} E(R_{ij})$$

(интеракција парова)

↳ стопа кристалне решетке

укупна интеракција

- оснауно стонje налазимо минимизирањем  $\bar{E}$  по  $a$ .

очекивамо кубичну решетку. треба прости кроз све кубичне решетке и маки ону која има minimum енергије. То је решетка основног стонја нашег система.

→ племенити плани кристализирају у плошно центрираној кристалној решетци

$$E(a) = -\frac{4\epsilon}{2} \sum_{ij} \left[ \frac{1}{R_{ij}^6} - \frac{1}{R_{ij}^{12}} \right]$$

↳ изаберемо место  $i$ ,  
сумирамо по сусједима  $j$ )

↳ ово врло брзо конвергира  
(као  $1/R^6$ )

$$\sum_j \frac{1}{R_{ij}^{12}} = 12$$

за плошно  
центрирану  
кубичну  
решетку

$$\sum_j \frac{1}{R_{ij}^6} = 14$$

↳ из табличе

$$(*) \quad \frac{\partial \bar{E}(a)}{\partial a} = 0 \Rightarrow a_0 = 1.08 \text{ Å}$$

→ тражимо равнотежну  
удалjenost за PCK  
решетку

→  $a$  се може mijenjati,  $r$  се може (може) mijenjati  
(у планској стонји остоје само  $\propto 1/R^6$ )

$$R_{ij} = R_{ij}/a$$

равнотежна  
удалjenost

( $r \approx r_0$  из vdW потенцијала)

(ovisnost само  
o radijalnoj  
координати (удалjenosti),  
nema ovisnosti  
o kutovima)

$$\begin{array}{|c|c|} \hline & R_1 = a \\ \hline & R_2 = 12 \cdot a \\ \hline \end{array}$$

- параметар  $b \rightarrow$  мање - више Bohrov radigus (реда величине  $r_0$ )

→  $b$  -.mjemo odstupanje od порасања племенитих плани

$b$  можемо mijenjati u планистичкој стонји (нигде важна интеракција  $(G/R_{ij})^2$ ). Интеракција атома племенитих плани  $\rightarrow$  одступања од идеалног плана  $\rightarrow$  огена  $b$  а то када можемо mijenjati

Zero-point motion (kinetičke energije na opsolutni nuli) je квантни ефекат

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
$a/2$	1.18	1.14	1.11	1.10	1.09

ništa, jer ne кристализира ни при мањим  $T$

→ све врло слагаје наше теорије "на прсте" са порастом масе

$\Rightarrow$  из тога порасања можемо закључити колико (коју) (мали) корекцију требамо увести

Код (\*) → сматрамо да се атоми порасају класично, за веће масе то је OK

→ код идеје према мањим масама имамо квантна одступања - атоми не сједе у евентуалној вибрацији око њих, јер се  $x$  и  $p$  не може истовремено одредити (нулт гибanje HO око Euonista) → то гибanje је веће (ефект већи) што је маса мања

$\Rightarrow$  за He квантне флуктуације су такве да разоре кристалну структуру (амплитуде  $Q$  флукт. толико велике да се не може оформити кристал  $\rightarrow$  разбргају га)

Средња врједност енергије у равнотежној орбити (позадији) за плошно центрирану кубичну решетку:

$$\bar{E}(a_0) = -2.15 \cdot 4N\epsilon$$

→  $\epsilon 2^6$  налазимо из кохезивне енергије и гледамо да ли је...

$$\epsilon 2^6 \approx \hbar^2 / p^2$$

кохезивна енергија

→ одајући мозамо видети да ли је...

показује да је јесте...  
 $\Rightarrow$  модел OK

Дакле, имамо дупараметарскију (два параметра из два експеримента). Другим експериментима може се проујенти да ли се то среће слаже, да је модел стварно истинат

Главни mentalni korak: избачити све stupnjeve slobode

atoma i zadržati samo jedan (dipolni)  $\rightarrow$  ELIMINACIJA STUPNJEVA SLOBODE.

Slijedeći tip veze:

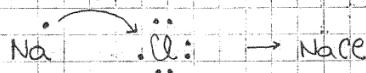
$\approx 10 \text{ eV/atomu}$   
(jednost: 14)

### Ionska veza (Ionski kristali)

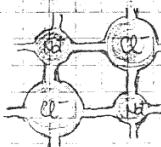
Tipična primjena na soli (npr. kuhinjska sol NaCl). Soli su građene od atoma koji imaju jednu supljinu ili jedan  $e^-$  u vanjskoj lusci ( $\Rightarrow$  nestabilne konfiguracije tih atoma). Lako ionizirati Na, odnosno Cl  $\rightarrow$  dobiva se stabilna  $e^-$  konfiguracija (NaCl).

Dakle, ionski kristali sastavljeni su od  $+/-$  iona raspoređenih tako da je privlačenje između raznolikih prvih susjeda veće od odstojanja istoimenih 2. susjeda. Interakcija odgovorna za koheziju je uglavnom elektrostatička.

$E_c \approx E_I$  ali su  $e^-$  uglavnom još uvećani lokalizirani.  $\rightarrow$  Vezanje iona s L, D strane periodnog sustava.



- vrlo stabilno stonje.
- možemo zamisliti da  $e^-$  prebacujemo na Cl.

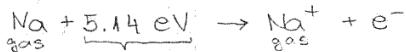
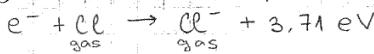


oblik u kristalu je gotovo sferičan

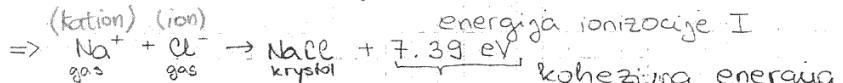
$Z_1 + Z_2 = Z$ : koordinatni brojevi dionu iona moraju biti isti.

Sustav želi biti neutralan i na malim udaljenostima afinitet prema  $e^-$ ; A (neutralna g.e.)

Energija interakcije



energija ionizacije I



kohezijska energija

Energetska vrijednost procesa  $I+A$  je mala jer smo završili sa dva atoma koji imaju zatvorene luske (stabilne  $e^-$ )

1. moramo gledati monopolne doprinose (dipolne standardno ne gledamo):

$$+e^- -e^- \xrightarrow{-\frac{e^2}{R}} \text{energija koja se dobiva}$$

Ukupna bilanca energije može biti pozitivna  $\Rightarrow$  vezanje u molekulu.

Opet isti problem: kod bismo uzeli samo tu energiju ( $-e^2/R$ ) atomi bi kolabirali jedni na druge, ali se pojavljuje Pauligev princip = odbogni član u energiji.

$$E(R) = I - A - \frac{e^2}{R}$$

Uzmemo u obzir i odbogni član, pa se standardno piše:

$$(*) : U_{ij} = N e^{-\frac{r_{ij}}{s}} + \frac{q^2}{r_{ij}}$$

$N, s$  empirički parametri  
S mjeru obsega odbojne (\*) interakcije

$$E_{\text{par}} = I - A - \frac{e^2}{r} + N e^{-\frac{r}{s}}$$

$r > 0$   
pričaća  
ali zanemarivo  
Coulombova  
prema očekivanim  
energija između  
 $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$

$q^2 = \pm e^2$  već  
prema tome  
koji smo par  
uzeli

integral izmjeruje  
se na malim  
udaljenostima  
ponosa eksponenc.  
(Pauligev princip)

(\*) Prizjeti da se kristal uruši sam u sebe, kao i kod plemenitih plinova. Oblik nige Lennard-Jonesov ( $\sim r^{-12}$ ) negativna.

$$U_{\text{tot}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} [ \pm \frac{e^2}{r_{ij}} + N e^{-\frac{r_{ij}}{s}} ] < 0$$

uvecat postojanje  
kristala!

za istoimene nabaje

1. član sporo konvergira  $\rightarrow$  problem  $\rightarrow$  cestor u FCC (u v.d. W vezi nismo imali toj problem jer smo uzeli da  $e^-$  ostaje unutar atoma)

2. član brzo konvergira (zbog kratkodostosti sila)

$$U_{\text{tot}} = N \cdot U_i = N \sum_{i,j} \left( \pm \frac{e^2}{r_{ij}} + N e^{-\frac{r_{ij}}{s}} \right) \quad r_{ij} = R \cdot p_{ij}$$

(kristal sastavljen od  $N$  molekula  $\rightarrow$  R = udaljenost najblizih susjeda u odnosu 2N iona)

Slažemo kristalnu rešetku, S (\*\*), interakcijom medu parovima. Prodremo kroz sve rešetke, minimiziramo energiju po stopi rešetke, usporedimo energije za sve rešetke  $\rightarrow$  nodemo najmanju energiju.

E ovisi samo o udaljenosti (3 smjera ravnnopravna)

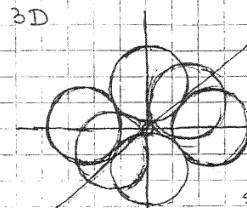
1) jednostavno je - elektrostatička ne voli okupljati istovrsnih nabaja  $\Rightarrow$  kristal je takav (tako napravljen) da je na najmanjoj mogućoj udaljenosti neutralan  $\Rightarrow$  Na okružen s mog. br. Cl (moguće moguće pakirati  $(Cl^- > Na^+)$ )

Prije spakiramo ione  $Cl^-$  i onda u supljine stavimo  $Na^+$  11



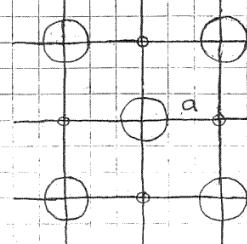
FCC

$\text{Cl}^-$  veći od  $\text{Na}^+$



FCC

2D presjek:



(alternirajuća  
rešetka)

analogni i  
u trećoj  
dimenziji

Želimo  
spakirati  
ione  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$   
tako da kristal  
bude neutralan

na malim udaljenostima  
i da pakiranje bude  
gusto.

→ postiže se  
neutralnost preko  $a$

$P_{ij}$  → udaljenosti u  
rešetci mijene sa  $a$  ( $1/\sqrt{2}, \sqrt{3}, \dots$ )

→ zadanu geometrijom kristalne rešetke

Računamo energiju za toku kristalne rešetke:

$$d_H = \sum_{j \neq i} \frac{\pm 1}{P_{ij}}$$

! dugodosežna interakcija

(monopolne Coulombove sile trne  
spora, pa nije lako ocijeniti  
sumu → pojavljuje se dugodosežna  
sila)

$d_H$  - Madelungova konstanta → zadana tipom  
rešetke, pa je za danu kristalnu rešetku treba  
izračunati

$$E_{\text{tot}} = - \frac{N d_H e^2}{a}$$

Imamo problema s konvergencijom tog reda

$$U_{\text{tot}} = N \left[ Ne^{-\frac{R}{S}} \cdot \frac{z}{z} - \frac{d_H q^2}{R} \right]$$

eksponentijalni član

brzo trne pa uzimamo samo sumu

po prvim susjedima

$$\sum_{j \neq i} e^{-\frac{R}{S}} P_{ij} = N e^{-\frac{R}{S}} \cdot z$$

$z$  - broj najbližih  
susjeda bilo kojeg  
iona

(za  
prve  
susjede su  
nabroji  
različiti)

→ nademo iz eksperimenta

$d_H$  je teško maci: alternirajući red koji slabo trne  
(vrlo sporo trne) zbog dugodosežnih sile,

Na ravnotežnoj udaljenosti:

$$R = a$$

$$\frac{dU_{\text{tot}}}{dR} = 0 \Rightarrow N \frac{dU}{dR} = - \frac{N z \pi}{S} \exp(-R/a) + \frac{N d_H q^2}{R^2} = 0$$

$$\Rightarrow R_0^2 \exp(-R_0/a) = S d_H q^2 / \pi a$$

Prethodna jednadžba određuje  $R_0$  ako su parametri  
repulzivne interakcije  $S$  i  $d_H$  poznati.

Totalna energija kristalne rešetke koja se sastoji  
od  $2N$  iona na ravnotežnoj udaljenosti  $R_0$ :

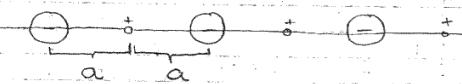
$$U_{\text{tot}}(R_0) = - \frac{N d_H q^2}{R_0} \left[ 1 - \frac{S}{R_0} \right]$$

Madelungova  
energija

$S$  je reda veličine  $0.1 R_0$  pa repulzivna interakcija  
ima jaka kratek doseg.

Izvrednjavanje Madelungove konstante:

Zamislimo 1D Coulombovski alternirajući lanac:



$$d_H = \sum_{j \neq i} \frac{\pm 1}{P_{ij}} = 2 \left[ \frac{1}{1} - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \dots \right] = 2 \log 2$$

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots$$

↑ Taylorov razvoj

=>

$$d_H = 2 \ln 2$$

Za 1D alternirajući kulonski  
lanac

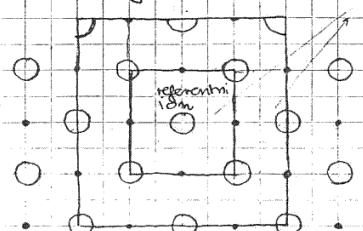
$R_0$  nademo iz 1. derivacije, iz druge nademo  
kompresibilnost.

Koh. energija = en. na ravn. položaju.

12

31.10.2001.

Kako to izgleda u 2D:



E-F celije parcijalne sume  
sporo konvergiraju  
pos prvom, drugom  
i t.d. susjedima

(Eugen-Frankova metoda)

Boli metodu dali su Eugen i Frank:

redefinicija sumacije - Eugen-Frank: uvesti novu elementarnu celiiju tako da granice cijepaju ione i računati interakciju iona u sredini s tim što je unutra

$$\frac{4}{2} - \frac{4}{4} = 2 - 1 = 1 \Rightarrow \text{ukupna celija je kružnjek neutralna!}$$

$\Rightarrow$  potencijal neutralne konfiguracije kracieg je dosega, nego potencijal pozitivneg konfiguracija  
 $\Rightarrow$  tog će red brže konvergirati

Dakle, ideja je sumirati po neutralnim (ili skoro neutralnim) grupama iona koje izaberemo u kristalu! To su Eugen-Frankove celije. Jedan ion možemo podijeliti i između više grupa. Opravdavanje za neutralne grupe je što im potencijal trne brže nego kod je prisutan višak naboga.

1. celija

$$q_1 = 1 - 4 \cdot \frac{1}{2} + 4 \cdot \frac{1}{4} = 0$$

2. celija

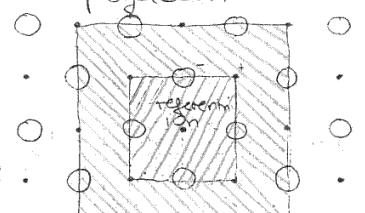
$$q_2 = -4 \cdot \frac{1}{2} + 4 \cdot \frac{3}{4} - 8 \cdot \frac{1}{2} + 4 \cdot \frac{1}{2} + 4 \cdot \frac{1}{4} = 0$$

svi  $q_i = 0$

Sveli smo problem na to da naš naboj interagira s neutralnim tvorevinama, a ta interakcija brzo trne (kratkodosežnost potencijala; sjetimo se plemenitih plinova)

1. Promatramo interakciju naboga s onim što se nalazi na prvom kvadratu

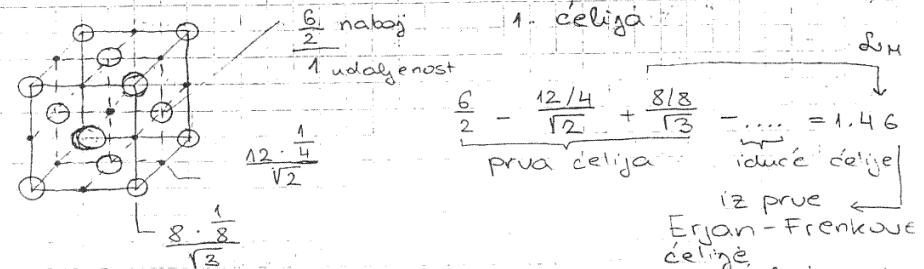
2. Interakcija ref.  
naboga s neutralnim pojasmom



Eugen-Frankova celija

Dovoljno nam je maličko članaca reda za rezultat.

Ova struktura može se prevesti u 3D:



kod se doda druga celija: = 1.7

Egzaktni rezultat:  $d_M = 1.747565$

iz prve Eugen-Frankove celije  
model nije točan

Primjetimo: Dobili smo određenu energiju  $d_M$  iz prve dvije EF celije (ideja: poslužiti se lokalnom neutralnošću). EF metoda određena funkcioniра još iz razloga što je na # površini naboj nula!  $\Rightarrow$  površina ne daje doprinos, tu daje bolju konvergenciju!

Postoji egzaktni račun  $\rightarrow$  Ewaldova metoda (tokoder se bazira na ideji da treba postizati lokalnu neutralnost): dobije se točan iznos 1.74756.

$\Rightarrow d_M = 1.748$  exp. Ewaldova metoda je primjenjiva za sve kristalne reseške ali je manje transparentna. EF metoda me radi dobro za sve kristalne reseške.

Ukupna Coulombovska energija koja dolazi od interakcije medju susjedima.

$$-\frac{d_M e^2}{R_0} = -7.26 \text{ ev/par}$$

glavni doprinos  
kohezija  
(kohezivnog energ  
Lproračun  
Lraonotežna udaljenost u NaCl  
Coulombovska koh. en. 7.26ev

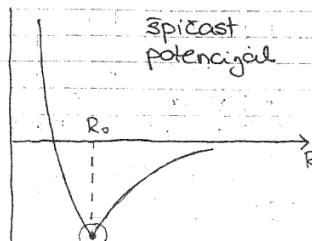
Kohezivna energija:

$$-E_C = 7.397 \text{ ev/par}$$

izmjerena veličina

Coulombovska kohezivna energija je velika /?/  
(i treba biti jer su soli tvari)  
Udjucivanjem Paulijevega principa dobili bismo bolji rezultat  
no nismo gledali

↳ situacija je slična kao kod vdW veze:



špicast potencijal

- ocjena kohesivne energije dobro je dana Coulombovskim izrazom pa tako možemo izračunati iz Coulombovske energije.

Lijevo što ocjenimo tu x kulonska energija (jer je drugi doprinos jako strm)

\* Kristali se uvek organiziraju tako da se postigne lokalna neutralnost preko što je moguće manje udaljenosti. Primjer koji smo imali je ilustracija toga.

### Metalna veza

Hetal opisujuemo modelom slobodnih e<sup>-</sup>; najslabije vezani (valentni) e<sup>-</sup> kreću se po kristalu slobodno. Potencijalnu energiju vodljivih e<sup>-</sup> zanemarujuemo => ukupna energija jednaka je sumi kinetičkih energija

Uspjesi KF:

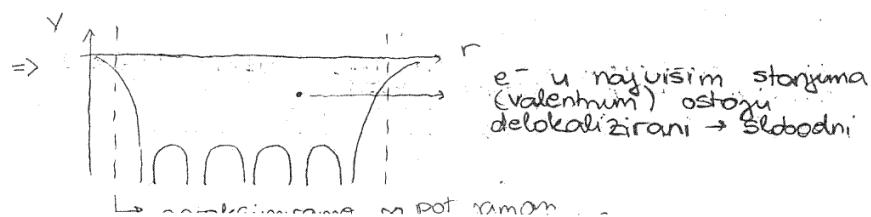
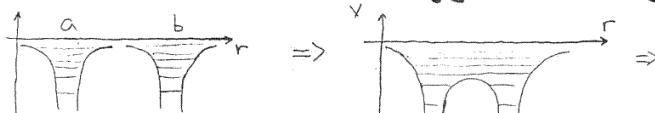
- Ohmov zakon
- Veza električne i topline vodljivosti

### Neuspjesi KF:

- Toplinski kapacitet i paramagnetska susceptibilnost
- Dug srednji slobodni put (vodljivi e<sup>-</sup> u metalu se usprkos dugodosežnim Coulomb.

silama ponašaju kao slobodni plin neinteragirajućih čestica, srednji slobodni put  $\sim 1 \text{ cm}$

U metalima se atomi moguće pakiraju:



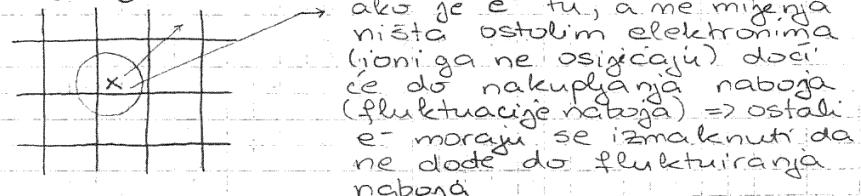
Slobodni e<sup>-</sup> doprinose kohesivnoj energiji; delokalizacijom e<sup>-</sup> smanjuje se kinetička energija

$$E_{\text{kin}} \sim \frac{t^2}{2m(\Delta x)^2} \quad \text{za } \Delta x \gg \Rightarrow E_{\text{kin}} \ll$$

Pitanje konceptualnog karaktera: kako to da se mnoga svojstva metala mogu izračunati iz modela slobodnih e<sup>-</sup> u metalu, kad oni međusobno djeluju dugodosežnim silama? Kako to pomiriti sa činjenicom da se postigne lokalna neutralnost na što manjim udaljenostima?

(problem dugodosežnih sila, odnosno lokalne neutralnosti → e<sup>-</sup> međusobno int. dugodosežnim silama. Kako onda možemo kazati da su oni slobodni t.j. kako možemo vodljivost, kapacitet itd. opisivati modelom slobodnih elektrona?)

Kristalna rešetka - pozitivna pozadina iznad koje se gibaju elektroni.



akao je e<sup>-</sup> tu, a ne mijenja ništa ostalim elektronima (ioniga ne osigćaju) doći će do nakupljanja naboga (fluktuacije naboja) => ostali e<sup>-</sup> moraju se izmaknuti da ne dođe do fluktuiranja naboga

kod se toj e<sup>-</sup> giba i ostali se moraju gribati korelirano t.d. da bude sačuvana lokalna neutralnost (t.d. da se nigdje ne pojaviju nakupine naboga → to je energetski nepovoljno)

Dakle, treba postojati korelirana relacija tako da bude sačuvana lokalna neutralnost (da nema sharanja nakupina naboga jer je to energetski nepovoljno)

Elektroni se, dakle, gibaju korelirano,

Dugodosežna sila (interakcija):  $\frac{e^2}{r^2} \rightarrow$  gledamo udaljenosti / valne duljine velike spram stope kristalne rešetke (ćelije), pa nam kristalna rešetka nije previše važna (bitna). Zanemarivanje kristalne rešetke t.j. menjene točkaste strukture → uzima se model homogene (prosječne) gustoće pozitivnog naboga, to je

→ to je model JELLIUMA.

glavna poruka - ako je e<sup>-</sup> u nekoj točki drugi su se odmakli za udaljenost reda veličine jed. ćelije (toj rezultat ćemo izvesti kasnije)

⇒ "slobra" elektrone iz jedinične ćelije (drugi misli u tom čvorištu)

15

$e^-$  koji putuje  $\rightarrow$  sva su mu učinjena ekvivalentna  
 $\Rightarrow$  treba razmotriti svojstva  $e^-$  u periodičnom potencijalu.

