Sjedeće svojstvo:

... gledati istu trajektoriju kao klasična čestica koja se giba po korespodentnim Hamiltonovim jednadžbama
↳ princip korespodencije.

(VII) Transport

↳ Želimo napraviti model vođenja koji će elektron opisivati poluklasično (jer mu tako možemo def. $\vec{r}$ i $\vec{p}$ što nam treba za vodljivost) i ubaciti Blochovu teoriju u njega (vrpce) koja se pokazala točnom.

Dinamika elektrona:
do sada smo proučavali statička svojstva kristala a sad proučavamo dinamičke efekte - koji su rezultat vanjskih sila i polja (kao termalna i el. vodljivost)

Uvod: (A-H, str. 214)

Vodljivost zahtjeva proširenje modela slobodnih elektrona i na neravnotežne situacije.

Važno: moguće je odrediti ponašanje slobodnih elektrona preko klasične mehanike ako nije nužno lokalizirati elektron na skali komparabilnoj s međuatomskom udaljenošću.

To je pokazao Sommerfeldov model:

$$\boxed{\vec{j} = e\sum_{\vec{v}} f(\vec{v})\cdot\vec{v}} \rightarrow \text{općenito!}$$

↳ funkcija raspodjele

Drude je konstruirao teoriju el. i term. vodljivosti primjenom kinetičke teorije plinova na metale, razmatrajući ih kao plin elektrona

- on je u klasičnom Drudeovom modelu funkciju raspodjele brzina (Maxwell-Boltzmannovu) zamijenio Fermi-Diracovom.

$$f_{MB}(\vec{v}) = n\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_BT}} \longrightarrow f_{FD} = \frac{m^3}{4\pi\hbar^3}\,\frac{1}{e^{\left[\frac{1}{2}mv^2-k_BT_0\right]/k_BT}+1}$$

broj elektrona po jedinici volumena u intervalu brzina $\vec{v},\vec{v}+d\vec{v}$ je $f_{MB}(\vec{v})\,d\vec{v}$

$n \to \frac{N}{V}$ (klasična gustoća plina)

$k_BT_0 \to \mu$

To je temperatura koja se odredi iz norm. uvjeta:

$$n = \int d\vec{v}\, f(\vec{v})$$

(za f_{MB} to zadovoljeno; tako smo izabrali)

- Pauli princip zahtjeva zamjenu

$$f_{MB} \longrightarrow f_{FD}$$

To je naravno zahtjevalo i opravdanje: matematička strana je prilično kompleksna, a i pojmovno je teško općenito odrediti kad se kvantna teorija može zamijeniti klasičnom.
Ali fizikalni argument je jednostavan: **elektron se može klasično opisati ako se može dovoljno precizno odrediti njegov $\vec{r}$ i $\vec{p}$ bez narušavanja principa neodređenosti**

[Eksperimentalno to je slučaj gibanja elektrona u ravnini okomitoj na uniformno magnetsko polje $E=(\nu+\frac{1}{2})\hbar\omega_c$
$\omega_c = eB/mc$ → vidjet ćemo kasnije]
[Čak za polja od 10^4 gaussa, energija je vrlo mala, ali u prikladno pripremljenim uzorcima (na temp. od nekoliko st. kelvina) kvantni su efekti vidljivi]

!

$$\Delta x \sim \frac{\hbar}{\Delta p} \gg \frac{1}{k_F} \sim r_s \text{ (reda } 1\,\text{Å}) \Rightarrow \text{klasičan opis je}$$

nemoguć za lokalizaciju unutar atomskih udaljenosti ($\frac{\hbar}{?}$ ~ Å).

Ali: vodljivi elektroni nisu vezani za ione: ne ∃ potreba da im se položaj specificira na točnost 1Å!

- Drudeov model je zahtjevao poznavanje položaja u dva slučaja:

1) primjena prostorno promjenjivog EH polja ili ∇T
=> skala na kojoj lokaliziramo e^- mora biti ~ λ
(duljina preko koje variraju EH i T, ustvari valna duljina za oscilatorna polja)
→ većina polja i T ne varira značajno na skali Å

2) zahtjeva da se e^- može lokalizirati na dužinu < od srednjeg slobodnog puta l. U metalima on je reda