- Svojstva 1.  $e^-$  nad periodičnom kristalnom rešetkom (u periodičnom potencijalu):

Promatramo  $H$  koji sadrži periodički potencijal (aproksimacija kristalnog potencijala)

PP:  $H$  je invarijantan na primitivnu translaciju (na sve translacije i rotacije koje preuveđe kristal u sebe samog), nema preferirano položaj.

$$H(\vec{r}) = H(\vec{r} + \vec{R}), \quad \vec{R} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 + l\vec{a}_3$$

$\vec{R}$ -vektor  
direktna  
rešetke

$\Psi_E(\vec{r})$  je valna funkcija elektrona

↳ eigen stanje

↳ vlastita funkcija energije (eigen stanje od  $H$  sa periodičkim potencijalom  $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R})$ )  
 (periodički potencijal  $\rightarrow$   $H$  translaciono invarijantan)

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

$\vec{R}$ -vektor direktna  
rešetka

↳ vjerojatnost je ista za sva ekvivalentna stanja  
 $\vec{R} = \sum_{i=1}^3 n_i \vec{a}_i$   
 u vrpci tj. ovo je zahtjev za periodičnošću distribucije elektrona (ne mora vrijediti za nevlastita stanja!)

$$\Rightarrow \Psi_E(\vec{r}) = e^{i\phi(\vec{r})} \Psi(\vec{r})$$

jedini način

$\Psi(\vec{r})$  mora biti realan  
periodična funkcija kristalne  
rešetke  $\therefore \Psi(\vec{r}) = \Psi(\vec{r} + \vec{R})$

PP:  $\Psi(\vec{r} + \vec{R})$  nedegenerirano stanje

$$\Psi_E(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\gamma(\vec{R})} \Psi_E(\vec{r})$$

$\gamma \in \mathbb{R}$  budući da je nedegenerirano, onda je to jedino jedino stanje (pomaknuto stanje je proporcionalno početnom) ( $\rightarrow$  a nakon translacije ostaje svakstveno stanje)  
 ↳ eigen stanje hamiltonijana do na fazni faktor

↳ Invarijantnost na translacije za  $\vec{R} \Rightarrow$  ako je  $\Psi(\vec{r})$  valna funkcija energije onda je to i  $\Psi(\vec{r} + \vec{R})$   
 → pomakom za  $\vec{R}$  dolazimo u stanje iste energije uz pp. NEDEGENERIRANIH STANJA slijedi da se  $\Psi(\vec{r})$ ,  $\Psi(\vec{r} + \vec{R})$  razlikuju samo do na fazni faktor.  
 Ako su stanja degenerirana dvije potpuno različite valne funkcije daju istu E, ne moraju se razlikovati samo za fazni faktor.  
 Fazni faktor se krije u Schrödingerovoj jednadžbi

sto i mora biti zbroj invarijantnosti.  $\vec{R}$  se smije pojavljivati samo u faznom faktoru.

Funkcionalna jednodžba za  $\Phi$ :

$$\Psi_E(\vec{r}) = e^{i\phi(\vec{r})} \Psi(\vec{r})$$

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

$$\Psi_E(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\gamma(\vec{R})} \Psi_E(\vec{r}) = e^{i\gamma(\vec{R})} e^{i\phi(\vec{r})} \Psi(\vec{r})$$

$$\Rightarrow e^{i\phi(\vec{r} + \vec{R})} = e^{i\gamma(\vec{R})} \cdot e^{i\phi(\vec{r})} = e^{-i[\gamma(\vec{R}) + \phi(\vec{r})]}$$

$$\boxed{\phi(\vec{r} + \vec{R}) - \phi(\vec{r}) = \gamma(\vec{R})}$$

Phi je t. da  
razlika ne  
ovisi o  $\vec{r}$ !

PP:  $\Phi$  analitička (zalizjivamo analitičnost funkcije  $\phi(\vec{r})$ ). To znači da  $\phi(\vec{r})$  ima Taylorov razvoj.  
 Razvoj u Taylorov red:

$$\Phi(x + X) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left( \frac{d^n \Phi}{dx^n} \right) X^n$$

$$\Rightarrow \Phi(x + X) - \Phi(x) = \gamma(X)$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left( \frac{d^n \Phi}{dx^n} \right) X^n - \Phi(x) = \gamma(X)$$

$$\Rightarrow \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left( \frac{d^n \Phi}{dx^n} \right) X^n = \gamma(X)$$

$$\Phi(x, X) = g(X)$$

$\Rightarrow$  jedini način da to analitički rješimo:  $\Phi(x) \propto x$   
 Tada je  $\Phi'(x) = \text{cte}$ , a sve dalje nula

$\Rightarrow$  Odgovarajući zaključak u 3D:  
 $\Phi(\vec{r}) = \vec{k}_0 \cdot \vec{r}$  (realan, oscilacija, a ne gusenje)

Konačni oblik vlastitog stanja  $e^-$  u periodičkom potencijalu: /15

$$\boxed{\Psi_E(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}} \Psi(\vec{r})}$$

oper. oblik izveden  
samo na temelju  
simetrijskih  
izmjenjivanja (argumenta)

BLOCHOV TEOREM

↳ Jednoelektronska valna funkcija u kristalu je produkt ravnog vala i periodičke funkcije.

Kod ne bi bilo periodičnosti u kristalu imali bismo ravnival  $\rightarrow$  OK. Blochov teorem govori kako mora izgledati vlastita stanje elektrona u periodičkom potencijalu.

### Komentar Blochova teorema:

- Vektor  $\vec{k}$  može se ograničiti po iznosu na prvu Brillouinovu zonu.
- Periodičnu funkciju  $u(\vec{r})$  možemo razviti u Fourierov red: (RECIPROČNA REŠETKA)

$$u(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad t. da je \quad \vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi m$$

(opć.)  
 $\vec{G}$  = vektor recipročne rešetke  $\vec{L}_G$  - koeficijenti u Fourierovom razvoju

Iz uvjeta periodičnosti  $u(\vec{r} + \vec{R}) = u(\vec{r})$ :

$$u(\vec{r} + \vec{R}) = \sum_{\vec{G}} e^{i(\vec{G} + \vec{R})\vec{r}} \vec{L}_G$$

$$\sum_{\vec{G}} \vec{L}_G e^{i\vec{G}(\vec{r} + \vec{R})} = \sum_{\vec{G}} \vec{L}_G e^{i\vec{G}\vec{r}} \Rightarrow e^{i\vec{G}\vec{R}} = 1$$

Razvoj po onim sin i cos koji respektiraju periodičnost rešetke.

$$\Leftrightarrow \vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi m$$

$$\vec{G} = \sum_{i=1}^3 b_i \vec{g}_i$$

$b_i \in \mathbb{Z}$  :  $\vec{g}_i$  = vektori primitivne celijske (primitivni vektori recipročne rešetke)  
 raspis po rešetci

$$\vec{R} = \sum_{j=1}^3 n_j \vec{a}_j$$

$$\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi m \Rightarrow \vec{g}_i \text{ mogu biti izgrađeni od vektora } \vec{a}_j \text{ f.d. bude } \vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi m$$

$$\Rightarrow \vec{g}_i = \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad \text{nормализacijski faktor } (2\pi)$$

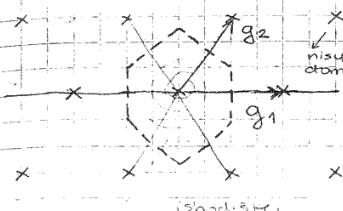
$$\text{t.d. } \vec{g}_1 \cdot \vec{a}_1 = 1 \\ \vec{g}_1 \cdot \vec{a}_2 = 0 \quad \text{itd.} \\ (\vec{a}_1 \cdot \vec{g}_3 = 2\pi \delta_{13})$$

Vektori  $\vec{g}_i$  razapinju recipročnu rešetku.

1. BRILLOUINOVA ZONA je osnovna celija periodičnosti u recipročnom prostoru. To je Wigner-Seitzova celija recipročnog prostora.

To je jedna specijalna primitivna celija u recip. prostoru: sadrži samo jedan čvor i on se nalazi u sredistu celijske.

Neka je recipročna rešetka npr. heksagonalna (u 2D):



→ raspolažiti spojnice između čvorista  $\vec{r}_r$ , položiti ravnine kroz njih → prostor unutra je 1. Brillouinova zona.

Cijeli recipročni prostor možemo dobiti ponavljanjem 1BZ → 1BZ možemo smatrati kao primitivnu celiju recipročnog prostora (rešetke) (moguća prim. cel rec. prostora) → sa svojstvom da je u njoj samo jedan čvoriste, i to u centru.

Tvrđa: vektor  $\vec{k}$  možemo ograniciti na konačne vrijednosti, tj. na neku vrijednost iz prve Brillouinove zone

→  $\vec{k}$  je vektor iznutra (uključujući i rub)  $\vec{k} = \vec{k}_1 + \vec{G}$  u vijek možemo napraviti ovalak raspis

→ vektor iz 1BZ ( $\vec{k} + \vec{R}$ )

$$\Psi = e^{i\vec{k}\vec{r}} u(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_1\vec{r}} e^{i\vec{G}\vec{r}} u(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_1\vec{r}} u'(\vec{r})$$

periodična funkcija  $\rightarrow u'(\vec{r})$  (periodični ostatak) moguć je)

⇒ aperiodičnost u  $\Psi$  (aperiodični dio) se veže uz  $\vec{k}$  iz 1BZ, ostali dio se može "stisnuti" u periodičku funkciju.

Q.E.D.

### BROJANJE STANJA:

Kristal nije os nego ima rubove (površine) tj.  $e^-$  je u svojoj propagaciji ograničen na kristal  $\Rightarrow$  3 rubni uvjeti na valnu funkciju (na rubovima kristala)

držeci se primjera lanca mićemo reći da se ta valna funkcija prošire na određeni (konačni) broj čvorista  $\rightarrow N$  (velik, ali konačan)

npr.  $\Psi$  i  $\Psi'$  isčezaaju na rubovima lanca

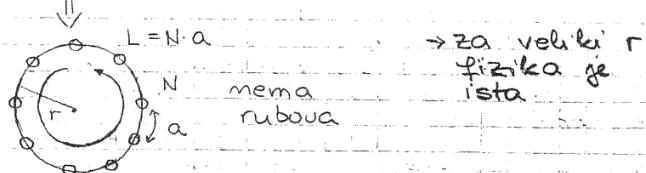
Međutim, nas to neće zanimati, negoćemo uzeti da se valna funkcija prošire na konačnom broju čvorista  $N$  (nemamo promatrati rubne efekte).

Zelimo izbjegći efekt rubova; u 3D zanimaju nas volumni, a ne plošni efekti. U 1D to postižemo spajanjem 1D lanca u kružnicu za 2D i 3D dobivamo toruse (u 3D je nezomislivo)

npr.

1D: N čvorista na prstenu (nema rubova)

Zatvaranjem 1D lanca sama u sebe nemamo  $\infty$  kristal  
i niti begli smr rubne vrijete, imamo posla s konačnim  
brojem atoma, imamo prebrojivost.



$\psi(x) = \psi(x + Na)$   $\rightarrow$  Born-von Karmanov rubni uvjet  
(periodičnost  
r.u.)  
(sto zapravo nije rubni uvjet,  
jer nema ruba)

Termodynamicka granica  $\rightarrow$  pamtimos koliki je N, efekt  
uba mali.

$$\begin{aligned} \psi(x) &= e^{ikx} u(x) \\ \psi(x+Na) &= e^{ikNa} e^{ikx} u(x) \end{aligned} \Rightarrow e^{ikNa} = 1 \Rightarrow kNa = 2\pi m$$

$k_m = \frac{2\pi}{Na} \cdot m$  "rubni uvjet" diskretizira vrijednosti  
od  $k$

$\hookrightarrow$  Valni vektor konačnog sustava je diskretan  
(slijedi iz uvjeta jednoznačnosti, umjesto rubnog  
uvjeta)

$$\begin{aligned} \text{IBZ} &: -\frac{\pi}{a} < \frac{2\pi m}{Na} \leq \frac{\pi}{a} \\ &\Updownarrow \\ -\frac{\pi}{a} &< \frac{2m}{N} \leq \frac{\pi}{a} \end{aligned}$$

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

$-\frac{N}{2} \text{ i } \frac{N}{2}$  su iste točke tj.  $-\frac{\pi}{a} \text{ i } \frac{\pi}{a}$  su iste točke  
jer je  $e^{i\pi} = e^{-i\pi}$

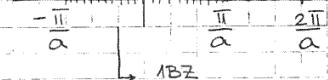
Ukupno ima N različitih m-ova tj. ima N različitih  
k-ova. Ukupni broj stanja u vrpci jednak je broju  
atoma tj. u vrpci imamo jedno stanje po atomu.

U prethodnom 1D slučaju je samo jedan vektor  $\vec{g}$ :

$$g = \frac{2\pi}{a}$$

$$\Delta k = \frac{2\pi}{Na} \text{ mali}$$

$\Rightarrow k$  je gusto  
diskretan



$\hookrightarrow k$  diskretan (pojavlji se Born-von Karmanova mreža dozvoljenih vrijednosti  $k$  u 1BZ)

- u 2D ravni bi trebali zatvoriti u torus.

- rub 1BZ dogodata se za  $|m| = N/2$

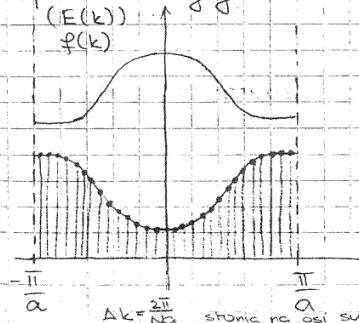
$\Rightarrow$  brojanjem bi dobili  $N+1$  vrijednosti  $k$  (uz 0)

- treba vidjeti - točke  $\pm \pi/a$  su ekvivalentne  
 $e^{\pm i\frac{\pi}{a}na} = 1$

$\Rightarrow$  različitih vrijednosti  $k$  u 1BZ ima N

Ako imamo bilo kakvu (fizikalnu) funkciju  $f(k)$  ona mora biti periodička funkcija od  $k$ , zbog Blochovog teorema.

Npr. energija elektrona:  $E(\vec{k}) = E(\vec{k} + \vec{G})$



$\Rightarrow$  vrpcu treba shvatiti kao kvazi-kontinuiranu 17

(prostor stanja razopinje se sa istim stanjem na svakom atomu  $\rightarrow$  linearnim kombinacijama)  
 $\psi(x)$  možemo prikazati kao lin. komb.

Ukratko: od par jednog stanja po atomu

Elektronski spektar možemo opisati vrpcama (koje su kvazikontinuirane) Svaka vrpca ima jedno stanje po čvorstu.

$\hookrightarrow$  kvazikontinuiranost  $\Delta k \rightarrow 0$  za  $N \gg 1$

## Energija:

Rješenja Schrödingerove jednadžbe s periodičkim potencijalom su vrpce (unutar vrpce spektar je kontinuiran).

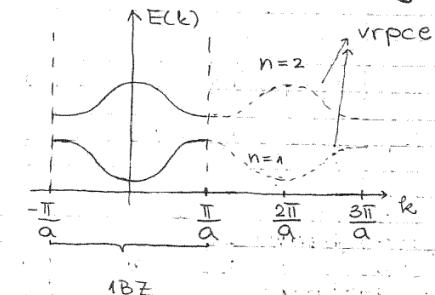
$$E(\vec{k}) = E(-\vec{k})$$

$E$  je parna funkcija u  $\vec{k}$

$$\vec{k}(t) = -\vec{k}(-t)$$

$$E(t) = E(-t) \Rightarrow E(\vec{k}) = E(-\vec{k})$$

Ovo je posledica invarijantnosti  $H$  na inverziju vremena.  
(Nema veze sa simetrijama u kristalu.)



- Zbog periodičnosti  $\vec{k}$ , ne treba mi gledati izvan BZ  
→  $E(\vec{k})$  je periodična funkcija u Brillouinovim zonama:  $E(\vec{k}) = E(\vec{k} + \vec{G})$

Ukupno:  $E$  je periodična i parna funkcija valnog vektora  $\vec{k}$ .

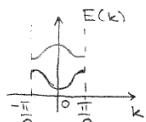
u reduciranoj zonskoj shemi

$$\psi_{k,n}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad U(F)$$

valni vektor indeks vrpce kojoj valna funkcija pripada

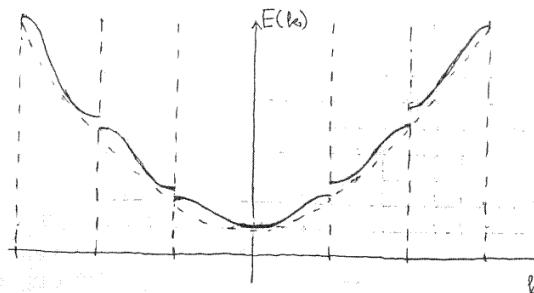
Dva ekvivalentna načina označavanja energetskog spektra:

### 1. REDUCED ZONE SCHEME:



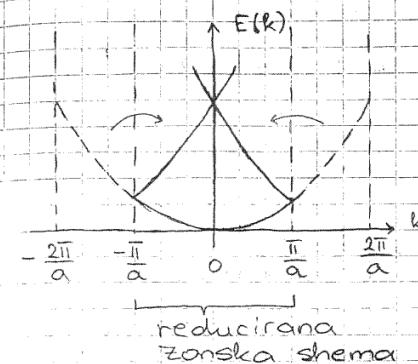
- vektor  $\vec{k}$  iz  $1BZ +$  indeksi vrpca
- konisti se za jake potencijale; jaka veza

### 2. EXTENDED ZONE SCHEME



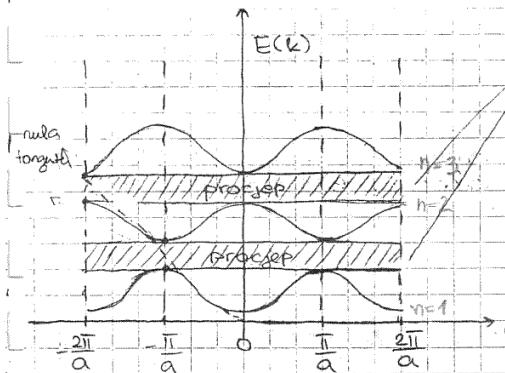
- vektor  $\vec{k}$  iz cijelog prostora +  $m=1$  iz  $1BZ$ ,  $n=2$  iz  $2BZ$ , ...
- konisti se kod je potencijal 0 ili mali jer se spektar veličine razlikuje mnogo od parabole koja opisuje slobodne elektrone

## SLOBODNI ELEKTRON



$$E = \frac{t^2 k^2}{2m} \Rightarrow \text{parabola}$$

## KRISTAL:



Energinski projeći (gapovi) koji se otvaraju na rubovima BZ (dobijaju se rješavanjem SE)  
(Nema elektrona koji imaju tu energiju)

Energija elektrona u kristalu se dosta dobro poklapa sa parabolom, osim na rubovima Brillouinove zone! Na rubovima BZ imamo znatno odstupanje od parabole jer se  $v_F$  u sljedećoj BZ mora periodički ponavljati ( $v_F e^{i\vec{k}\vec{F}}$ ). To znači da je na rubu BZ denicija  $v_F F = 0$ . Za konstantni potencijal ( $\neq 0$ ) imamo projeći među vrpccima. Ako je pot  $= 0$  tangent je isti mogib i nema projepta.

18

7.11.2001.

Blochov teorem:

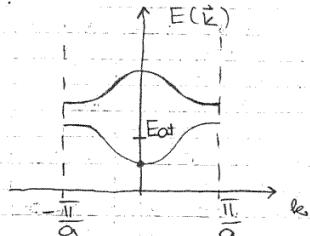
$$\psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u(\vec{r})$$

→ periodički faktor  
→ valni vektor

- treba shvatiti kao kvazikontinuiran
- 1BZ diskretizirana

$E(\vec{k})$  (tj.  $U$  funkcija od  $\vec{k}$ ) je periodička funkcija sa 1BZ kao osnovnom celijom periodičnosti.

Npr.



$E(\vec{k})$  – parna u  $\vec{k}$ . Parnost u  $\vec{k}$  je posledica invarijantnosti originalnog H. na inverziju vremena.  $\Rightarrow$  stonje sa  $+k$  ima istu energiju kao stonje sa  $-k$ . Da nema rešetke imali bismo ravn val (stonje sa  $+i$ -impulsom ima istu energiju)

Sada, sve to skupa želimo primijeniti na metale, u prvom redu na tzv. normalne metale (Na).  $\rightarrow$  e- u njima su jako delokalizirani (često i priglazni metali)

#### KOHEZIJA METALA

##### 1. Normalni metali (Wigner-Seitzova metoda)

Wigner - Seitzova metoda primjenjuje se na normalne metale, I. i II grupa (slab potencijal). Otpustanjem jednog ili dva e-, dobivamo sferno-simetričan ion.

Delokalizirani e- raširen je s jednokom vjerojatnošću po cijelom kristalu.

Energija atoma se približavajući spušta; to daje doprinos kohezivnoj energiji. (Kohezija i konduktivnost svojstva metala su jako povezana).

Želimo maci energiju kohezije

#### Wigner - Seitz

↓  
1. našli energiju; PP:  
kohezije;  
metoda sadrži  
dviće PP

- gibanje e- u metalima je korelirano t. da se održava lokalna neutralnost
- to se sve skupa da opisati pomocu jednoelektronske teorije (tj. preko valnih funkcija za 1e-  $\rightarrow$  tražimo "varijacijski"

↳ Tražimo valnu funkciju koja najbolje brine za jednoelektronske efekte, ali i korelacije

Dva koraka:

- Izračunati energiju stonja za  $k=0$
- Izračunati energiju stonja s konačnim  $k$ ,  $m \approx m^*$

$$\vec{k} = \vec{0} \Rightarrow \psi(\vec{r}) = U(\vec{r})$$

periodična u direktnom prostoru (periodična ako se pomalenemo iz jednog čvorista do drugog)

- dolje su uveli Wigner - Seitzovu celiju (karakteristična za metale građene od istsih atomskih čvorista); gradi se na način analogn gradnji 1BZ u recipročnom prostoru.  
(Ako imamo  $N$ -atomski kristal (1 atom u jedinici celijske) možemo uvesti Wigner - Seitzovu jediničnu celijsku. To je osnovna celijska periodičnost funkcije  $U(\vec{r})$ ,  $U(\vec{r})$  je u direktnom prostoru periodična, ponosa se kao  $E(\vec{k})$  u  $k$ -prostoru,  $U(\vec{r}) = U(-\vec{r})$ )

pravi atomi vožan centar inverzije, 1 atom u jednom centru, rotacijom oko svoga mesta opet do iste stope.

XI-S celijska jedna moguća primitivna celijska kristalna rešetka



(2D pravci, 3D ravnine)

specifičnost: imao jedan atom po celijskoj i on je baš u centru.

na ovom mjestu XI & S uzimaju u obzir korelaciju: leđad je neki (jedan) e- unutar XI/S-a onda drugi misu  $\rightarrow$  inace (da jesu unutar XI/S-a) celijska bi bila nabijsena, a to nije dobro jer mi tražimo en. u osnovnom stonju (odbijanje daje energiju, a mi tražimo osnovni stonje)

(Gaušimo jo 1e- i jednom  $\oplus$ ; da ima više valentnih elektrona  $\Rightarrow$   $Ze^-$ )

Centralna PP da je gibanje e- korelirano, gibanje takvo da je očuvana lokalna neutralnost. Kod 1. e- škoci u XI/S-a drugi iz mje mješava pogreći

Potencijal koji e- vidi:

$$V$$

$$= V(r)$$

efektivni potencijal u XI/S celijskoj je kulonski

Slijedeća (manje važna) aproksimacija: XI/S je približno kugla (da se me grijaviš s geometrijom)  
(Sto je kristal komplikiranje strukture  $\Rightarrow$  XI/S je mnogočest s više vrhova i može se bolje aproksimirati kuglom istoga volumena)

## Aproksimiramo WS s kružnicom (kuglom)

↳ radijus te kugle je  $R_{WS}$  (WS radius) → odabere se t.d. da je volumen isti.

⇒ dobili su rotaciono simetrični potencijal rotaciono simetrični rubni ujet

→ odabir kuga t.d. da je volumen sačuvan

⇒ lokalna neutralnost (pot. eksp. imamo)

odnosi se na kuglu pomoću  $\psi$  (inverz. H na  $r \rightarrow \infty$ )

Da bi se funkcija  $\Psi(r) = \psi(r)$  ponavljala iz celine u celijskoj, tj. da bi bila parna (zbog simetrije rešetke) i periodična. ⇒ njeva derivacija mora na rubu isčezavati (na rubu mora imati derivaciju nula):

Sferna simetrija:  $U_e(r) = \frac{1}{r} \psi(r)$

$$R_{WS} \frac{d\psi}{dr} = 0$$

rub WS

Treba tražiti:  $\frac{dU_e}{dr} \Big|_{R_{WS}} = 0$  rubni ujet

(promjena rubnog ujeta u kristalu,  $U_e \rightarrow 0$  kod  $r \rightarrow \infty$ , na  $d\psi/dr \Big|_{R_{WS}} = 0$ )

- na rubu WS mora imati ekstrem (ili min ili max)

→ Aproximacijom WS s kuglom učili smo sfernu simetriju problema i problem sveli na problem atoma, ali s drugočijim r.u.: za atom  $U_{at}(r) \Big|_{r \rightarrow \infty} \rightarrow 0$ , za WS-celiju  $U_e(r) \Big|_{r=R_{WS}} = 0$ ; uvodimo supstituciju:

$$U_e(r) = \frac{U_e(r)}{r} \cdot r^m \Rightarrow U_e(r) \Big|_{r=R_{WS}} = 0$$

$$V(r) = -\frac{e^2}{r} \quad \text{Coulombov potencijal brine za korelacije medu elektronima!}$$

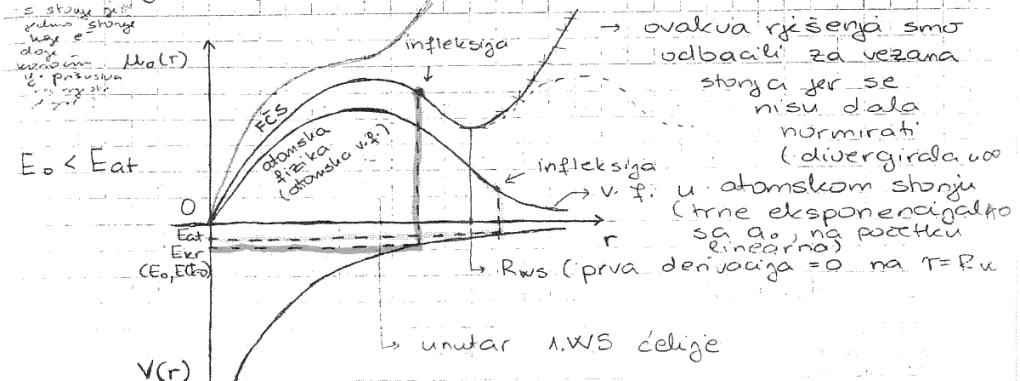
Valna funkcija  $U_e$  zodovljava radikalnu jednadžbu

$$(*) \frac{d^2 U_e}{dr^2} + \left[ E - V(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] U_e = 0 \quad \text{rad. dio: Sch. jedn. (kao i za } e^- \text{ u Na, samo drugi rubni ujet)}$$

↳ E se promjenila u odnosu na plinsko stanje jer je sada  $e^-$  delokaliziran

(promjena atomske energije na energiju koja je niza → delokalizirani  $e^-$ , iz rel. neodređenosti može se polaziti da imaju većiju energiju)

Moramo rješiti jednadžbu (\*), odabratim rješenje koje zodovljava rubni ujet  $dU/dr|_{r=R_{WS}} = 0$  i usporediti ga s rješenjem koje zodovljava rubni ujet da volna funkcija i njeva derivacija trne u  $\infty$ :



slika (\*)

- u normalnim metalima može se izargumentirati da treba izabrati  $l=0$

(\*) ježe da je  $E = V(r)$  tomo gdje je  $\frac{d^2 U_e}{dr^2} = 0$  (tj. gdje  $U_e$  ima infleksiju)  $\Rightarrow$  tražimo infleksiju na valnoj funkciji i točku gdje je  $V(r) = E$   $\Rightarrow E(k=0) < E_{at}$

- ŠKRIĆE: - potencijal i r.u. su sferno simetrični  $\Rightarrow \Psi$  je sferno simetrična  $\Rightarrow m=0$  - imamo 1 elektron u osnovnom stanju  $\Rightarrow l=0 \Rightarrow m=0$

Za alkalijske metale:  $l=0$  (1 valentni s-elektron)  $\Rightarrow m=0$

$$\frac{d^2 U_e}{dr^2} + (E_0 - V(r)) U_e = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{d^2}{dr^2} + (E_0 - V(r)) U_e = 0 \\ U_e(r=0) = 0 \end{array} \right. \quad \left[ \frac{d^2}{dr^2} + (E_0 - V(r)) U_e = 0 \right] U_e(r) = E_0 U_e(r)$$

Što je sa  $V(r)$ ? Kako izabrati potencijal?

Za Na, K, ... imamo 1 el. po čvorstu  $\Rightarrow$  izduženi  $e^-$  vidi  $[(N-1)/N] e$  negativnog nabojā po čvorstu tj.  $(1 - \frac{1}{N}) e$  po čvorstu tj. vidi neutralne celine (Hartree)

Hartreejeva ideja: Izabrani elektron vidi  $N \oplus$  nabojā i  $N-1 \ominus$  nabojā. Budući da je  $N$  velike elektron vidi neutralan kristal ( $\oplus \ominus$  naboji su jednolikor razmazani). U atomskoj fizici to nije tako: kod 1 iz atoma izdužuje 1 elektron, on "vidi" naboj gde je Coulombov silom. Ovdje je naboj jednog elektrona razmazan po cijelom kristalu s vrijednošću malazena  $1/N$ . Naboj elektrona je raspodijelen na  $N$  komadica ( $\frac{e}{N}$ ); izdvajanjem jednog  $e/N$  dijela iz svake celine sue ostaje prakniki

neutralnog  $N=1$  elektron događaju neki efektivni potencijal i ovu me vrijednu je elektroni znaju sedam za drugoga (zbog Coulomb i Pauli)

Međutim, Wigner i Seitz to nisu tako radili.

Wigner-Seitzova ideja:

Potencijal  $V(r)$  modeliramo pod pretpostavkom da je ZASJETNIJEN Fermijevim morem izvan svoje WS celijske, a zasjenjenje je zanemarivo samo za elektron koji je u istoj WS celiji s izvorom  $V(r)$ -ionskom jezgrom. To znači da taj izduženi  $e^-$  ne dozvoljava da u njegovu WS celiju uđe drugi elektron (Coulomb delbijanje i Paulijev princip). Sljedeći elektroni se gibaju korelirano, a ne slobodno. Elektroni će u gibanju izbjegavati tu izoliranu WS celiju jer je tomu lokalni ziran elektron. Ioni se međusobno ne vide.

W & S predlažu modeliranje tog potencijala upravo iznosom Coulombovog potencijala iona koji drži taj elektron.

Važna oproksimacija!!!

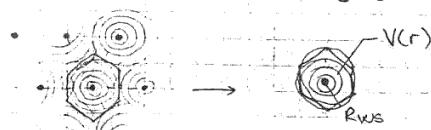
$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} \text{ POTENCIJAL}$$

(kao da je samo pozitivni u. i. c.)

Rješava se jednoelektronski problem tako imamo posla s više elektronskim sustavom!

Ova oproksimacija "vrijedi" 10 eV, što je doista veliko u usporedbi s kohezijskim energijama koji su reda veličine 1 eV. Igramo se na skali od 10 eV da bismo pogodili energiju reda veličine 1 eV. Pogreška od 10% je prevelika (10% od 10 eV ≈ 1 eV, a tu E tražimo). Ovo se razlikuje približno za 10 eV od Hartreejeve energije. Hartreejev potencijal je bio potencijal neutralne jed. celije. Mi biramo WS Coulombovski potencijal.

Ako dovedemo  $1e^-$  u blizinu drugog  $e^-$ , drugi  $e^-$  će morati otići zbog Paulijevog principa. Ako su spinovi različiti  $2e^-$  bi mogla biti zajedno u istoj WS-celijskoj ali to bi zahtjevalo velike energije, a mi tražimo osnovnu stonje. Znači, kod je sedam  $e^-$  u WS drugi  $e^-$  izbjegava tu celijsku.



Aproksimacija:  
periodičan potencijal  
WS-celijski zomigrenimo  
sferno simetričnim

npr. Kristal Na

$$\Rightarrow 2R = \frac{\sqrt{3}}{2} \Rightarrow R = \frac{\sqrt{3}}{4}$$

$$\Rightarrow R = 1.83 \text{ Å}$$

$$bcc \quad a = 4.23 \text{ Å}$$

$$\frac{4\pi}{3} R^3$$

$$Ako \frac{4\pi}{3} R^3 = 1$$



$$R = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi}}$$

radijus pretp. atoma, iatski radijus = 0.98 Å

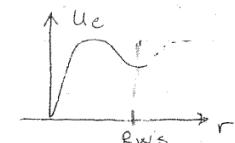
ionski potencijal je dakle oko 0.6 Å  $\Rightarrow$  preko većine volumena WS potencijal je slab.

Na dijelu WS gdje je djelovanje potencijala jake pretpostavlja se da je  $V(r)$  sferičan. Tek sad imamo

$$U(r) = \frac{U_e(r)}{r} \gamma_e^m \Rightarrow \frac{d^2 U_e}{dr^2} + [E_e - V(r) - \frac{l(l+1)}{r^2}] U_e = 0$$

$$\text{r.u. } \frac{d U_e}{d r} \Big|_{r=R_{WS}} = 0$$

valna funkcija mora biti parna



Slijedeća aproks.: za normalne metole  $l=0$ .

$$\text{Znači rješavamo: } \frac{d^2 U_e}{dr^2} + [E_0 - V(r)] U_e = 0 \quad (*)$$

To je ista jednadžba kao u atomskoj fizici samo su drugačiji r.u.

Glavni trik: Potencijal je isti i u atomskoj fizici i u FCS; različiti su samo r.u.

$$E_0 = V(r) \Big|_{r=R_{\text{infeksije}}}$$

slika (\*)

Atomska fizika:

Nacrtana je v.f. s-stonja za ATOM;

$$\text{r.u. } U_{\text{at}}(r \rightarrow \infty) = 0 \quad (\text{valna funkcija trne u beskonačnoosti})$$

FCS:

v.f. za WS

$$\text{r.u. } \frac{d U_0}{d r} \Big|_{r=R_{WS}} = 0$$

Ovo rješenje divergira u  $\infty$ , ali to nas ne zanima jer je kraj fizikalne situacije na rubu WS celijske. Zbog periodičnosti situacija se ponavlja u drugim WS celijskim.

Sto se događa s energijom za ovakav odabir rješenja?

$$\frac{d^2 U_0}{dr^2} + (E_0 - V(r)) U_0 = 0 \quad ; \quad V(r) = -\frac{Ze^2}{r}$$

27

$$\text{Točka infleksije: } \left. \frac{d^2U_0}{dr^2} \right|_{r_{\text{inf}}} = 0 \Rightarrow V(r_{\text{inf}}) = E_0$$

Razlika energija sustava atom i celijske je daje koliko energije oduzeti u kohezivnu energiju prelaskom u metalni kristal (prosječno oko 1,1 eV/atomu).

$E_0 < E_{\text{at}}$   $\Rightarrow$  kristal je stabilnije stanje.  
To je razlog zašto metali imaju veliku  $E_c$ .

Od  $\Delta E$  treba oduzeti  $E_F$  nultog gibanja elektrona:

$$\langle E_F \rangle = \frac{3}{5} \frac{\pi^2 k_F^2}{2m} \approx 2 \text{ eV}$$

$$E_{\text{at}} - E_0 = 3,1 \text{ eV}$$

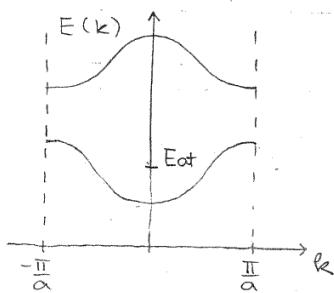
$$\Rightarrow E_c \approx (3,1 - 2) \text{ eV} \Rightarrow E_c \approx 1,1 \text{ eV}$$

$E_c / \text{atom} \approx 1 \text{ eV}$ . Budući da je samo  $1e^-$  po atomu  $\Rightarrow E_c / \text{elektron} \approx 1 \text{ eV}$

Dobili smo na kinetičkoj energiji,  $e^-$  su delokalizirani, skaciću iz jedne WS u drugu.

Efekt ( $\Delta E$ ) je veći što je Rws manji, ali za velike male Rws javljaju se odbojne interakcije istog tpe kao kod VdW veze (Pauli) i to spriječava urušavanje kristala u sebe.

$$E(k=0) < E_{\text{at}}$$



$$R_{\text{WS}} \approx 2-3 \text{ \AA}$$

$\Rightarrow \Delta E = 2-3 \text{ eV} \rightarrow$  to je već blizu izmjerenim kohezivnim energijama (npr. za Na)

$$\begin{aligned} \text{Jednostvarja za } k \neq 0 \quad \psi = e^{ikF} u_0(\vec{r}) \\ \left[ \frac{1}{2m} (\vec{p} + ik\vec{k})^2 + V(\vec{r}) \right] u_0(\vec{r}) = E_0 u_0(\vec{r}) \quad (+) \\ u_0(\vec{r}) \text{ možemo koristiti za konstrukciju aproks. rješenja} \\ (+) \quad \psi = e^{ikF} u_0(\vec{r}) \rightarrow \text{to nije egzaktno rješenje od (+)} \\ \text{(rješenje je pog. samo ako: ispušta možda} \\ \text{član } \vec{k} \cdot \vec{p} \text{ koji se čestice trebaju kao perturbacija)} \\ \text{očekivana vrijednost je: } E_0 + \frac{t^2 k_F^2}{2m} = E_0 \end{aligned}$$

- Ž još daje neobrazložene točke:

1. koliko je bilo važno uzeti korelačni efekt tj. uzeti potencijal  $-e^2/r$ . (Coulombov pot.)

2. kako to da smo se zodovoljili sa računanjem energije za  $k=0$ , kod elektroni pure stanja do Fermijeve energije?

$$\begin{aligned} \langle E_k \rangle &= E_0 + \frac{t^2 k_F^2}{2m} \\ \langle k^2 \rangle &= \frac{\int_{k_F}^{k_F} k^4 dk}{\int_{k_F}^{k_F} k^2 dk} = \frac{\frac{2}{5} k_F^5}{\frac{2}{3} k_F^3} = \frac{3}{5} k_F^2 \\ \langle E_k \rangle &= E_0 + \frac{3}{5} \frac{t^2 k_F^2}{2m} \end{aligned}$$

Hartreejeva slika ne uzima u obzir korelačne efekte.

Hartreejeva aproksimacija  $\rightarrow$  interakcija  $e^-$  sa svim drugim  $e^-$  zamjenjuje se sa srednjim poljem / samosuglasnim srednjim poljem  $e^-$  koje je staticko i ne brine o korelacijama. (nema uključene dinamičke efekte)

Stanja računamo kao stanja samosuglasnog hamiltonijana.

$$E(F) = \sum_k |\Psi_k^H|^2 \quad \text{gustoca}$$

$$\rightarrow \Psi_k^H(F)$$

$$\text{Uzmemo } 1e^- \text{, ostaje } (N-1)e^- : 1 + N-1 = N$$

Za tog  $1e^-$  gledamo efekt od  $(N-1)e^-$  (uzimamo gustocu od  $(N-1)e^-$ )

Taj  $1e^-$  je u Blochovom stanju  $\Psi_k^H(F)$  i mi smo ga digli/malenuli s vjerojatnošću  $1/N$  iz svake WS celijske. Drugi  $e^-$  su prisutni u WS celijski.

$\Rightarrow$  u svakoj celiji ima  $1 - \frac{1}{N}$  elektrona (u prosjeku)

Za  $N$  velik ( $N \gg$ )  $\Rightarrow 1e^-$  po celiji  $\Rightarrow$  u H aproks. svaka celijska je neutralna  $\Rightarrow$  svaki  $e^-$  vidi potencijal neutralne konfiguracije.

Dalle  $1e^-$  kojeg smo izabrali će u svakoj celiji vidjeti potencijal neutralne konfiguracije, odnosno pojavljuje se energija:

$$E^2 \int \frac{S(F) S(F')}{|F - F'|} dF dF'$$

samosuglasnost stanja  $\rightarrow$  (u a, u b, u c, u d)

$\hookrightarrow$  ta energija je u WS teoriji  
Koliko to vrijedi? - dobiva se  $\approx 10 \text{ eV}$

(WS računali su 2-3 eV što je manje od eventualne greške)

Ključno u WS metodi: uključene su dinamičke korekture, korelacije u vremenu.  
(elektroni će se uvijek smatrati da bude sačuvana lokalna neutralnost na dinamički način)

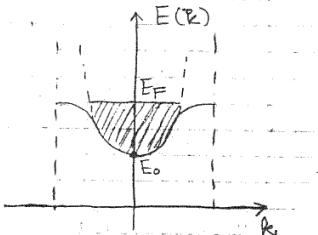
$k=0$  stanji val (periodička valna funkcija)

Šod ćemo se malo detaljnije pozabaviti pitanjem  $k \neq 0$  stanjima i to ćemo provesti pod naslovom

## 2. Pseudopotencijali

(metoda pseudopotencijala i ortogonalnih ravnih valova - OPW)

- trebamo apostrofirati (konstruirati) efektivnu masu  $e^*$ !
- za  $k=0$  imamo stojni val, a za  $k \neq 0 \rightarrow$  putujući val  $e^-$  (kinetika  $\rightarrow$  elektroni putuju iz celije u celiju  $\rightarrow$  ineracija  $\rightarrow$  eff. masa)



Aproksimacija: (za mali  $k$ )

$$E_k = E_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

efektivna masa  
(parametar koji se pojavljuje u ovom razvoju)

$$E_c = \Delta E + E_{kin}$$

U atomskom stonju svi atomi ( $e^-$  u svim atomima) su na energiji  $E_{kin}$ , dok se u čvrstom stonju popunjavaju stonja različitih  $k$ , od  $k=0$  ( $E_0$ ) do  $E_F$ .

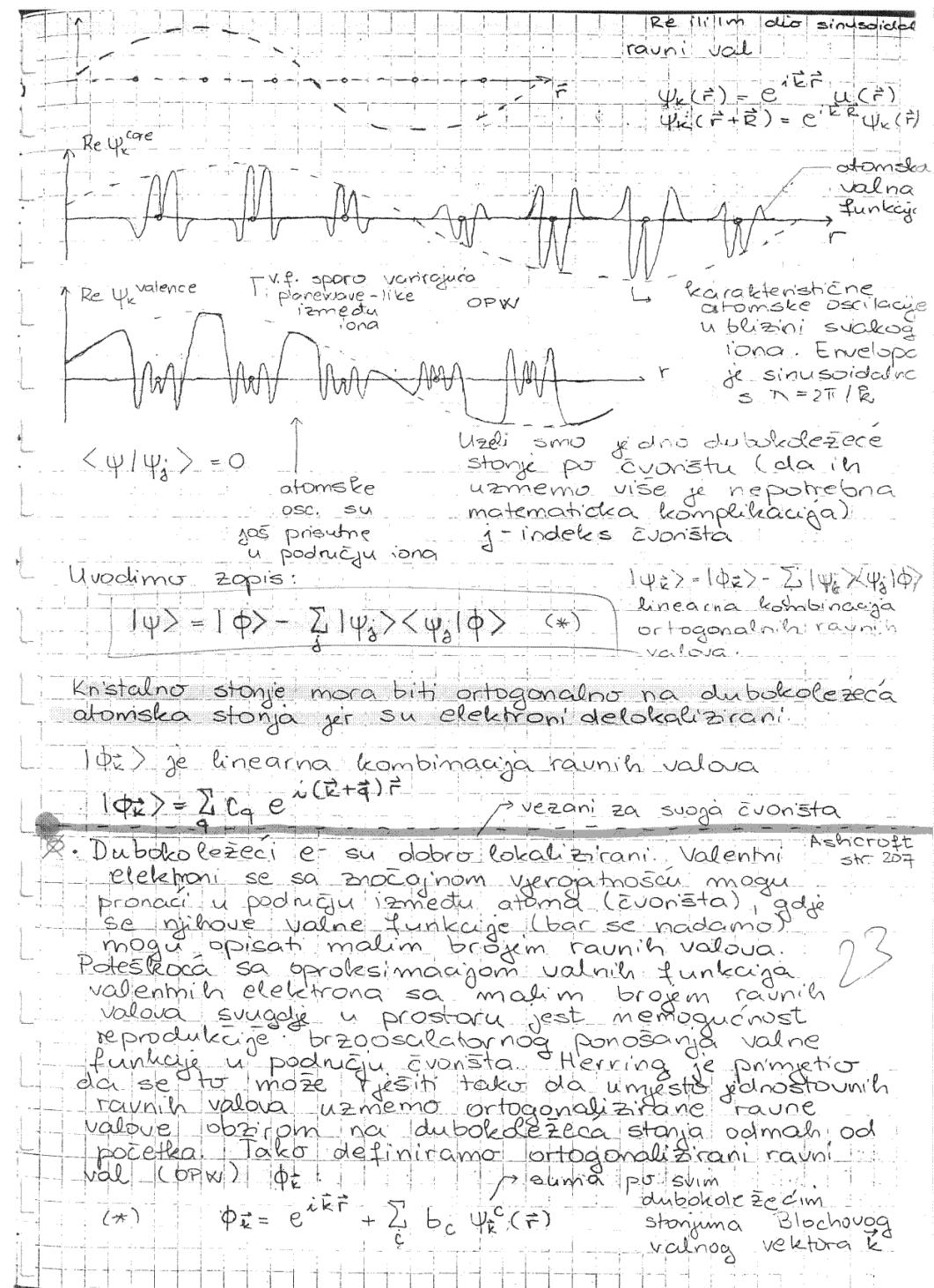
Na gibanje elektrona utječe i onaj "potencijal duboko ispod" pa se onaj ne giba skroz slobodno. To opisujemo preko efektivne mase  $m^*$ . Taj utjecaj možemo pogledati u metodi pseudopotenc.

$|\psi_j\rangle$  vodljiva vrpca } želimo izračunati vrpca }  $E_0$

$|\psi_j\rangle$   $|\psi_j\rangle$   $m^* \approx m \rightarrow$  ispod da je ta masa kao da su elektroni gotovi slobodni.  
Zašto je  $m^* \approx m$  tj. zašto se  $e^-$  u metalu gibaju kao slobodni?  
Na to pitanje odgovara jednostavno koncept pseudopotencijala.

Aproximacija: uzimamo samo po jedno dubokoležeće stanje po atomu s indeksom "j" ( $|\psi_j\rangle$ ) energije  $E_0$ . Elektroni duboko u atomskim smanjuju me osjećaju na potencijal, ponašaju se kao da su samo u atomu ali ne i u kristalu.

Stanja  $|\psi\rangle$  koja čine (opisun) vrpcu ortogonalna su na dubokoležeća stanja,  $|\psi_j\rangle$  (Tražimo stonje u kristalu  $|\psi\rangle$  koje je ortogonalno na dubokoležeća atomska stonja  $|\psi_j\rangle$  između iona se ponaša kao ravn val, a na području iona brzo oscilira)



Zahtjev ortogonalnosti i dubokoležeca stanje:

$$\int d\vec{r} \psi_{\vec{k}}^*(\vec{r}) \phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = 0$$

$$\Rightarrow b_c = - \int d\vec{r} \psi_{\vec{k}}^*(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

OPW  $\psi_{\vec{k}}$  ima sljedeća karakteristična svojstva valne funkcije koja opisuje vrpcu:

1. Ortogonalna na sva dubokoležeca stanja (po konstrukciji)  $\Rightarrow$  također ima tražene brze oscilacije u području čvora. To se djelomično vidi iz same definicije  $\psi_{\vec{k}}$  budući valne funkcije  $\psi_j$  imaju brze oscilacije u području čvora.

2. Budući su dubokoležeca stanja lokalizirana oko čvora drugi član u (\*) je mal i područjima između i  $\psi_{\vec{k}}$  je u intersharing skupu područjima vrlo blizu jednom ravnom volni  $e^{i\vec{k}\vec{r}}$

$e^{i\vec{k}\vec{r}}$ :  $\psi_{\vec{k}}^*(\vec{r})$  zadovoljavaju Blochov ujet sa valnim vektorom  $\vec{k}$   $\Rightarrow$  OPW  $\phi_{\vec{k}}$  također zadovoljava Blochov ujet

$\Rightarrow$  možemo razvoj stvarnog elektronskog svojstvenog stanja Schrödingerove jednadžbe kao linearnu kombinaciju OPW-a:

$$\Psi_{\vec{k}} = \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}} \phi_{\vec{k}} \quad (**)$$

- koeficijente  $c_{\vec{k}}$  i energije  $E(\vec{k})$  možemo odrediti umetanjem prethodnog izraza u varijacijski princip:

$$E[\Psi] = \frac{\int (\frac{\hbar^2}{2m} |\nabla \Psi(\vec{r})|^2 + U(\vec{r}) |\Psi(\vec{r})|^2) d\vec{r}}{\int |\Psi(\vec{r})|^2 d\vec{r}} \quad \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}} \phi_{\vec{k}+\vec{z}, E(\vec{k})}(\vec{r}) \quad \text{stvarno postavi}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi_{\vec{k}, E(\vec{k})}(\vec{r}) + V(\vec{r}) \phi_{\vec{k}, E(\vec{k})}(\vec{r}) = E \phi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

i zahtjevom da derivacije rezultirajućeg izraza obzirom na  $c_{\vec{k}}$  isčezavaju. Kristalni potencijal  $U(\vec{r})$  ulazi u rezultirajući sekularni problem samo preko OPW matičnog elementa:

$$\int \phi_{\vec{k}+\vec{z}}^*(\vec{r}) U(\vec{r}) \phi_{\vec{k}+\vec{z}}(\vec{r}) d\vec{r}$$

Dokaz ortogonalnosti:

Želimo pokazati da je ovačko odabrana  $\langle \psi_i | \psi_j \rangle$  ortogonalna na dubokoležeca stanja u atomu; želimo pokazati da je:

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = 0$$

$\approx S_{ij}$

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \langle \psi_i | \phi_{\vec{k}} \rangle - \sum_{\vec{s}} \langle \psi_i | \psi_{\vec{s}} \rangle \langle \psi_{\vec{s}} | \phi_{\vec{k}} \rangle = \\ \approx \langle \psi_i | \phi_{\vec{k}} \rangle - \langle \psi_i | \phi_{\vec{k}} \rangle \approx 0$$

Zašto je  $\langle \psi_i | \psi_j \rangle \approx S_{ij}$ ?

Odgovor leži u tome što su atomske valne funkcije jako lokalizirane, pa je na međuatomskoj udaljenosti u kristalu njihovo preklapanje zanemarivo malo. (atomska stanja se slabo prekrivaju.)

-  $\psi_j$  znamo, želimo odrediti  $\psi_{\vec{k}}$ .

$\psi_i \quad \psi_j$



$$\text{zanemarivo preklapanje} \Rightarrow \langle \psi_i | \psi_j \rangle \approx 0$$

metoda najbolja za kristale  
čiji ioni misu u kontaktu

Ortogonalnost nam treba za određivanje koeficijenata u razvoju:

$$\langle \psi_i | \phi_{\vec{k}} \rangle = \langle \phi_{\vec{k}} | \phi_{\vec{k}} \rangle + \sum_j b_j \langle \psi_j | \phi_{\vec{k}} \rangle, \quad b_j = - \langle \psi_j | \phi_{\vec{k}} \rangle$$

$$\langle \psi_i | \phi_{\vec{k}} \rangle = e^{i\vec{k}\vec{r}_i} + \sum_{\vec{s}} b_{\vec{s}} \psi_{\vec{s}}^*(\vec{r})$$

Uzimamo samo jedan član:

$$\langle \psi_i | \phi_{\vec{k}} \rangle = e^{i\vec{k}\vec{r}_i} + b_{\vec{s}} \psi_{\vec{s}}$$

Ortogonalnost računog valca na  $\Psi_{\vec{k}}$ :

$$\langle \psi_{\vec{s}} | \psi_{\vec{k}} \rangle = 0 \Leftrightarrow \int \psi_{\vec{s}}^* e^{i\vec{k}\vec{r}} d^3 r + b_{\vec{s}} \langle \psi_{\vec{s}} | \psi_{\vec{k}} \rangle = 0$$

$$\Rightarrow b_{\vec{s}} = - \int d^3 r \psi_{\vec{s}}^*(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

29

Dodatno zahtijevamo da  $\psi_i$  i  $\psi_j$  budu vlastita stanga hamiltonijiana. Sljedeći korak:

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

$$(H|\psi_k\rangle = E(\vec{k})|\psi_k\rangle \quad , \quad H|\psi_j\rangle = E(\vec{j})|\psi_j\rangle)$$

$$|\psi_k\rangle = |\phi_k\rangle - \sum_j |\psi_j\rangle \langle \psi_j | \phi_k \rangle$$

$$\Rightarrow H|\phi\rangle - \sum_j |\psi_j\rangle E_0 \langle \psi_j | \phi \rangle = E|\phi\rangle$$

Zapisom (\*) smo zgodno osigurali ortogonalnost:

$$\langle \psi_i | \psi \rangle = \langle \psi_i | \phi \rangle - \sum_j \underbrace{\langle \psi_i | \psi_j \rangle}_{\text{sig}} \langle \psi_j | \phi \rangle = 0$$

Soda treba odrediti  $|\phi\rangle$ :

$$H|\phi\rangle - \sum_j |\psi_j\rangle E_0 \langle \psi_j | \phi \rangle = E|\phi\rangle - \sum_j |\psi_j\rangle E \langle \psi_j | \phi \rangle$$

$$\Rightarrow [H + \sum_j |\psi_j\rangle (E - E_0) \langle \psi_j |] |\phi\rangle = E|\phi\rangle$$

$$H = \frac{p^2}{2m} + \sum_j V_j(r)$$

problem smo sveli  
na problem  
ravnog voda =  
perturbacijom

$$\Rightarrow |\phi\rangle \text{ vidi umjesto } \sum_j V_j(r), \quad \sum_j [V_j(r) + |\psi_j\rangle (E - E_0) \langle \psi_j |]$$

$$V_j(r) \mapsto V_j(r) + |\psi_j\rangle (E - E_0) \langle \psi_j |$$

PSEUDOPOTENCIJAL

- za  $E - E_0$  dovoljno velik pseudopotencijal je mali ( $\ll V_j(r)$ )
- $V_j(r)$  atomski potencijal,  $E_0, |\psi_j\rangle$  - atomska stanja  
 $\Rightarrow$  lako ih izračunati, pogotovo diagonalni dio.  
( $\langle \vec{r}_1 | \vec{r}_2 \rangle$ )

Specijalno, lako izračunati:

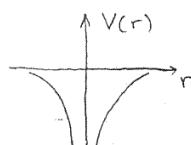
$$\langle \vec{r} | \psi_j \rangle (E - E_0) \langle \psi_j | \vec{r} \rangle$$

$\hookrightarrow$  singularitet  $1/r$  ukida se ovim drugim dijelom

$$[H + V^R] |\phi_{\vec{k}}\rangle = E(\vec{k}) |\phi_{\vec{k}}\rangle$$

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(r)$$

$$V^R = \sum_j [E(\vec{k}) - E_0] |\psi_j\rangle \langle \psi_j|$$



$V^{\text{pseudo}}$  je različit od potencijala  $1/r$ ; nemamo singularitet u  $r \rightarrow 0$

Nije blago ponašanje: periodičko

Dodatak hamiltonijanu nije lokalan. tj. nije diagonalna po bazi  $\vec{k}$ .  
odje vidimo nelokalnost, vezane su naum koordinate svih atoma  $r_j$ .

$$V^R = \sum_j [E(\vec{k}) - E_0] |\psi_j\rangle \langle \psi_j|$$

$$V^R |\psi\rangle = \sum_j [E(\vec{k}) - E_0] |\psi_j\rangle \langle \psi_j| \psi$$

(djelovanje na  $\psi(\vec{r})$  nije jednostavno množenje sa nekom funkcijom od  $\vec{r}$ )

v-valence  
c-core

$$\phi_{\vec{k}}^v(\vec{r}) = \sum_j c_j e^{i(E(\vec{k}) - E_0)r_j}$$

$\Rightarrow$  razvoj (\*) možemo pisati kao:

$$\psi_{\vec{k}}^v(\vec{r}) = \phi_{\vec{k}}^v(\vec{r}) - \sum_c \left( \int d\vec{r}' \psi_{\vec{k}}^c(\vec{r}') \phi_{\vec{k}}^v(\vec{r}') \psi_{\vec{k}}^c(\vec{r}) \right) \phi_{\vec{k}}^v(\vec{r})$$

razvoja u obliku ravnog vala.

$$H \psi_{\vec{k}}^v = E_{\vec{k}}^v \psi_{\vec{k}}^v$$

$\psi_{\vec{k}}^v$  egzaktna valna funkcija  
 $\rightarrow$  zadovljava SE sa sv. vr  $E_{\vec{k}}$

$$(H + V^R) \phi_{\vec{k}}^v = E_{\vec{k}}^v \phi_{\vec{k}}^v$$

$$V^R \psi = \sum_c (\varepsilon_{\vec{k}}^v - \varepsilon_c) \left( \int d\vec{r}' \psi_{\vec{k}}^{c*} \psi \right) \psi_{\vec{k}}^c$$

[Pseudopotencijal = Coulomb. pot. per pot. + nelokalni dodatak]

$$V_{\text{Coulomb}} = \sum_j V_j(r)$$

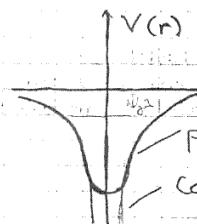
Kristalne rezetke

- radi jednostavnosti uzeti su samo diagonalni elementi.

U  $E(\vec{k})$  imamo samosuglasnost (možemo staviti  $E(\vec{k}) \approx E_F$  za aproksimativan račun)

Perturbaciona teorija poda na rubu BZ jer je  $\vec{k}$  veliki  $\Rightarrow E(\vec{k})$  velika  $\Rightarrow$  velik  $V^R$

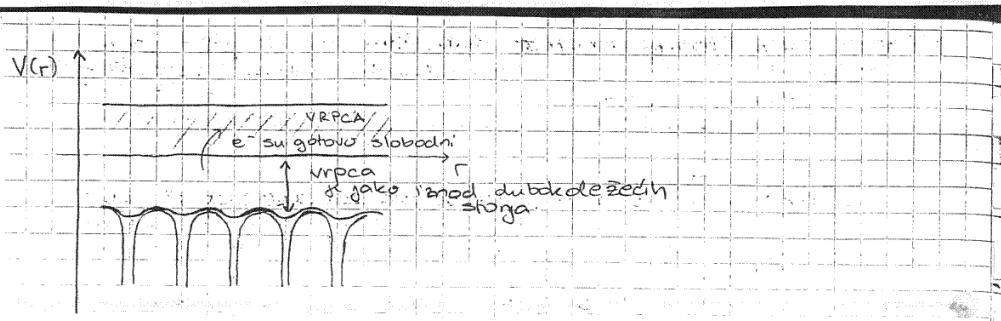
Nelokalni dodatak: reže singularnost Coulomb. pot. !!!



$$V^{\text{pseudo}} = V_{\text{Coulomb}} + V^R$$

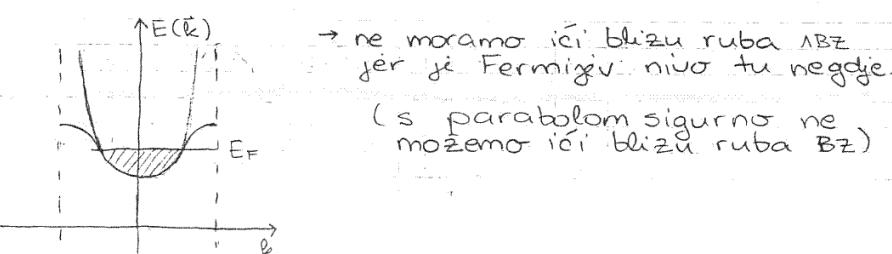
$V^R$  je značajni tj. korektni Coul. pot je bitna samo ako je  $(E(\vec{k}) - E_F) \gg$  tj.  $E(\vec{k}) \gg E_F$

Nema singulariteta!!! Bitno!

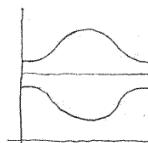


$V(r)$   
 $E(k)$   
 - stanje  $\Phi$  je gotovo  
 slobodno stanje (u malom periodičkom potencijalu)  
 (\*)  
 - kod bismo skroz izravnali  
 (\*) imali bismo ravni val  
 - malo: titranje možemo  
 tretirati perturbativno  
 $\Rightarrow |\Phi\rangle = \text{ravni val} + \text{perturbativni dodaci}$   
 $\Rightarrow m^* = m + \text{perturbativni dodaci u mosi}$

$\rightarrow$  ovo vrijedi ako  $k=0$ , što je OK jer je  $E_F$  daleko od rubova BZ.



Poluvediči:

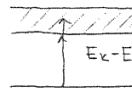


Važno:  $E - E_D$  veliko  $\rightarrow$  to je upravo karakteristika normalnih metala

$E - E_D$  blizu nuli  $\Rightarrow$  više nema smisla govoriti o bilo kakvom perturbativnom računu (konvergentnom razvoju po ravnom valu); tj. o malom pseudopotencijalu (slika pseudopotencijala pada)

$\Rightarrow$  tamo se e- mogu shvatiti kao da su vezani na čvorista, tj. druga krajnost; kao dubokoležeci e-; to su prialazni metali.

Dakle, pseudopotencijal posljedica je zahtjeva za ortogonalnošću stonja, a rezultat su gotavi slobodni e- u metalu. (u no malim metalima e- se ponašaju kao slobodni) Ako je pseudopotencijal mali; tj.  $VR$  značajan (Coulombov dio jako odrezan - modificiran),  $|\Phi\rangle$  nije bitno različita od ravnog vala. Vidimo da je jednodješba svedena na problem perturbiranog ravnog vala. Stonja  $|\Phi\rangle$  možemo shvatiti kao ravnje valove pa je  $m^* \times m$ . Zato u kinetičkoj energiji mema promjene.



$E_k - E_0$  treba biti  
 >> Širine vrpce  
 Osim smo kompletni  
 WS sliku

$V_{\text{pseudo}} \text{ moli} \Rightarrow$   
 imamo gotavo  
 ravnje valove

$$E(k) = E_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

$$E = E_{\text{WS}} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

$$m^* = \text{EFEKTIVNA HASA}$$

$$m \approx m^* \text{ za mali pseudopot}$$

$$(VR \text{ veliko}, E(k) \gg E_0)$$

Tu je opisan utjecaj pseudopotencijala na gibanje elektrona - u  $m^*$  se vidi odstupanje od slobodnog elektrona.

Cijeli utjecaj rešetke tj. pseudopotencijala svodi se na zamjenu  $m$  (slob. e-) sa  $m^*$  (efektivnom masom).

### 3. Prialazni metali (Aproximacija čvrste veze)

Situacija suprotna od one za pseudopotencijal - vodjiva vrpca je blizu dubokoležecih stonja. Elektroni više nisu gotovi slobodni nego su čvrsto vezani. Aproximacija čvrste veze konsti se za prialazne metale (dijamčno popunjena d-uguska) i izolatore.

Kristal se tretira kao skup slabo interagirajućih neutralnih atoma (ion-slobodni e-).

Metoda pseudopotencijala ne vrijedi ako je član  $E_k - E_D$  mali, tj. ako je vrpca blizu dubokoležecih atomskih stonja, iako su ti elektroni još ujek pokremini.



Pseudopotencijal prelazi u potencijal.

Tretiramo stvar kao slabo interagirajuće neutralne atome.

Ovakvu situaciju imamo kod prijelaznih metala (takozvana klasa, praktično važnija).

4d:	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
5d:	Y	Zr	Nb	Ho	Te	Rn	Rh	Pd	Ag	Cd
6d:	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Jr	Pt	Au	Hg

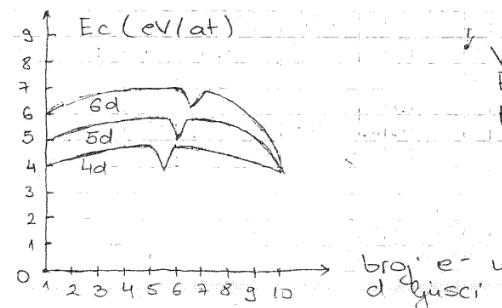
racuna se pod mrežu  
zemlje popunjeno  
se s d-orbitama.

najčešća veza

d-orbitala - pterostruka degeneracija (stone 10 e<sup>-</sup>)

$$\hookrightarrow l=2, 2l+1=5$$

- d - e<sup>-</sup> ne mogu se tretirati preko pseudopotencijala; elektroni ostaju čvrsto vezani uz čvoriste.

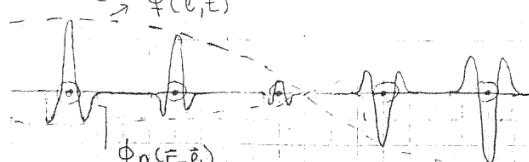


Vidimo da su Ec dosta velike prijelazi

Da bismo obuhvatili tu situaciju moramo napraviti matematičke preliminacije.

$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  Blochovo stanje (sa  $\vec{k}$  u IBZ)

Treba nam dugačija reprezentacija Blochovih funkcija:



atomska v.f.

Pokušavamo konstruirati Blochovu funkciju od atomskih valnih funkcija  $\phi_n(\vec{r}-\vec{r})$  je atomsko v.f. slobodnog atoma sa centrom u  $\vec{r}$ .

Valna funkcija koja zadovoljava Blochov uvjet je:

$$\Psi_{k,n} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{r}} e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} \phi_n(\vec{r}-\vec{r})$$

ili vremenski crisna:

$$\Psi_{k,n} \sim \sum_{\vec{r}} f(\vec{r}, t) \phi_n(\vec{r}-\vec{r})$$

Time modeliramo stanje koje se kao ravnini val siri kristalom. Stvar je tako lokalizirana kod čvorova i predstavlja dobro rješenje lok. Sch. jednadžbe

[Ali ovakve v.f. nisu rješenja Sch. jednadžbe s kristalnim potencijalom. Trebaju nam linearne kombinacije atomskih orbitala:]

$$\Psi_{\vec{k}} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{r}, m} e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} c_m \phi_m(\vec{r}-\vec{r})$$

Koeficijenti  $c_m$  se trebaju odrediti tako da zadovolje Schrödingerovu jednadžbu:

(Vanderova)

Def. Wannierova funkcija:

$$a(\vec{r}, \vec{R}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k} \in \text{IBZ}} e^{-i \vec{k} \cdot \vec{R}} \underbrace{\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})}_{= e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} \cdot u(\vec{r})} = e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} \cdot u(\vec{r})$$

čvorništa rešetke  
(=> diskretna varijabla)  
periodična funkcija  
( $u(\vec{r}) = u(\vec{r} - \vec{R})$ )

$$= \frac{1}{N} \sum_{\vec{k} \in \text{IBZ}} e^{-i \vec{k} \cdot \vec{R}} e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} u(\vec{r} - \vec{R})$$

$$\Rightarrow (1) a(\vec{r}, \vec{R}) = a(\vec{r} - \vec{R}) \quad \text{eksplicitna funkcija od } \vec{r} - \vec{R}$$

(2) Možemo formirati funkciju (obrnuti Fourierov transformat):

$$\sum_{\vec{R}} \frac{e^{i \vec{k} \cdot \vec{R}}}{N} a(\vec{r} - \vec{R}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}} \frac{e^{i (\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{R}}}{\vec{R} \cdot \vec{R}} \Psi_{\vec{k}'}(\vec{r}) = \Psi_{\vec{k}'}(\vec{r})$$

Sledeće 27  
=> Blochovo stanje možemo tako raspisati po Wannierovim funkcijama (po čvorima)

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} a(\vec{r}-\vec{R})$$

nova reprezentacija Blochovih stanja

\* Sto tu znači za  $\vec{k}=0$ ?

$$u(r) = \sum_{\vec{R}} \frac{1}{\sqrt{N}} a(\vec{r}-\vec{R})$$

↓ evonšte  
a( $\vec{r}-\vec{R}$ )

isto kao kad smo period. pot. raspisali po evonštima  $\Psi_{\vec{k}=0}(\vec{r})$  razdvajajući u S. r. i u R. s. brojka = 0.

Sva Blochova stanja možemo napisati kao linearne kombinacije stanja koja su centrirana na pojedinačnu evonštu.

Blochovih stanja ima ukupno N, međusobno su ortonormirana (linearno nez., ortogonalna)

Wannierovih stanja ima isto N, takođe su ortogonalna.

$$\langle a(\vec{r}-\vec{R}) | a(\vec{r}'-\vec{R}') \rangle = S_{\vec{R}\vec{R}'}$$

U slučaju da smo imali nekoliko vrpci  $\rightarrow \Psi_{\vec{k}}^{(n)}(\vec{r})$

$$\Psi_{\vec{k}}^{(n)}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} a_n(\vec{r}-\vec{R})$$

$$a_n(\vec{r}, \vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k} \in IBZ} e^{-i\vec{k}\vec{R}} \Psi_{\vec{k}}^{(n)}(\vec{r})$$

Svaka vrpca ima različitu W. funkciju, što sto svaka atomska orbitala u žurstog. Vezi odgovara različitim vrpcama.

$$\langle a^{(n)}(\vec{r}-\vec{R}) | a^{(m)}(\vec{r}-\vec{R}') \rangle = S_{\vec{R}\vec{R}'} S_{nm}$$

(Iz ortonormiranosti Blochovih stanja u različitim vrpcama dobivamo ortonorm. W. stanja)

\*\*)  $a(\vec{r})$  sliče na  $u(\vec{r})$  u centru celijske, ali se proštrkuje s pregušenim oscilacijama. Oscilacije nemaju direktno fizikalno značenje.

Izmamo N funkcija koje su sve jednake, međusobno su pomaknute; jedna funkcija po vrpcu, ali ma svakom evonštu ista



$$\left( \sum_{\vec{k}} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \right)$$

Born-von Karmanovih r. u ali može i S)

- važno - Wannierova funkcija je neovisna o  $\vec{k}$  (neovisna je po posmatranoj se) (to je funkcija polozaja, ali ne ovisi o  $\vec{k}$  unutar BZ)

Dokaz ortonormiranosti:

→ ortonormiranost Wannierovih funkcija sklijeliz ortonormiranosti Blochovih stanja

$$\int a_n^*(\vec{r}-\vec{R}) a_m(\vec{r}-\vec{R}') d^3r \approx S_{\vec{R}\vec{R}'} S_{nm}$$

"≈" jer su stanja "a" dobro ortonormirana u istom atomu, ali ne toliko dobro u različitim (sto u svim zahtevamo)

$$\begin{aligned} \int a(\vec{r}-\vec{R}) a(\vec{r}-\vec{R}') d^3r &= \int \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{R}} \Psi_{\vec{k}}^*(\vec{r}) \\ &\quad \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}'} e^{-i\vec{k}'\vec{R}'} \Psi_{\vec{k}'}(\vec{r}) d^3r \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} e^{-i(\vec{k}'\vec{R}' - \vec{k}\vec{R})} \int \Psi_{\vec{k}}^*(\vec{r}) \Psi_{\vec{k}'}(\vec{r}) d^3r = \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} e^{-i(\vec{k}'\vec{R}' - \vec{k}\vec{R})} \langle \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) | \Psi_{\vec{k}'}(\vec{r}) \rangle \quad \text{Blochove funkcije su ortonorm.} \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} e^{-i(\vec{k}'\vec{R}' - \vec{k}\vec{R})} S_{\vec{R}\vec{R}'} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k}(\vec{R}' - \vec{R})} = S_{\vec{R}\vec{R}'} \quad \text{Q.E.D.} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow |\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})|^2 = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} e^{-i(\vec{k}(\vec{R}' - \vec{R}))} S_{\vec{R}\vec{R}'} = \frac{1}{N}$$

=> vjerojatnost nalazeња elektrona u cijelom kristalu je jednaka.

Za sve elektrone vjerojatnost nalazeњa je ista i jednaka je  $1/N$ .

Vjerojatnost prijelaza iz stanja  $a(\vec{r})$  u stanju  $a(\vec{r}-\vec{R})$  je  $e^{i\vec{k}\vec{R}} \frac{1}{N}$

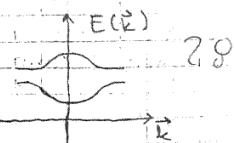
$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} a(\vec{r}-\vec{R})$$

$a(\vec{r}-\vec{R})$  me moraju biti lokalizirane u vrs. celijski. U našoj reprezentaciji je jasno da je Blochova stanja periodičko u recipročnog rešetki (\*).

PROBLEM S WANNIEROVOM FUNKCIJOM: nisu jednoznačno određene

$$a(\vec{r}-\vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k} \in IBZ} e^{i\vec{k}\vec{R}} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

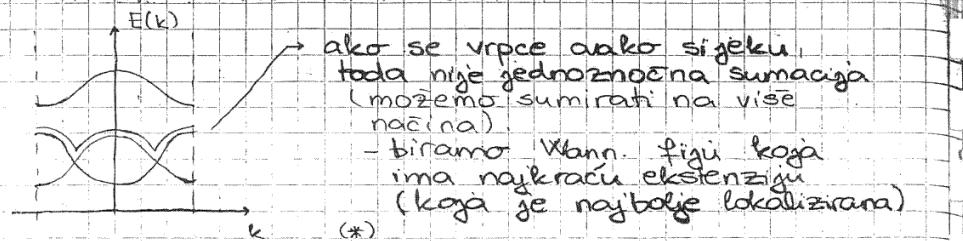
Problem sa sumacijom po  $\vec{k}$



Nema problema ako su vrpe razdvojene.

Pitanje jednoznačnosti:  $\rightarrow$  sumacija je ista po vrpci

Izbor Wann. funkcija nije jednoznačan ako se vrpce sijeku



$\hookrightarrow$  najbolje lok. Wannierova funkcija dobiva se kod se sumira kontinuirano po vrpci (najbolje lok. = u IWS celiji)

uglavnom kroz IWS celiju:

Ako se radi o  $e^-$  koji su gotovo vezani, vrte se oko čvorišta puno puta pre nego što preskoče na drugo čvorište

$$|E_0| \gg |t|$$

frekvencija  $\gg$  frekvencije rotacije  
skakanja sa čvorišta na čvorište

$\hookrightarrow$  tada smo u većoj mjeri sačuvali atomsku sliku (koju perturbiramo sa malim frekvencijama skakanja sa čvorišta na čvorište) t.i. W. fige smo aproksimirali atomskom valnom funkcijom

$$a(\vec{r} - \vec{R}) \approx d(\vec{r} - \vec{R})$$

APROKSIMACIJA ČVRSTE VEZE

(malo skakanje  $\rightarrow$  ne mijenjamo valnu funkciju; koristimo je u perturbativnom računu)

Blochovu funkciju gradimo kao linearu kombinaciju d funkcija ( $N$  linearne nezavisnih funkcija): Jer su one lokalizirane, vrijedi

$$\langle d(\vec{r} - \vec{R}) | d(\vec{r} - \vec{R}') \rangle \propto S_{\vec{R}} \delta'$$

$N$  linearne nezavisnih Blochovih funkcija ( $N$  linearnih kombinacija)

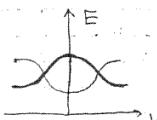


aprosimacija  
čvrste veze  
(e- čvrsto  
vezani za  
svoje čvorište)

Uzmemo isto stanje, na svim čvorištima, mapiramo lin. komb.  
 $\rightarrow$  prirodno.

(\*) Ako uzmemo:  $\rightarrow$  ovo proglašimo jednim stonjem

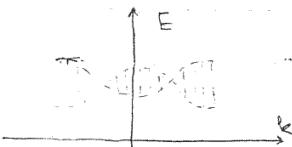
$\hookrightarrow$  to nije dobar izbor jer dobro lokalizirane v.f. moraju biti glatke.



ovo je OK. Može se pokazati da je u ovom slučaju W. f. max. lokalizirana.

Kontinuirano sumiranje

Diskontinuirano sumiranje:



Nije u redu. Vodi na delokalizirano v.f.

14. 11. 2001.

Blochovo stonje uvek možemo napisati u rastavu preko Wannierovih funkcija (ortonormirane) (suma ide po čvorištima rešetke, jer su W. func. definirane na čvorištima - ista funkcija samo pomaknuta)

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}_j} \frac{e^{i \vec{k} \cdot \vec{R}_j}}{N} a(\vec{r} - \vec{R}_j)$$

(linearno nezavisnih Wann. funkcija imaju koliko i čvorišta)

$d(\vec{r})$  - atomská v.f.  $\rightarrow$  u krystalu dolazi do cijepanja nuoa pa se diže degeneracija

Aproximacija  $a(\vec{r}) \rightarrow d(\vec{r})$  ova zamjenom postaje se Wigner-

(izbor potencijala, - Seitzova ideja:  $e^2/r$  pot.)

znaci uvažavanje korelacije

$$d \leftrightarrow \frac{e^2}{r}$$

$\hookrightarrow$  elektroni koliko god su vezani za čvorište, korelirani su kada skazu sa čvorišta na čvorište (e- se međusobno i koreliraju kada skazu sa čvorišta na čvorište)

## MODEL U APROKSIMACIJI ČVRSTE VEZE (The Tight Binding Method)

Za slučaj, kod je preklapanje v. f. dovoljno da zahteva korekcije na slučaj izoliranog atoma, ali još ujek nedovljno da atomski opis učini potpuno irrelevantnim.

Zahtjev: Elektroni se dugo "vrate" oko svog iona prije nego što preskoče na susjeda (frekuencija vrtrje  $\omega \gg \text{frekuencija preskoka } \Omega$ ). To znači da su atomi dovoljno udaljeni jedan od drugog da to bude ispunjeno. Kod su atomi jako daleko, stonja su iseljavaju atomskog. Približavanjem dolazi do perturbiranja, e- skaka na susjedni atom.



Ideja: Wannierovu funkciju aproksimiramo atomskom valnom funkcijom.

To se ljepe može primjeniti kod priblažnih metala.

Uzimamo da je  $l=0$  (zamjeravamo degeneraciju za npr.  $l=2, m=0, \pm 1, \pm 2$ )

$$a(\vec{r} - \vec{R}) \approx d(\vec{r} - \vec{R}) \quad \text{"d" po d-orbitali}$$

Wannierova = atomska funkcija funkcija

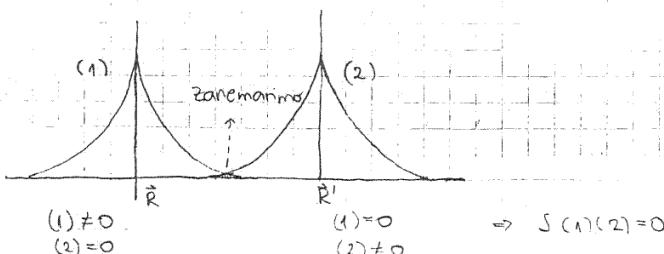
Valna funkcija je lokalizirana oko čvorista. U tom slučaju očekujemo da v. f. nije bitno različita od odgovarajuće atomske valne funkcije.  
(Vrijedi jer smo pretpostavili  $\omega \gg \Omega$ , tj. da atomske funkcije nisu perturbirane)

$$\Rightarrow a(\vec{r} - \vec{R}) \approx d(\vec{r} - \vec{R}) \sim e^{-\frac{|\vec{r} - \vec{R}|}{a_0}}$$

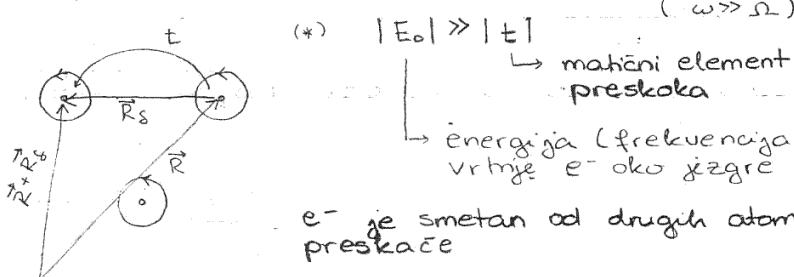
$$\Rightarrow \Psi_k(\vec{r}) \approx \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} d(\vec{r} - \vec{R})$$

Vrijedi ortornormiranost atomskih orbitala na susjedne atome:

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



Aproksimacija čvrste veze je zopravo aproksimacija u aproksimaciji Wigner-Seitza jer je izračunata s potencijalom Wigner-Seitza gradnjem valnih funkcija elektrona. No ovdje je primjenjujemo na čvrsto vezane elektrone, a tamo je bilo na skoro slobodne. Shvar je upravo suprotna od dubokoležecih stonja (pseudopotencijal). U nošem slučaju gledamo baš dubokoležecu stonju!



(\*):  $|E_0| \gg |\Omega|$   
→ matični element preskoka  
→ energija (frekuencija) vrtrje e- oko zigre

(\*): sljеди iz zahtjeva zadatka tj. pretpostavke o čvrstoj vezi

Matični element preskoka: (integral preskoka, ) :  
 $\int d(\vec{r} - \vec{R}_s) V(\vec{r} - \vec{R}_s) d(\vec{r}) d^3 r$

$$t(\vec{R}_s) = \int d(\vec{r} - \vec{R}) V(\vec{r} - \vec{R} + \vec{R}_s) d(\vec{r} - \vec{R} + \vec{R}_s) d^3 r$$

↳ daje frekuenciju skakanja elektrona,  $\Omega$ !

$V \rightarrow$  ne kulonski, nego zasjenjeni (prosječni) potencijal!  
→ kratkodosežni eksplodirani potencijal

Matični element  $E_0$ :

$$E_0 = \int d(\vec{r}) \left( \frac{p^2}{2m} + V_c(\vec{r}) \right) d(\vec{r}) d^3 r$$

L. kulonski potencijal 38  
vlastita energija

$E_0 \gg t \rightarrow$  to je u vezi sa činjenicom da su v.f.  $d(\vec{r})$  dobro lokalizirane:

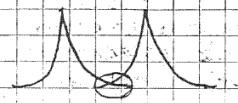
$$d(\vec{r}) \sim e^{-\frac{|\vec{r}|}{a_0}} \quad t - \text{malen} \rightarrow \text{eksplodirajuće valne funkcije } d$$

Mozemo, dakle, raditi u aproksimaciji prvih susjeda (ili drugih, ali doprinos prvih je daleko najveći)  
 $t(\vec{R}_s)$  je malo jer su d dobro lokalizirane;  $t$  je bitan doprinos samo između prvihi susjeda.  
V je kratkodosežna interakcija, funkcije  $d(\vec{r})$  su također kratkodosežne  $\Rightarrow t \neq 0$  samo u blizini

Ta v.f je gotovo orthonormirana:

$$\int d(\vec{r} - \vec{R}_S) d(\vec{r}) d^3 \vec{r} = S_{RS,0}$$

Samo kada su na istom CV  
daju 1 (inace se slabo prekrivaju)

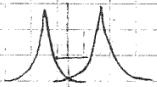


na području prekrivanja te funkcije su jako male

ti skokovi su nijetki, ali su korelirani na Wigner - Seitzov način.

$$\Psi_e(\vec{r}) = \sum \frac{e^{i\vec{k}\vec{R}_j}}{N} a(\vec{r} - \vec{R}_j)$$

ispunjen je zahvat a je (za  $k=0$ ) na rubu celijske denpacije = 0



na rubu WSČ  
der. v.f je 0

=> aproksimacija veze je dodatna oprkesimača na Wigner - Seitzovu metodu.

Sljedeći korak: računamo energiju uz uvažavanje matičnih elemenata  $E_0$  i t.

Hamiltonian (jednog) elektrona u WS celijski:

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V_C(\vec{r} - \vec{R}) + \sum_{\vec{R}_S} V(\vec{r} - \vec{R} - \vec{R}_S)$$

$H_0$

$\equiv V'(\vec{r} - \vec{R})$

potencijal pozitivnog naboja na zadanoj površini

potencijal drugih neutralnih atoma

Razbijena je translaciona invarijantnost; potencijal nije posvuda u kristalu jidnak.

$V_C(\vec{r} - \vec{R})$  = potencijal na mjestu  $\vec{R}$ , to je Coulombovski potencijal između atom -  $e^-$

$V'(\vec{r} - \vec{R})$  = potencijal neutralnih atoma okolo kojih nose WS - celijske leće deluju na elektron, doprinos mu je jake malo, kao kod WS metode (od drugih atoma  $\Sigma$ )

Zelimo da potencijal bude translaciono invarijantan! (inace je u kontradikciji s Blochovim teoremom)

Tako je da H drugačije rastavljamo i mijenjamo od mesta do mesta.

$$H = H_0 + V'(\vec{r} - \vec{R})$$

Ovo rastavljanje radimo tek kad uđemo ispred  $\sum_{\vec{R}}$  u  $\Psi_e(\vec{r})$  !!

Fizikalne pretpostavke:

Gibanje elektrona u kristalu je korelirano (Pauli prijeti da dva  $e^-$  budu u istoj WS celiji). Elektron "u Wannierovoj funkciji" znači u biti elektron u WS celiji, jer W fija "sedi" u svojoj WS celiji (lokализirana je u nju). Kad jednom  $e^-$  uskoči u WS celiju, drugi iskoče iz nje!

Gornjim ravnjem potencijala razbijenja mu je translaciona invarijantnost, ali isto na svakom mjestu. Slijedi da je kompletan rezultat translacione invarijantnosti. Na jedan atom djeluje kristalni potencijal  $V'$  od svih susjeda i kvalitativno translacionu invarijantnost. Ali tokom isti  $V'$  djeluje na svaki atom na isti način!

Valna funkcija je parna; u točki na rubu WS celije tangenta je horizontalna, jer se v.f. periodički ponavlja u susjednoj celiji.



$$H\Psi = E\Psi$$

$$(H\Psi_e(\vec{r}) = E_e \Psi_e(\vec{r}))$$

ponovo se pravimo da je jednolekt. H, ali t.d. da trine celijske korelacije (translacione invarijantne!)

da bismo uopće upotrijebili i.e. Blochov stonje H mora biti translacionu invarijantan (ishodiste)

kod smo odabrali  $V_C$  na čvorstu gdje je  $e^-$ , a zasjednici potencijal na čvorstima okolo usinji smo razibili translacionu invarijantnost.

$$\frac{1}{N} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} (H_0 + V') d(\vec{r} - \vec{R})$$

tek kod smo uslu pod sumu smijemo raditi tog rastav, prige ne

=> restociramo

tri inv.  
(i.e. H ne može biti niti o korelaciji)

$$\frac{P^2}{2m} + V_C(\vec{r} - \vec{R}) + V'$$

↳ na svakom čvorstu  $\vec{R}$  radimo isti rastav  $\rightarrow$   
kod smo sa H ušli pod sumu onda smo  
ga isto rastavili na svakom čvorstu i  
uveli translacijsku invarijantnost  
 $\rightarrow$  restauirali smo translacijsku invarijantnost

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

$$V' d(\vec{r} - \vec{R}) = \sum_{\vec{R}_S} t(\vec{R}_S) d(\vec{r} - \vec{R} - \vec{R}_S)$$

↳ ukupni potencijal sa svih čvorsta koji djeluje na odeljeno čvorstvo

$$\frac{1}{N} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} (H_0 + V') d(\vec{r} - \vec{R}) = E_0 \Psi_{\vec{k}} + \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} \sum_{\vec{R}_S} t(\vec{R}_S) d(\vec{r} - \vec{R} - \vec{R}_S) \frac{1}{N}$$

$$= E_0 \Psi_{\vec{k}} + \sum_{\vec{R}, \vec{R}_S} e^{i\vec{k}(\vec{R} + \vec{R}_S)} t(\vec{R}_S) e^{-i\vec{k}\vec{R}_S} d(\vec{r} - \vec{R} - \vec{R}_S) \frac{1}{N}$$

$$= \left[ \frac{\vec{R}' = \vec{R} + \vec{R}_S}{\vec{R}_S} \right] = E_0 \Psi_{\vec{k}} + \sum_{\vec{R}', \vec{R}_S} e^{i\vec{k}\vec{R}'} t(\vec{R}_S) e^{-i\vec{k}\vec{R}_S} d(\vec{r} - \vec{R}') \frac{1}{N}$$

$$= E_0 \Psi_{\vec{k}} + \left[ \sum_{\vec{R}_S} e^{-i\vec{k}\vec{R}_S} t(\vec{R}_S) \right] \Psi_{\vec{k}}$$

Blochovu stonje

$$\Rightarrow E_{\vec{k}} = E_0 + \sum_{\vec{R}_S} e^{-i\vec{k}\vec{R}_S} t(\vec{R}_S)$$

diagonalan član (član s  $E$ )  $\rightarrow$  suma po svim susjedima

$E_{\vec{k}}$  ( $E(\vec{k})$ ) može se razviti u brzo konvergentan Fourierov red (u aproksimaciji čvrste veze)

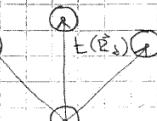
ISPIT: Gdje smo prevarili matematiku?

Sa H smo ušli pod  $\sum$  tj. uželi smo da je  $H \sum |I\rangle = \sum H|I\rangle$   
odnosno, aproksimirali smo da  $|I\rangle$  brzo trne



$$\sum_{\vec{R}_S} V(\vec{r} - \vec{R} - \vec{R}_S) d(\vec{r} - \vec{R}) = \sum_{\vec{R}_S} t(\vec{R}_S) d(\vec{r} - \vec{R} - \vec{R}_S)$$

djelovanje simetrije na stonje svodi se na to da stonje pređe u stonje svih susjeda (izazove preskok  $\vec{R} \rightarrow \vec{R} + \vec{R}_S$ ) s pripadnom "energijom presloka"  $t(\vec{R}_S)$  za svakog susjeda (možemo užeti samo prve susjede)



$$t(\vec{R}_S) = \langle \vec{d} \vec{r} + \vec{R}_S | V' | \vec{d} \vec{r} \rangle \approx \langle \vec{d} \vec{r} + \vec{R}_S | V \vec{r} + \vec{R}_S | \vec{d} \vec{r} \rangle$$

$$|\vec{d} \vec{r}\rangle \Leftrightarrow d(\vec{r} - \vec{R})$$

- Radili smo s aproksimativnim v.f. Da smo radili s v.f. funkcijama dobili bismo isto.

Ako uvažimo da  $\exists$  centar simetrije onda je

$$t(\vec{R}_S) = t(-\vec{R}_S)$$



$\Rightarrow$  energija periodička parna funkcija sa Brillouinovim zonom (kako i mora biti - najgeneralniji zapis)

$$\Rightarrow \sum_{\text{svi } \vec{R}_S} t(\vec{R}_S) e^{-i\vec{k}\vec{R}_S} = \sum_{\vec{R}_S > 0} t(\vec{R}_S) (e^{i\vec{k}\vec{R}_S} + e^{-i\vec{k}\vec{R}_S})$$

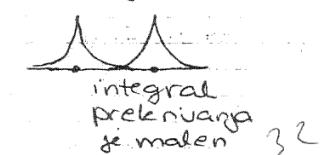
$$= 2 \sum_{\vec{R}_S > 0} t(\vec{R}_S) \cos(\vec{k} \cdot \vec{R}_S)$$

$\rightarrow$  faktor 2 kod sumiramo po pozitivnim susjedima

$$\Rightarrow E_{\vec{k}} = E_0 + 2 \sum_{\vec{R}_S > 0} t(\vec{R}_S) \cos(\vec{k} \cdot \vec{R}_S)$$

- jedino što smo dobili iz naše approx je kalkui su koeficijenti u tom razvoju:  $t(\vec{R}_S)$  mali i kako  
brzo trnu sa udaljenosću (brzo konvergirajući F red za energiju)

( $e^-$  skće na 1. susjeda,  
na druge teže...)

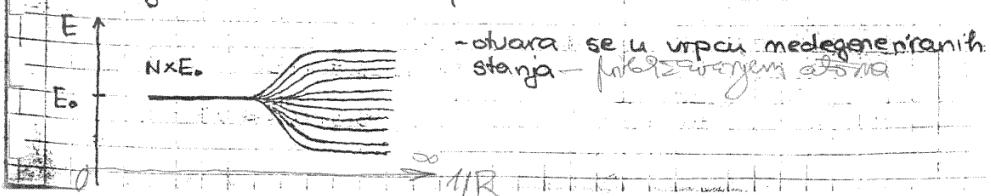


$$E_{\vec{k}} = E_0 + \text{mali doprinos}$$

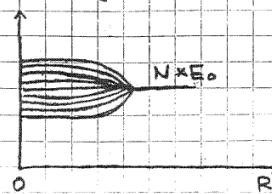
V.f. fija trne exp. preko  $0.5 \text{ \AA}$ ,  
a atomi su udaljeni za  
oko  $3 \text{ \AA}$

$E_{\vec{k}}$  je dana, dakle, kao Fourierov red po kosinusima - ispunjena je parnost i periodičnost za "dužinu" celiće ( $\vec{R}_S$ ), red bio je konvergira.  
Osnovno stonje  $E_0$  je gotovo isto i u atomskom i u čvrstom stonju.

Nesmetano smo imali skup od  $N$  atoma  $\Rightarrow N$  puta degenerirano stonje. Perturbacijom se to degenerirano stonje "rascvata" u vrpcu.



System ima centar simetrije, pa se stanje  $E_0$  raspodjeli na paran broj nivoa.



približavanjem atoma  
t postaje znatan te  
dolazi do cijepanja  
vrpcu  
↳ vrpcu se ovara simetrično  
deo  $E_0$   
(broj stanja po jedinici  
energije nije međusudan u  
energiji)  $t < 0$

Napomena:

kod modeliranja smo učinili malu prevuku. H nije bio fiksan. H smo svaki put rastavljali drugacije tj. na svakom mjestu drugaciji potencijal: Coulomb + dodatni potencijal  $V(R=R_s)$  koji utječe baš na tom mjestu.  $\Rightarrow$  odatle proizlazi zahtjev za koreliranostu gibanja elektrona.

Formalno, sve se moglo pokušati napraviti s  $H = p^2/2m + periodički potencijal$  ali tada ne bismo mogli identificirati članove  $E_0$  i  $t(R_s)$ .

Navedena metoda je tako slična WS-metodi:

1. na rubu celije, derivacija je 0
2. isti je izbor potencijala

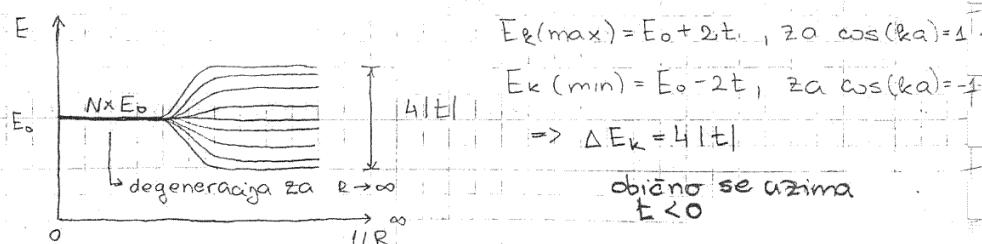
Dodatačna olakšavajuća detaljnost je da v. f. pisemo, a ne računamo (u WS-metodi, opreksimativno možemo izračunati v. f.)

Ukupan broj stanja je  $2N$ , tj.  $|m| \leq \frac{N}{2}$   
↑ kod računanja spinsku  
degeneraciju

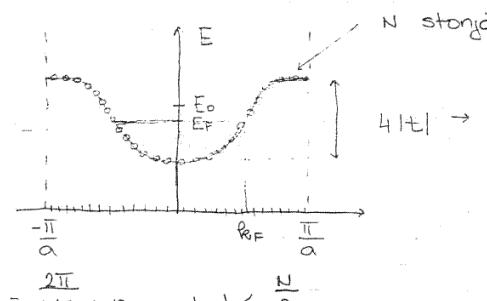
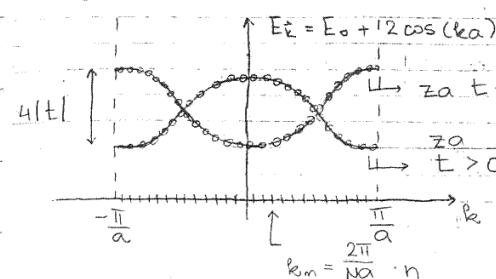
Primjer: 1D lanac

$$E_k = E_0 + 2 \sum_{n>0} t(na) \cos(kena) \approx E_0 + 2t \cos(ka)$$

↓  
t  
a  
aprox. 1. susjeda  
 $k_m = \frac{2\pi}{Na} \cdot m$  različitih 1. susjeda  
k-ova ima koliko i susjeda u lancu



Izgled vrpcu (za  $t < 0$ )



sirina vrpcu

Ako ima  $1e^-$  u atomu, to popunjava polovicu stanja i to su oni koji imaju  $E < E_0$ . Ako imamo  $2e^-$  u atomu tj.  $1e^-$  u stanju  $\Rightarrow$  sva stanja su popunjena.

stanja  $-\frac{\pi}{a} : \frac{\pi}{a}$  su ekvivalentna,  $\Psi = \frac{\pi}{a} \cdot n e^{\pm ikx}$

$\Rightarrow$  ukupan broj stanja u vrpe je  $N$  (ne  $N+1$ !!!)

Sirina vrpcu:  $W = \pi \cdot 2t$

↳ broj 1. susjeda  
(mjed i za više dimenzije)

2D:  $E = E_0 + 2t(\cos k_x a + \cos k_y a)$

3D:  $E = E_0 + 2t(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$

kubična  
rešetka

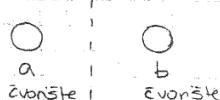


ako nije  
kubična  
rešetka t-ovi  
mogu biti  
različiti  $\rightarrow$  kombinirano

↳ u opštoj 1. susjeda  
uvijek se pojavljuju samo kosinus

Napomena:

Analogija sa molekularnim valnim funkcijama.  
Npr. molekula sa dva evonšta ( $N=2$ , dubatomna molekula)

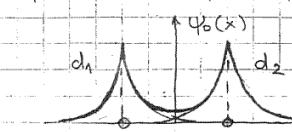


problem paran obzirom na  
 $x \rightarrow -x$   
energija se cijepa na duge

33

parni potencijal

$$\Psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot [\Psi_a \pm \Psi_b]$$



- ova stvar ima  
metričke

$$k_n = \frac{2\pi}{Na} \cdot n = \frac{2\pi}{a} \cdot n \quad \ln \left( \frac{N}{2} \right) = 1 \Rightarrow \ln 1 = 0 \text{ ili } 1$$

$$\Rightarrow k=0 \text{ ili } k=\frac{\pi}{a}$$

$$k=0 \quad \Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{i k_0 n} d(x-na) = \frac{1}{\sqrt{2}} [d(x-a) + d(x)] = \frac{1}{\sqrt{2}} [d_1 + d_2]$$

GERADE STANJE (G)

$$k=\frac{\pi}{a} \quad \Psi_{\frac{\pi}{a}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{i \frac{\pi}{a} n} d(x-na) = \frac{1}{\sqrt{2}} [d(x) - d(x-a)] = \frac{1}{\sqrt{2}} [d_1 - d_2]$$

UNGERADE STANJE (u)

aprox. čvrste veze je generalizacija metode molekularnih orbitala na čvrsto tijelo

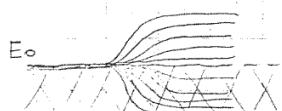
Ovo odgovara WS-prikazu (u izboru potencijala i r.u.). Kod je prvi atom u celiji, drugi nije (skrivene je u  $E_0$ ). i to je onda atomska energija. Ali prije smo WS-metodu primjenili na skoro slobodne elektrone, a ovde na čvrsto vezane atome. Zadovoljili smo se "stom" atomskim valnim funkcijama (kojim smo zamjenili Wannierove) ali smo ih zbrojili za domu.

Kod kristalne strukture mijenja simetriju (prvi faznom prijelazu) aproksimacija čvrste veze je dobra jer vidimo što se događa sa spektrom.

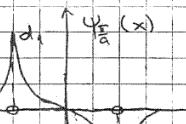
Kohezivna energija

Soda tražimo kohezivnu energiju  $E_c$ .

FERMIJEVA ENERGIJA je energija do koje je vrpca popunjena. Vrpca je polupopunjena ako imamo  $1e^-$  po čvoristu (možemo imati max. 2 stanja po čvoristu).



gerade (+)  
ungerade (-)



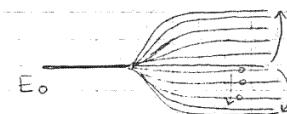
- stanje veće E.

1e<sup>-</sup> po čvoristu  $\Rightarrow$  popunjavanje dionjih stanja  $\Rightarrow$  gubo en. na svaranje kristala

2e<sup>-</sup> po čvoristu  $\Rightarrow$  popunjavanje i gornja stanja (ako imamo više e<sup>-</sup> po čvoristu I)

Najviše kohezivne energije zarodimo ako je 1e<sup>-</sup> po čvoristu. Ako su 2e<sup>-</sup> po čvoristu  $\Rightarrow$  simetrično popunjeno,  $E_c = 0$

1/2 stanja otisla  
gore, a 1/2 dolje



$$E_c = - \left\{ \sum_{1 \leq k \leq K_F} E_k - Q N E_0 \right\} \quad \text{za polupopunjenu vrpcu.}$$

$$E_c = E_{\text{plina}} - E_{\text{kristala}} > 0$$

$$E_c^d = E_{\text{at}}^d - E_{\text{kr}}^d = \text{energija u atomskom stanju} - \text{en. u krist. stanju}$$

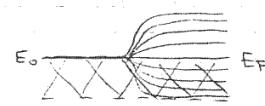
Kod kohezije je jake važne koja stanja su popunjena (u odnosu na  $E_0$ ).

Ekstremne situacije:

- Ako je vrpca potpuno popunjena ili prazna, doprinos onih iznad  $E_0$  je jednak je doprinosu onih ispod  $E_0$ , pa se ukupni doprinos kohezivnoj energiji ponisti i imamo  $E_c = 0$ .



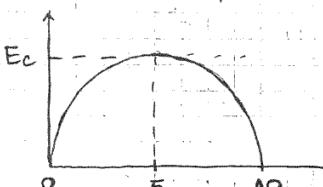
- Ako je vrpca polupopunjena ( $\Leftrightarrow E_F = E_0$ ), imamo maksimalan doprinos kohezivnoj energiji  $E_c = E_{\text{max}}$ . Znaci, materijali koji imaju ncpola popunjenu vrpcu imaju veliku kohezivnu energiju, sad cemo samo prikazati rezultat, poslige cemo ga izvesti.



$$Q = \text{broj } e^- \text{ u vanjskoj lusci} : \begin{array}{l} \text{s-luska : } Q=2 \\ \text{d-luska : } Q=10 \end{array}$$

$$Q = \frac{2}{N} \sum_{k=1}^{K_{\text{occ}}} 1$$

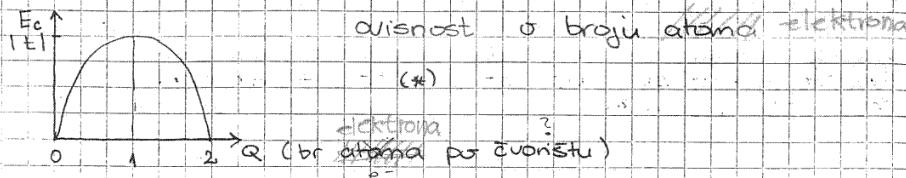
$\hookrightarrow$  okupirani



35

$Q \leftarrow \text{broj } e^- \text{ po čvoristu}$

## Kvantitativno ponašanje kohezivne energije



→ simetrično ponašanje u funkciji popunjjenja (kvantitativno ponašanje kalkulo očekujemo)

Fermijev vektor  $\rightarrow$  zadnje popunjeno stanje (sva ispod popunjena)

1D:  $E_c = \sum_{k=0}^{k_F} \frac{1}{2} t \int_0^k \cos(k) dk$

$$k_F = \frac{2\pi}{Na} \cdot m \Rightarrow \Delta k_F = \frac{2\pi}{Na} \Delta m \quad (\Delta m=1)$$

↳ dozvoljeni diskretni  $k$ -ovi (BVK ujet)

$$E_c = \frac{Na}{2\pi} \sum_{k=0}^{k_F} \frac{1}{2} t \int_0^k \cos(k) dk = \frac{Na}{2\pi} \int_0^{k_F} \frac{1}{2} t \cos(k) dk$$

$$k_F \approx Q \Rightarrow (*)$$

2D ili 3D problem - komplikovanija situacija

1D: prešli smo na sum po  $k$ , koja je bila specijalno jednostavna

- prethodno pojednostavljenje se gubi u više dimenziji

Da bismo izračunali  $E_c = -\sum_{|\vec{k}| < k_F} E(\vec{k}) + QNE_\infty$ , treba najprije provesti sumaciju po  $\vec{k}$ .

Sumiranje vrpcu (po  $\vec{k}$ ):

$$Q \cdot N^d = \sum_{|\vec{k}| < k_F} 1 = \left( \frac{Na}{2\pi} \right)^d \int_{|\vec{k}| < k_F} d^d k$$

d - dimenzija sistema

$$\Delta n = d^d k = \left( \frac{2\pi}{2} \right)^d \quad m=1, 2, 3, \dots \Rightarrow \Delta n = 1$$

$$\Rightarrow 1 = \frac{1}{Q \cdot N^d} \sum_{|\vec{k}| < k_F} 1 = \frac{1}{Q \cdot N^d} \cdot N^d \left( \frac{\pi}{2\pi} \right)^d \int_{|\vec{k}| < k_F} d^d k = \frac{1}{Q} \left( \frac{\pi}{2\pi} \right)^d \int_{|\vec{k}| < k_F} d^d k =$$

↑ po jedinicnoj celini  $nd$

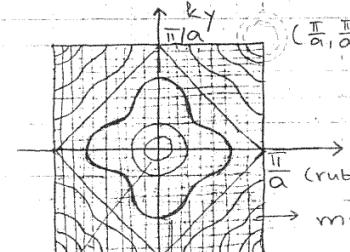
$d\vec{k} \leftarrow$  komponenta okovita na dif. platu (površinu)

diferencijalna površina

2D slučaj: Jednostavna kvadratna rešetka:

$$E(\vec{k}) = 2t (\cos k_x a + \cos k_y a)$$

↳ Brillouinova zona (isto kvadrata):



sasvim nove ekvienerske površine

mreža vrijednosti  $k$

(sva stanja unutar popunjena, ovde još vrijedi:  $\cos x \approx 1 + \frac{x^2}{2}$ )

→ mali  $k \approx \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$  → ekvienerske linije su kružnice (ako slobodni elektroni ali je velika efektivna masa → time je opisana preskokom  $e$  između susjeda) a matematički je to opisano polahrom  $t(\vec{R}_s)$

↳ ef. masa je puno veća nego slob. masa! (čimbenica da smo u granici čvrste veze reflektira se u brzini propagacije)

$$E_c = \sum_{\vec{k}} E(\vec{k}) \rightarrow$$

teško jer je ovde granica komplikirana (imamo komplikiranu ekvienersku površinu)

⇒ ovo je teže: ovako sumirati (čak i ako se radi o jednostavnim kosinusima)

↳ sumaciju po  $k$  pravest ćemo u integraciju po energijama:

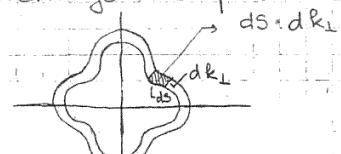
$$E_c = \left( \frac{2\pi}{L} \right)^2 \int_{|\vec{k}| < k_F} E(\vec{k}) d\vec{k}$$

$$\sum_k 1 = \left( \frac{2\pi}{L} \right)^2 \int_{|\vec{k}| < k_F} d\vec{k} = N \cdot Q \quad \rightarrow$$

ovo određuje poziciju Fermijevog mjeta.

(površina jednog kvadratice)<sup>-1</sup>

Ekvienerske površine:



ds - element luka (površine u 3D)

35

$$dE = \underbrace{\text{grad } E \cdot d\vec{k}}_{L \text{ na površinu}} = |\text{grad } E| d\vec{k}_\perp \Rightarrow d\vec{k}_\perp = \frac{dE}{|\text{grad } E|}$$

$$\int_{E_F}^{E_F} d\vec{k} = \int_E^{E_F} \int \frac{ds}{E} |\text{grad } E| dE \quad (\rightarrow \text{prvi integral je fija samo } E)$$

↳ po ekvientergetskoj površini

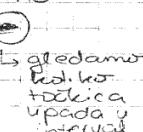
$$E_c = \int_{E_F}^{E_F} E n(E) dE \quad \begin{matrix} L-\text{dužina} \\ \text{lanca} \end{matrix} \quad \begin{matrix} \text{dimenzija} \\ \text{energije} \end{matrix}$$

$$n(E) = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^d \int_E^{E_F} \frac{ds}{|\text{grad } E|} \quad \begin{matrix} \text{gustota stanja} \\ (\text{broj stanja po jedinici energije}) \end{matrix} \quad \begin{matrix} \text{u intervalu} \\ E \div E + \Delta E \end{matrix}$$

$$Q \mapsto Q + \delta Q \Rightarrow E_F \mapsto E_F + \delta E_F$$

↳ gustota stanja ( $n(E)$ ) je važna jer daje degeneraciju stanja (koliko st. (jed. en.), a to je važno jer govori (odlucujuće) o entropiji.

- tomo gdje je  $\nabla E$  (po  $\vec{k}$ ) mali ima puno stanja tj. veća gustota stanja.



Za bilo koju  $f(E)$  možemo prevesti integral po Brill. zoni na integral po gustoći stanja.

Uočimo: Energijski parni (i u  $k$ -prostoru i u direktnom prostoru)

- periodična (ponavlja se iz zone u zoni)

=> moraju  $\exists$  točke visoke simetrije, takve da je

$$\frac{\partial E}{\partial \vec{k}} = 0 \quad \text{tj. točke koje daju veliki doprinos gustoci stanja (naziunike divergiraju)}$$

↳ van Hoveovi singulariteti (posledica generalnih topoloških zahtjeva na spektar)



→ integrabilni singularitet

$E$  parni, periodična

→ očekujemo da  $n(E)$  ima singularitetna ponasanja

Prosječak neke veličine:

$$T=OK$$

$$\bar{F} = \sum_k F(E_k) = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^d \int F(E_k) d^d k = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^d \int_{-\infty}^{E_F} F(E) dE$$

$$= \left(\frac{L}{2\pi}\right)^d \int_{-\infty}^{E_F} \left( \int \frac{ds}{|\text{grad } E|} \right) F(E) dE = \int_{-\infty}^{E_F} n(E) F(E) dE$$

$$T \neq OK$$

$$F = \int \varphi(E) n(E) F(E) dE \quad \varphi(E) = \frac{1}{1 + e^{\beta(E - E_F)}} \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

$$\text{za } T=OK \quad \varphi(E) = \Theta(E_F - E)$$

21.11.2001.

$$\sum_k \varphi(E_k)$$

ako je ta suma višedimenzijsionalna tada je zgodno prizeti na integral po energiji uvodnjem funkcije gustoće stanja

$$\sum_k \varphi(E_k) = \int n(E) \varphi(E) dE$$

$$n(E) = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^d \int \frac{ds}{|\text{grad } E|}$$

GUSTOĆA STANJA  
ova forma pokazuje da 3 točke u kojima (energije)

Topološka nužnost i posledica čimbenice

da je  $E$  parna i periodička funkcija od  $\vec{k}$

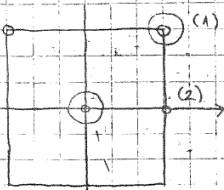
gustota stanja  $n(E)$   
imai singularitet.

(V.H. sing. je neovisan o modelu  
ovisi samo o tipu sing. točke i  
simetriji te točke i o dimenziji  
sistema, opisuje topološku strukturu sistema)

Ved iz poluklasične predodžbe

može se naslutiti da je gustota stanja najveća tomo gdje je brzina elektrona najmanja (u  $k$ -prostoru), a to je tomo gdje je nizivi  $\nabla E$  (tj.  $\nabla E$  je najmanji). Na mjestu gdje je  $\nabla E$  nizivi imamo sing. gustoci stanja! Polozaj tih mesta (u  $k$ -prostoru) ovisi o geometriji sustava.

2D slučaj: Za kvadratnu rešetku te nule moraju biti:



singulariteti na raznim energijama (u principu me koincidiraju u energijama):

$$(*) k_x^2 + k_y^2 \text{ parnac, }\text{okol te točke (računaj) } \Rightarrow \text{eliptička točka (*)}$$

energije nisu iste u tim točkama

$$(1) \left(\frac{k_x - \frac{\pi}{a}}{a}\right)^2 + \left(\frac{k_y - \frac{\pi}{a}}{a}\right)^2 \text{ tačka eliptička}$$

$$(2) \left(\frac{k_x - \frac{\pi}{a}}{a}\right)^2 - k_y^2 \text{ hiperbolička tačka}$$

→ ovo je sve zadano TOPOLOŠKI!

(van Hoveovi singularniteti i ponašanje oko njih su topološka svojstva → ponašanje vrlo sing. zadano je dimenzionalnoscu sistema, a ne nikakun detaljima vrpcu)

Kvadratna rešetka (samo sa prvuim susjedima)

$$E(\vec{k}) = 2|t| [\cos k_x a + \cos k_y a + \dots]$$

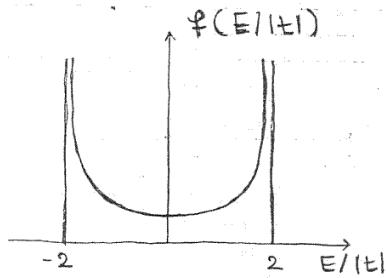
↓ integral preskoka između 1. susjeda

→ sve se mora dati svesti na bezdim. var u jedinicama t

$$\Rightarrow n(E) = \frac{1}{4|t|} \delta(E/|t|)$$

(Bez dokaza) crtamo kako izgleda gustoća stonja u 1D, 2D i 3D:

1D:



↓ von Hoveovi singularniteti u gustoći stonja (1D)  
priđu i pri vrhu vrpce

$$\Rightarrow n(E) = \frac{L}{2\pi a} \frac{1}{\sqrt{(2|t|)^2 (1 - \cos^2 ka)}}$$

$$n(E) = \frac{L}{2\pi a} \frac{1}{\sqrt{4|t|^2 - (E - E_0)^2}}$$

$$= \frac{L}{2\pi a} \frac{1}{\sqrt{(2|t| - (E - E_0)) (2|t| + (E - E_0))}}$$

renormiramo energiju  $\rightarrow E_0 \equiv 0 \Rightarrow$  singularniteti  $\frac{E}{|t|} = \pm 2$

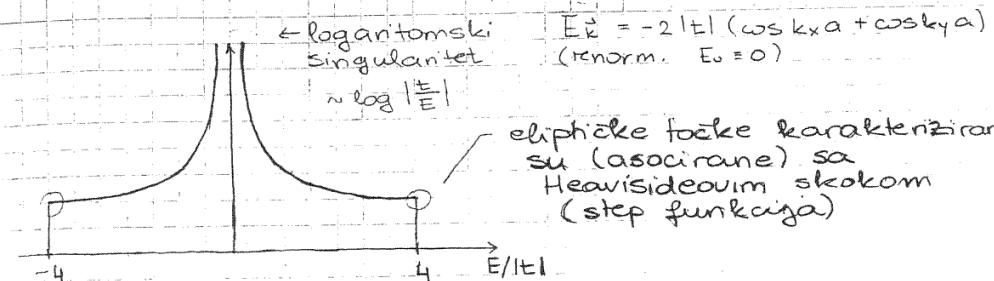
Korjenški singularnitet je integrabilan.

u  $\pm 2, \pm 2 \rightarrow$  korjenški singularnitet (na krajevinama vrpce)

Gustoća stonja divergira kao:  $\frac{1}{|E|^{2+\epsilon}}$  (ponasanje oko tih točaka)

- kad se pojavi  $1/|E|$  sing.  $\Rightarrow$  propagacija  $e^-$  je 1dim

2D  $\rightarrow$  vrpca ide od -4 do 4

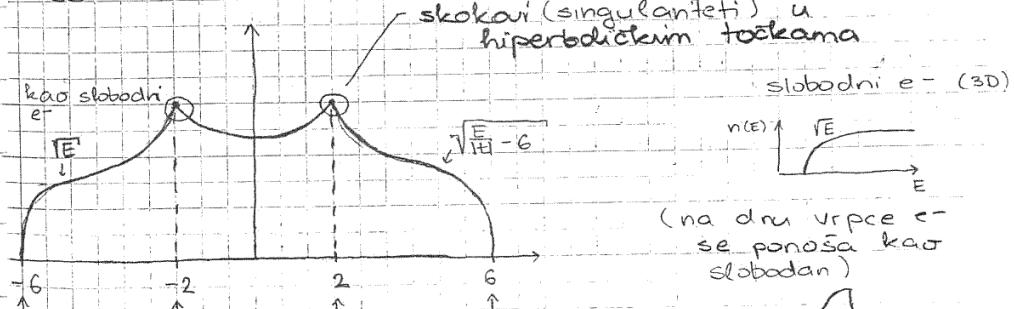


hyperbolička tačka ima logaritamsko ponašanje:  
→ kod se pojavi logaritomski singularnitet u  $n(E)$ , on je znak da je  $e^-$  propagacija 2dim (razlog: npr. vodič graden od ravnina)

↓ i ovi singularniteti su integrabilni

u 1D i 2D singularniteti su jaci (jaci u 1D), ali su uvećek integrabilni (broj stonja je konacan)  $NQ = \int_{-\infty}^{\infty} n(E) dE$

3D



(↑ Heavisideovi skokovi (pragomne točke))

→ singularniteti su i u ovom slučaju integrabilni

→ dodavanjem daljnjih kosinusa u redu ne mijenja se priroda singularneta (samo bi se pomaknuli → pomak u energiji)

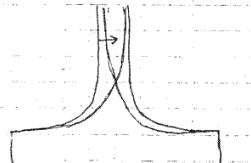
37

↑ singularnitet ( $\nabla E = 0$ ) su integrabilni po vodičima na konci vrpce (3D) ali su u vodiču divergiraju

Van Hove-ov singulantet: najvišeklijivići je na translacione promjene.

Svi ovi singulariteti su integrabilni. Oni su topološka svojstva sistema. Treba pažljivo integrirati oko njih!

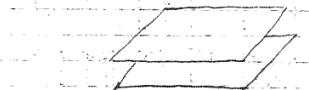
Vrpca može u digelovima biti 1dim, a u digelovima 3.dim (npr.) (za različite energije).



kod se pojavi log singulantet  
u gustoći stanja  $\rightarrow$  E energetski podnjeće u kojem je propagacija  $e^-$  1dim.

kod se pojavi korenski singulantet  
 $\Rightarrow$  E en. podnjeće u kojem je propagacija  $e^-$  1dim.  
(E preferirani smjer)

2D npr. vodič graden od nekih ravina



$e^-$  se nešto prebacuju  
iz jedne u drugu ravninu

(visokotemperaturni supravodici)

- mogu 3 razni efekti interferencija u  $\vec{k}$  ovisnosti:

Sada možemo izračunati energiju kohezije (funkcija broja  $e^-$ ):

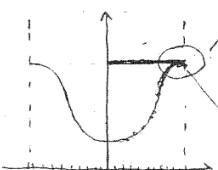
$$E_c = \int_{-E_F}^{E_F} E \cdot n(E) dE$$

$$NQ = \int_{-E_F}^{E_F} n(E) dE$$

$$\Rightarrow E_c(Q)$$

(Možemo u kvantnoj statistici:  $G = \log \Delta T$ ,  $n = \text{volumen}, p.p. \text{ došupan sistem},$   $\text{tj. } G = \log N$ , gdje  $N$  je broj kvantnih stanja došupanih sistema)

$n(E)$  daje energiju, ali i entropiju (brine za degeneraciju)



puno stanja zbijenih na z os (degeneracija)

$$\text{tu je } n(E) \text{ najveća } n(E) = \frac{(E - d)}{(2\pi)^3} \frac{dS}{\text{degred} dE}$$

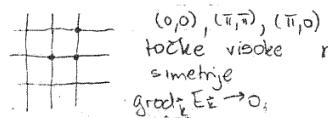
tomo

gdje je grad.  $E$  malo tj. gdje je grupna brana mala, tu je  $n(E)$  veća

→ rub BZ

$n(E)$  je vezana uz degeneraciju stanja  $\Rightarrow$  možemo izračunati entropiju.

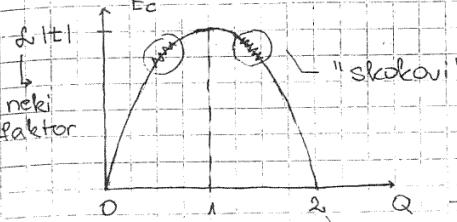
Za iste intervale energije u različitim podnicima imamo različite gustoće stanja!



(0,0), ( $\pi$ ,0), (0, $\pi$ )  
točke visoke simetrije  
grad.  $E \rightarrow 0,$

$n(E)$  ima singularno ponašanje za energije koje odgovaraju energijama točaka visoke simetrije u BZ.

Znamo kako će kvalitativno izgledati  $E_c(Q)$ :



y gore u energiji  
oni koji su obično dolje u en.

Imamo 1 orbitalnu stonje  $\Rightarrow$  najviše 2 elektrona  
prazna vrpca na 2

vrpcu na nula svaki  $e^-$  daje jedan par gore

Puna i prazna vrpca daju  $E_c = 0$ , a  $E_c$  je max.  
kod je vrpca polupopunjena  
( $E_c$  max u sredini vrpece tj. za polupunjeno) To se dobro vidi u prijelaznim metalima.

? sto kod  $E_F$  prolazi kroz singulantet (vtl)?

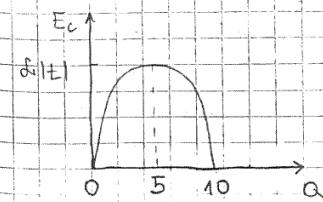
Ti singulanteti su integrativni pa se skok skoro ne vidi, ali u nekim drugim suogstvima da (singulanteti nisu "vjedni spomena" na razini kohezivne energije. Wišta znacajnije sa  $E_c$  se ne dogodi kada  $E_F$  proteže kroz takav singulantet tj. kod se Fermijevu liniju gdje je max gustoća stanja može biti u singulantetu Kod bi mikroskopski skenirali dobili bismo male skokice, ali NE je nujnije integrirati ali se integriraju gustoća stanja u singulantetu da bi dobili zbir stanja)

Kohezivna energija ne može biti  $> |t| \rightarrow$  drugim razloima delokalizacija elektrona zaista donosi kohezivnu energiju.

Ako imamo čvrsto vezane  $e^- \Rightarrow$  očekujemo da je  $E_c$  max za polupunjeno i simetrično obzirom na  $t$ .

$d \rightarrow 5$  orbitala (vrpcu)  $\rightarrow 10$  elektrona

$$|t| \sim 1 \text{ eV}$$



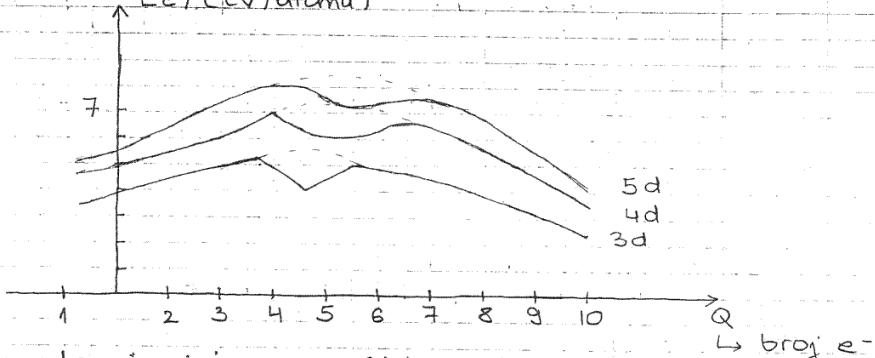
- kohezivna energija u funkciji popunjjenja

38

↳ bitno: naci da je  $E_c(Q)$  parna funkcija

Tri serije projelaznih metala: 3d, 4d i 5d.

$E_c/\text{eV/atomu}$



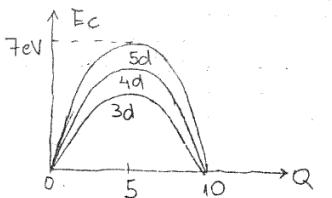
Sekundarni minimum posljedica je  
činjenice da su polupopunjene luske.  
izrazito stabilne (posljedica atomske  
stabilnosti polupunjene lusaka  $\rightarrow$  oko 5)

↳ simetrično ponašanje oko 5  $\Rightarrow$  opravdanost opisa projelaznih metala aproksimacijom curste veze (kvalitativno imamo pravu kada za d-elektrone projelaznih metala konistimo aproks. curste veze)

- kvalitativno dobar opis  $E_c$  kod projelaznih metala
- kohezivna energija je samo jedan od aspekata kohezivnih svojstava (elasticne const.)
- može se objasniti čitov niz svojstava koji se javlaju simetrično oko polupunjene
- za svojstva vodljivosti projelaznih metala nije dovoljno ostati na d-e- (jer je drugi e- koji su mobilniji). Međutim, u kohezivnim svojstvima su d-električni najvažniji.

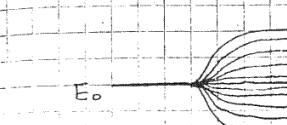
$E_c(5d) > E_c(4d) > E_c(3d)$  jer su integrali prekrivanja 5d respektivno veći od 4d i 3d!

$E_c$  je simetrična na polupunjene; to je "potpis" curste veze. To za gotovo slobodne elektrone ne bi dobili - nema simetrije gotovo puno i gotovo prazne vrpcu.

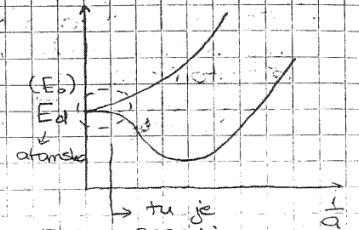


Razlog simetrije (oko polupunjene):

$$\langle d_j | \frac{p^2}{2m} + V_0 + V' | d_j \rangle$$



simetrična  
oko  $E_F = E_a$   
tj. oko  
polupunjene



tu je  
rasap energije  
simetričan. Za  $a >$   
to je područje  
čvrste veze. Za manje  
a aproksimacija  
ne funioniše!

aproksimacija  
čvrste veze

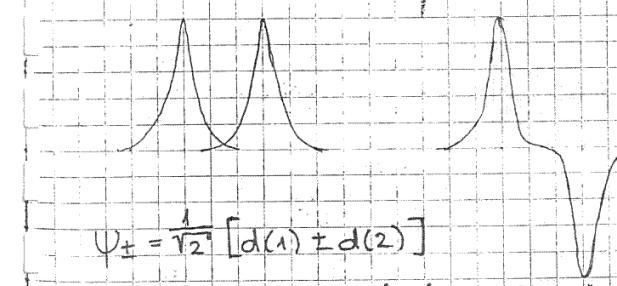
Terminološka primjedba:

$$\Psi_{d0} = \sum_{\vec{R}} \frac{1}{N} e^{i\vec{k}\vec{R}} d(\vec{r}-\vec{R})$$

↳ ova ideja (veza) pojavljuje se u kemiji  
pod imenom kovalentna veza  $\rightarrow$  molekularne  
orbitalce

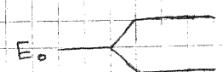
Kovalentna veza

↳ molekularne orbitalce



~ 10 eV / atomu  
(akcност = 4)

Cursta veza dva  
atoma može se svestati  
na kovalentnu!



overlap  
(prekllop)  $\rightarrow t$

Dvoatomna molekula: 2 stanja različitih energija  
Bitno je da atomi dugle elektron!

Kovalentna veza je homopolarna (vežu se neutralni atomi, a ne ioni) i vrlo je jaka (dijamant: 7.3 eV / atoma). Bitno svojstvo goj je usmjerenost u prostoru (npr.  $H_2O$  ) a obrazuju ga 2 elektrona (obično može i više), jedan od jednog, drugi od drugog atoma, koji oba pripadaju istovremeno svakom od atoma, modlopunjivaju ih do stabilne konfiguracije. Ti elektroni teže da budu lokalizirani (prostorno) u području između ta 2 atoma (tud usmjerenost) a spinovi su im antiparalelni.

B9

→ u oči "kovalentno" me asocira se s metalima (npr. s poluvaducima npr.) → ali ideja je ista (i izolatorima).

deja ista: Bi dakle u situacijama s više kombinacija jednolikih vrpca (tj. nekoliko orbitala stoga (orbitala) na čvoruštu, Fermijev nivo između njih itd.) nedopirani

izolator  $\leftrightarrow$  čisti PV → razlika je samo kvantitativna (nema kvalitativne razlike), razlika samo u veličini gape)

↓ dakle kovalentnost je u FCS niječ koja se upotrebljava kada moramo uzeti više vrpca; EF shvati među njih. Dobijemo strukturu od više vrpca (jedna vrpcu popunjena, a druga prazna...)

Primjer: Molekula  $H_2$

Ljuske nisu popunjene kao kod plemenitih plinova pa nema pobudljivaju u visu energetska stanja (ne radija) i integrali prekrivanja mogu bolje "leći"

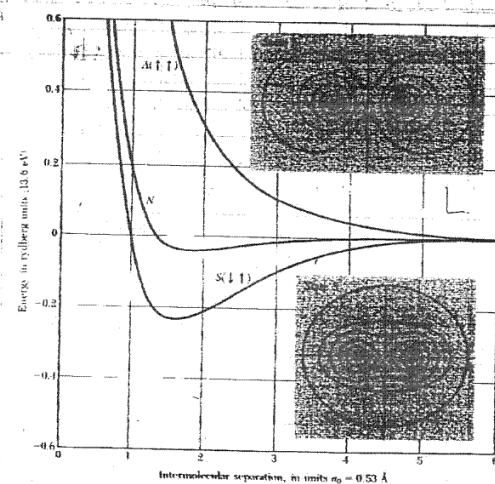
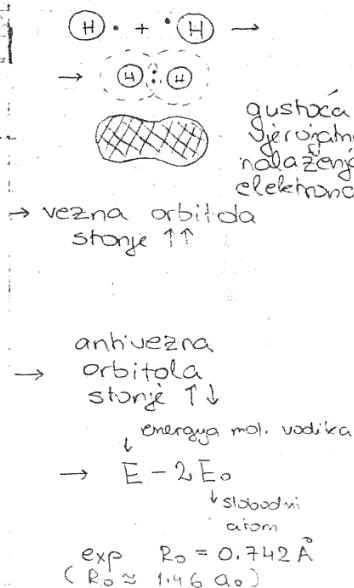


Figure 12: Energy of molecular hydrogen ( $H_2$ ) referred to separated neutral atoms. A negative energy corresponds to binding. The curve  $N$  refers to a classical calculation with free atom charge densities;  $A$  is the result for parallel electron spins, taking the Pauli exclusion principle into account, and  $S$  (the stable state) for antiparallel spins. The density of charge is represented by contour lines for the states  $A$  and  $S$ .



Energija kovalentne veze:  
(Kohesijska energija)

$H-H$  4.5 eV

$C-C$  3.6 eV

$Si-Si$  1.8 eV

$Ge-Ge$  1.6 eV

$P-P$  2.2 eV

$O-O$  1.4 eV

$Cl-Cl$  2.5 eV

$O \rightarrow$  ima (u atomskom smislu  
2 supljine u popunjenoj  
vrpcu)  $\rightarrow$  stvara kovalentnu  
vezu  
2-ot molekule:  $O=O$   $O=O$   $\rightarrow$  polimerni  
alternativa:  $-O-O-O-O-$  lanac

↓ treba izračunati leđ energiju  $E_c$ , usporediti te dve konfiguracije i vijeti koja je pouvoljnija.

Veličine razlike u energiji nema, u normalnim uvjetima izlazi da je  $O-O$  realnije.

U kristalima često (najčešće) nemamo cistu kovalentnu ili čistu ionsku vezu (da se svi atomi vežu jednako). Grafični primjeri su: NaF - ionska, GaAs - kovalentna. To se mjeri mjerjenjem strukturalnog faktora Braggovom difracijom za metalne atome ili ione.

Bitna karakteristika (svojstvo) kovalentne veze je USIJESENOST VEZE  $\rightarrow$  atomi se postavljaju tako da integrali prekrivanja (overlap) budu što je moguce veći (maksimalni)  $\Rightarrow$  usmjereno

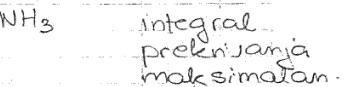
(posljedica toga što valne funkcije atoma koji ulaze u vezu nisu rotaciono simetrične)

$H_2O$



$H_2O$  su uvećek vezani na isti maočin; postoji uvećek isti kut: 109°.

(po čvoruštu)  $\rightarrow$  istog reda veličine  
kao en. e - u atomu)

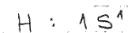
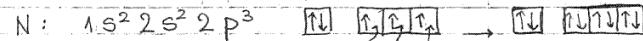
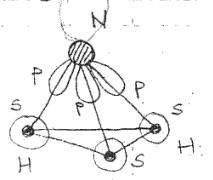


integral prekrivanja maksimalan.

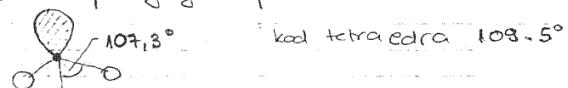
40

$\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $(\text{C})$ , ... molekule nisu rotaciono simetrične ( $p$ -orbitale). Usmjeravanjem se dobivaju velike energije kohezije (tokva stanja se javljaju u prirodi).

$\text{NH}_3$ : slobodni e-par

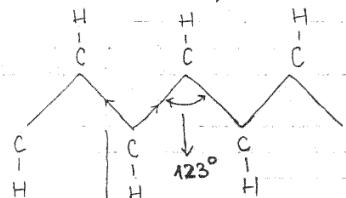


→ trigonska piramida (jer ima neraspoložen par)



107,3° kod tetraedra 108,5°

Polymer:  $(\text{CH})_x$



poliacetilenski lanac

$\delta = 123^\circ$  (vezu usmjerena)

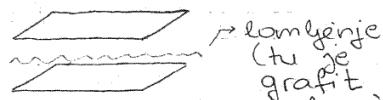
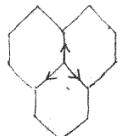
$sp^2$  hibridizacija

idu dve veze van prema ugljicima

Grafit: benzenski prstenovi

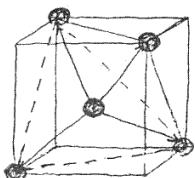
3 veze van prema ugljicima

→ slaze se u ravnine



Grafit je sastavljen od ravnila koje su udaljene jedna od druge (slabo vezane → tu mekan)

Dijamant: (D)



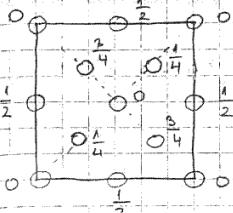
→ najveće prekrivanje i najveća  $E_c$ ; zbog velike  $E_c$  je jako tird (tolkoder je prisutno i za  $S_i, S_g$ )

- četiri veze iz svakog C (tetraedarska veza)

- dijamant se gradi od tokvih jedinica (osnovna jedinica koja gradi vezu)

- u dijamantu rešetku (tj. na isti način kao i dijamant) kristaliziraju se i Si i Ge → važna veza!

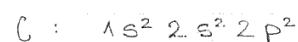
↳ kerstal dobivamo ponavljanjem ovakvih kocki Prostorna rešetka je FCC (2FCC rešetke pomaknute za  $1/4$  prostorne dijagonale). Jedinična celija sadrži 8 atoma ( $8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} + 4 = 8$ ). Nemoguće je odabrati prim. celiju s 1 atomom.



Točke  $0$  i  $\frac{1}{2}$  su na FCC rešetki. Točke  $\frac{1}{4}$  i  $\frac{3}{4}$  su tolikoći na FCC rešetki pomaknutoj za  $1/4$  prostorne dijagonale. S FCC prostornim rešetkom baza se sastoji od dva identična atoma na  $000$  i  $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ .

Dakle elementi IV grupe (C, Si, Ge, Sn) vežu se u monoatomske kristale u dijamantnoj strukturi. Kako to objasniti? (Koristimo modificirani model oproksimacije čvrste veze)

Stanja s i p su blizu. U 3D se ishibridiziraju: si  $\Rightarrow$  dobiju se 4 stanja koja gledaju tačno u vrhove (uglove) tetraedra.



Ovo zahtjeva energiju, ali to se nadoknadi prelaskom u kristal

Orbitale  $2s$  i  $2p$  izjednoće se u energiji



Može nastati:

dijamant



metan



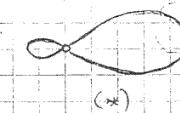
integrali preklapanja daju biti sto veća.



nema kuhnu ovisnost; jedna funkcija koja ima predznak +

Vanjske fuzne:  $1s$  i  $3p$  stanja tj. 4 valne funkcije. Možemo izračunati lin. komb. valnih funkcija t.d. su preklapanja preko evn'šta maksimalna;

izmedu dva takva stanja - velik preklap  $\Rightarrow$  maksimalno se elekt delokalizacija



(\*)

$\rightarrow$  s jedne strane se preklapanjem poveća vjerojatnost, a s druge strane smanji  $\Rightarrow$  dobijemo valnu funkciju koja ima "nos"  $\rightarrow$  polazno stanje za linearno kombiniranje ostalih čvorista.

41

- 4 takva "nosa" usmerena prema vrhovima tetraedra  
 → dobijemo velike integralne preklapanja → maksimizirana delokalizacija  
 → tražimo onu delokalizaciju koja će dati najpovoljniju energiju  
 → tražimo učinkita stanja energije na taj način (\*)

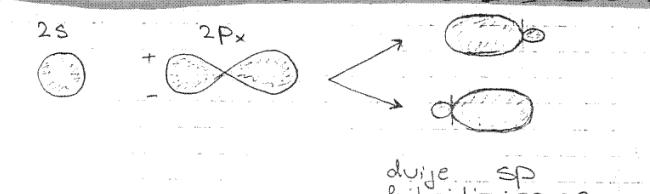
$sp^3$  dijamant.

$sp^2$  za grafit i  $(CH)_x^4$

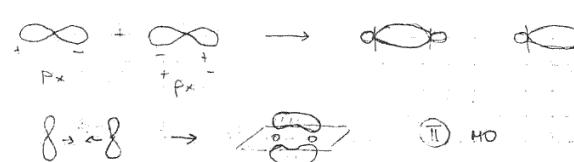
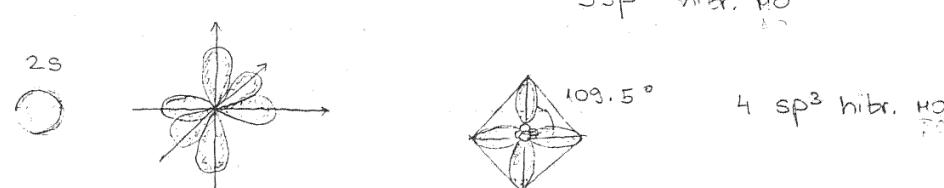
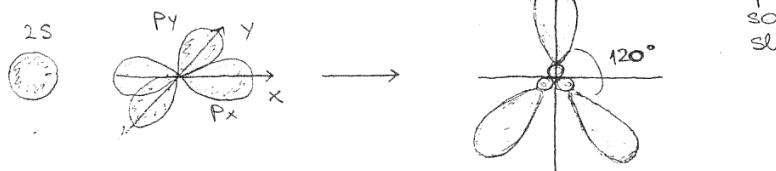
⇒ dobije se objašnjenje  $\angle 120^\circ$

$sp$  hibridizacija:  $C=O$

$(CH)_x$  prvi vodljivi polimer (vrećica vodi gotovo - dopira se sa  $Cl$ )

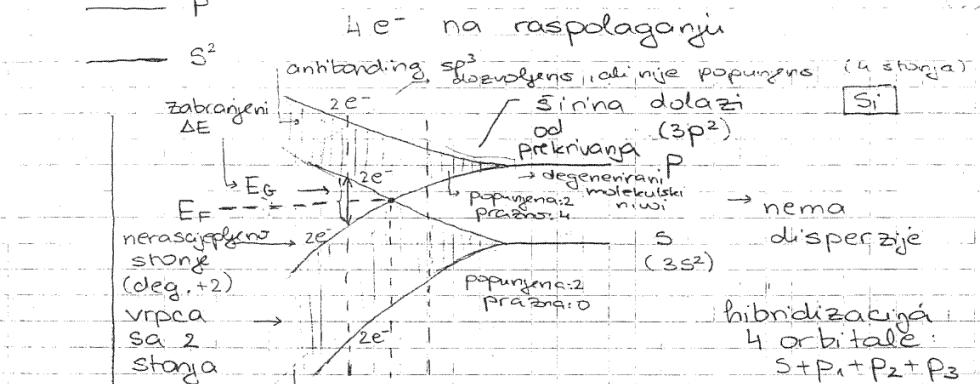
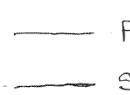
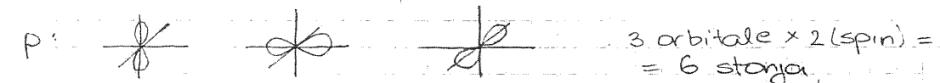
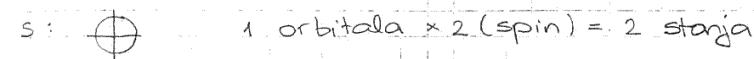


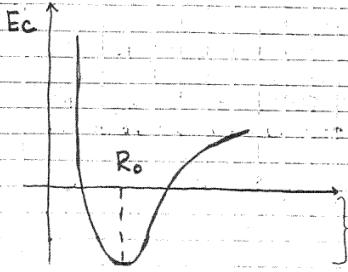
to se može dogoditi i u samom atomu uz ujet da su E<sub>2s</sub> i E<sub>2p</sub> vrlo bliske (možemo preklapati samo orbitale slične energije)



23.11.2001.

- atomi su vrlo daleko; stanja s i p su dobra stanja  
 → neka su postignuti u dijamantu rešetku, ali ako su na velikim udaljenostima, to ih ne dira

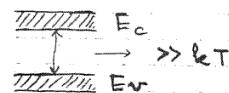




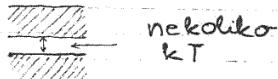
jako duboko (strmo)  
 $\rightarrow$  druga derivacija energije po volumenu vezana je uz elastičnost!

### Energetski prečep ( $\Delta E$ ):

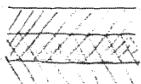
1) velik  $\Rightarrow$  izolator



2) usporediv s  $kT \Rightarrow$  poluvodič



3) manji od  $kT$  ili ga nema  $\Rightarrow$  vodič



### Dodatak: Usmjerenost kovalentne veze

Orbitale slobodnih elektrona nisu orijentirane u željenom smjeru. Npr. kada bi  $\text{CH}_4$  opisivali orbitala na  $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$  iz  $\text{C}$  atoma, ne bismo dobili želene kisevine  $\text{C}_6\text{H}_6$  koje su veze sile ekvivalentne. Hibridizacijom dolazi do razjednačavanja u energiji (degeneracija) i imamo orijentiranje duž željenih osi.

$$\Psi_i = c_1|1s\rangle + c_2|1p_x\rangle + c_3|1p_y\rangle + c_4|1p_z\rangle$$

Za tetraedarsku ( $sp^3$ ) hibridizaciju imamo:

vrhovi tetraedra

$(1,1,1)$

$(1,-1,-1)$

$(-1,1,-1)$

$(-1,-1,1)$

valne funkcije

$$\Psi_1 = \frac{1}{2} (s + p_x + p_y + p_z)$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{2} (s + p_x - p_y - p_z)$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{2} (s - p_x + p_y - p_z)$$

$$\Psi_4 = \frac{1}{2} (s - p_x - p_y + p_z)$$



Karakteristika kovalentne veze je da se atomi postovljaju tako da imaju maksimalni integral preklapanja  $\Rightarrow$  usmjerenost!!!

$E_c [\text{eV}/\text{at}]$

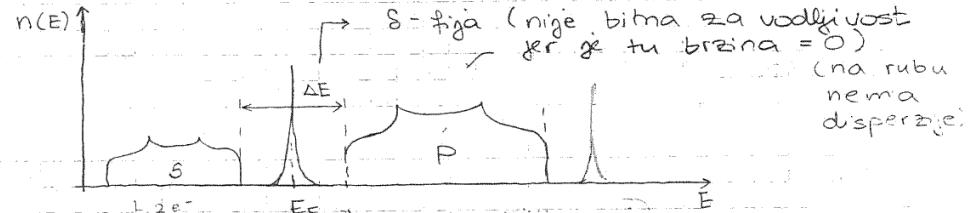
7.4

3.8

3.3

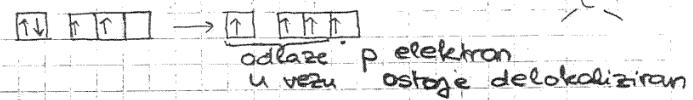
2.7

$sp^3$  hibridi: digamant  
 Si  
 Ge  
 Sn (sivi)

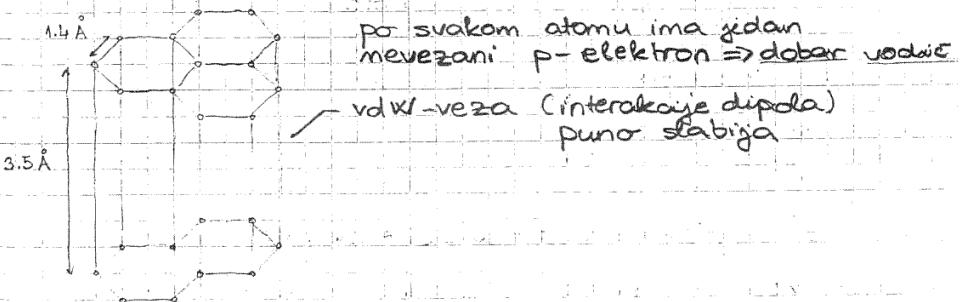


Drugi način kristalizacije ugljika je grafit

$sp^2$  hibridizacija



$sp^2$ -hibrid  $\rightarrow$  planarna molekula



53

## Vodikova veza

$\sim 0.5 \text{ eV}$  /molekuli (jakošć: 2)

- Karakteristična za vezu  $s^2$

- vrlo slaba veza  $\rightarrow E_c : 0.01 - 0.1 \text{ eV}$  /atom  
atomskom paru  
 $\sim 100 \text{ K}$

i zbog toga vrlo važna

$\hookrightarrow$  vodikova veza je marginalno stabilna na sobnoj temperaturi  $\Rightarrow$  bazična veza živih organizama

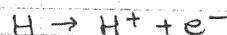
Prvsta veza  $kT = 1 \text{ eV} \Leftrightarrow 12,000 \text{ K}$

H-veza  $kT = 0.02 \text{ eV} \Leftrightarrow$  sobna temp.

$\rightarrow$  Na sobnoj temperaturi H-veza je na granici pucanja; zbog toga je pogodna za razvoj života: kemijske interakcije prenose se otvaranjem i zatvaranjem H-veza.

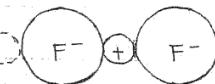
$E \sim 100 \text{ K}$  (sobna temp)  $\Rightarrow$  život se prilagođava sobnoj temperaturi

- jake ionski karakter veze



Specijalni slučaj:  $(HF_2)^-$  ion

F je jako elektronegativan pa oduzima od H  $e^-$ .  
 $\Rightarrow F-H^+$  koji se veže na  $F^-$  iz susjedne molekule.



- dvoje stabilne pozicije protona: uz jedan ili drugi  $F^-$
- dva "velika"  $F^-$  iona između kojih je proton

- proton nije kvantna čestica (nema malu masu), ali ćemo uzeti da jest; užet ćemo da se nalazi u pot jami koju oproksimira HO

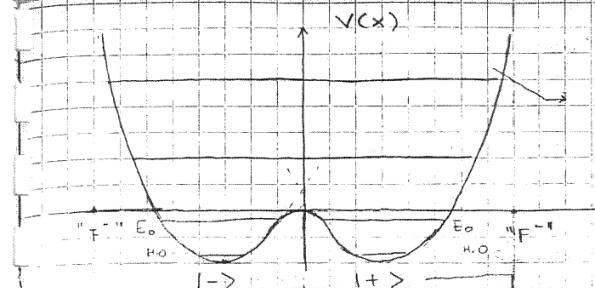
Kako to izgleda sa stonovišta elektrostatske sile:

Potencijal koji vidi proton u sredini modeliramo na sljedeći način:

1) aproksimiramo ga s 2 harmonička oscilatora. Jedan izolirani oscilator imao bi energiju osnovnog stonja  $E_0$ . Proton iz jedne u drugu jamu tunelira kroz barijeru (vrlo teško, doduše, zbog velike  $m_p$ ); javlja se mali pomak u energiji energetske  $E_0$ , cijepa se na dva mala razmatrana niuca.



$V(x)$



dvostruká jama

Tu gore stvar više ne možemo aproksimirati parabolom; javlja se neekvidistomnost niuca, ali to nije važno, jer gledamo temp.  $\sim \Delta E$  pa visa stanja nisu pobudena

točno između  $2^+ F^-$  iona

$p^+$  nije klasična čestica (iako je  $m_p \gg m_e$ )

$\Rightarrow$  Q efekt: harmoničke multe fluktuacije protona oko dna

Pored toga, moguće je preskok  $p^+$  iz jedne jame u drugu (tuneliranje)  $\rightarrow$  skroz analogno preskoku u aproksimiranoj prvoj vezi.

$$\Psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} [ |+\rangle \pm |-\rangle ]$$

opet imamo gerade i ungerade stanja

To su vlastita stonja  $p^+$  jer posjeduju odgovarajuću (ispravnu) simetriju

parno & neparno stonje (sim & antisim implicira Pauligjev princip, ali ovdje je samo 1 pt).

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega_0$$

$$E_+ = \frac{1}{2} \hbar \omega_0 - \frac{\Delta E}{2}$$

$$E_- = \frac{1}{2} \hbar \omega_0 + \frac{\Delta E}{2}$$

cijepanje niuca  $p^+$  u osnovnom stonju ledi će na najniže stonje

$$E_{\pm} = E_0 \pm \frac{\Delta E}{2}$$

$\Delta E$  - cijepanje

$\Delta E$  je mali jer je  $p^+$  skoro klasičan (tuneliranje jako slabo),  $\Delta E \sim 0.01 \text{ eV}$

to objašnjava slabu energetičnost vodikove veze

$|+\rangle$  i  $|-\rangle$  nisu vlastita stonja energije, ali su vlastita stonja dipola (dopolni moment je dijagonalan u toj bazi).

SKRIPTA:  
 $\Psi_{\pm}$  = vlastita stonja energije

$|+\rangle, |-\rangle$  = vlastita stonja dipolnog momenta

Ako proton opisujuemo stonjem  $|+\rangle$  ili  $|-\rangle$   $\Rightarrow$  postoji dip. moment. Ako je proton opisan stonjem  $\Psi_+$  ili  $\Psi_-$   $\Rightarrow$  prosječni dipolni moment = 0 ali u tom slučaju imamo dobro definiranu energiju.

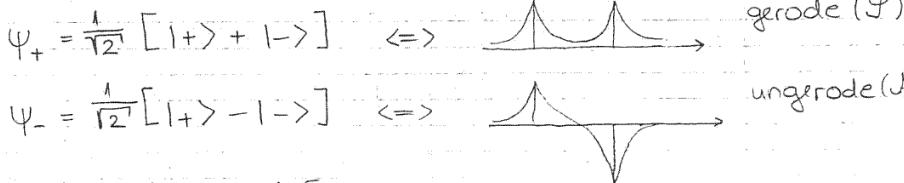
Postojanje dipolnog momenta bitno je kod proučavanja više takvih potencijalnih jama tj. u koldetunirušim efekima kao u feroelektricima.

Dva pristupa:

- 1) Aproksimacija čvrste veze
- 2) WKB metoda

1) Aproksimacija čvrste veze:

Potencijal je simetričan. Možemo v. f. -ju aproksimirati s i dlin. kombinacijom v. funkcija izoliranih oscilatora.

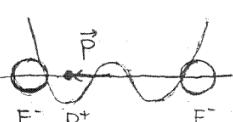


$|+\rangle, |-\rangle$  neki približno Hermitovi polinomi centrirani desno / lijevo

2) WKB

Tuneliranje protona QM dozvoljana istovremeno gibanje protona (vala) u obe jame, dolazi do cjevanja energije na stonja koja odgovaraju konstruktivnoj ili destruktivnoj interferenciji vala.

Proton se šeće ljevo-desno tj. s određenom vrijednostima se nalazi u jednoj od jama  $\Rightarrow$  imamo izražen dipolni moment koji interagira s dipolnim momentom susjedne molekule.



Dipoli su usmjereni duž osi  $\Rightarrow$   
 $|+\rangle, |-\rangle$  su vlastita stonja dipolnog doprinosa u Hamiltoniju (dipol-dipol interakcija)

To je teško za računati jer je dipol-dipol interakcija drugodosežna. Ako to zaneharamo i gledamo izoliranu molekulu, primarni član koji doprinosi Hamiltoniju i. e. blok tuneliranja protona (simetrizacija

$$\Psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} [ |+\rangle \pm |-\rangle ] \text{ su vlastita stonja energije}$$

$$E_j, \int \Psi_{\pm}^* \hbar \omega \Psi_{\pm} \approx E_0 \mp \Delta E / 2$$

$$\Delta E = E_+ - E_- < 0$$



cjevanje zbog kvantnog tuneliranja u jami

Ako uzmemos bazu  $\{|+\rangle, |-\rangle\}$  vidimo da se dio (2) svodi na spinski problem (potpuno analogne v. f.) Zanemarivanjem visih pobudenih nivoa sve nam se svodi na  $2 \times 2$  prostor (imamo 2 v. f.) gdje možemo hamiltonijan potencijala  $\mathcal{W}$  opisati Paulijevim maticama.

Ukupni hamiltonijan:

$$H = E_0 \cdot \mathbb{1} + \frac{\Delta E}{2} \mathcal{G}_x, \Delta E < 0$$

$$E_d \leftarrow \text{osnovni stonje (dijagonalno)}$$

$$\mathcal{G}_1 = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\mathcal{G}_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\mathcal{G}_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \Rightarrow \mathcal{G}_x |+\rangle = |-\rangle$$

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \Rightarrow \mathcal{G}_x |-\rangle = |+\rangle$$

flip-flop

$\mathcal{G}_x$  je antidiagonalna u bazi  $\{|+\rangle, |-\rangle\}$

$$\Psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} [ |+\rangle \pm |-\rangle ]$$

$$\Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} [ \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} ] = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}$$

$$\Psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} [ \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} ] = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \Rightarrow \mathcal{G}_x |\Psi_+\rangle = |\Psi_+\rangle$$

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \Rightarrow \mathcal{G}_x |\Psi_-\rangle = -|\Psi_-\rangle$$

$\mathcal{G}_x$  je dijagonalna u bazi  $\{|\Psi_+\rangle, |\Psi_-\rangle\}$

Dakle,  $H$  je dijagonalan u bazi  $\{|\Psi_+\rangle, |\Psi_-\rangle\}$  (a antidiagonalan u bazi  $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ )

$$\langle \Psi_{\pm} | H | \Psi_{\pm} \rangle = E_0 \langle \Psi_{\pm} | \mathbb{1} | \Psi_{\pm} \rangle + \frac{\Delta E}{2} \langle \Psi_{\pm} | \mathcal{G}_x | \Psi_{\pm} \rangle = E_0 \pm \frac{\Delta E}{2} = 1 \mp 1$$

65

$$\text{Za } \Psi_+ \Rightarrow E_+ = E_0 + \frac{\Delta E}{2} = E_0 - \frac{|\Delta E|}{2}$$

$$\text{Za } \Psi_- \Rightarrow E_- = E_0 - \frac{\Delta E}{2} = E_0 + \frac{|\Delta E|}{2}$$

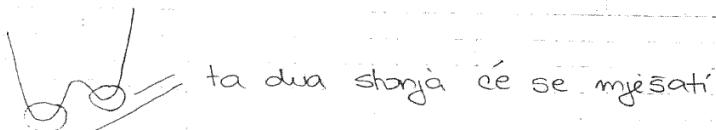
Simetrična valna funkcija  $\Psi_+ = |+\rangle + |-\rangle$  vodi na povišu energiju ( $E_+ > E_0$ ), a antisimetrična valna funkcija  $\Psi_- = |+\rangle - |-\rangle$  vodi na povećanje energije ( $E_- < E_0$ ).

Funkcija  $\Psi_+ = |+\rangle + |-\rangle$  zadovoljava Blochov teorem za ona 2 čvorista. Radi se o koo. u oproksimaciji čvrste veze:  $t = \frac{e^2 k}{4\pi\varepsilon_0 r^2} = \frac{e^2 k}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$ . Sve je isto samo što radi se o protonu, a ne elektronu, pa je mohioni element "t" koji opisuje tuneliranje moli zbog velike mase protona.

- veza je u biti čvrsta veza za proton izvedena preko dva centrala!

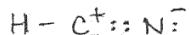
-  $2F^-$  iona ulaze u vezu preko  $H^+$  iona, ali ne i  $3F^-$  iona!

Vodikova veza nije nužno simetrična:

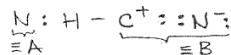


Asimetrične veze - često ulazi F, O, N... (veze koje su izolirane)

- u kristalima neki atomi koji inače ne ulaze u vodikovu vezu mogu ući u mju jer se ioniziraju



Primer antisimetrične veze:

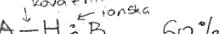


AHB

$A \neq B$

Kod imamo konfiguraciju AHB osnovno stanje tipično gredimo od (tm mogućnosti):

a) kovalentna



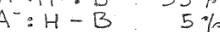
60%

b) vodikova



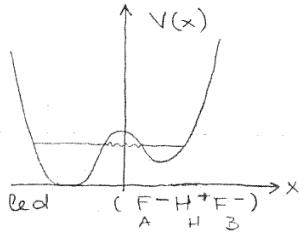
35%

c) ionska



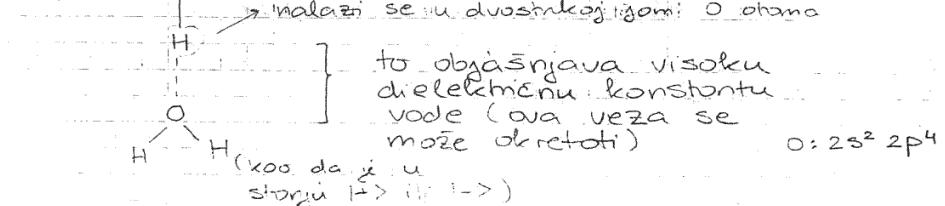
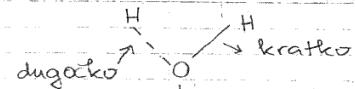
5%

vjerojatnosti (udjeli) tih veza



Potencijal nije simetričan, pa proton više želi stajati (ima veću vjerojatnost nalazanja) uz jedan od centara. Važno je da potencijal bude malo antisimetričan, jer ako je jakev onda tuneliranja gotovo niti nema!

led:



Najjače vodikove veze: F, O, N zbog velike elektropozitivnosti. C u kristalu mijenja elektronegativnost.

Vjerojatnosti udjela v. figura po gore navedenim slučajuima; za led:

- a) kov. (osnovno stanje leda): 60%
- b) vodič: 35%
- c) ionska: 5%

DNA (dioksinibonukleinska kiselina)

↳ važnost vodikove veze u organskim molekulama

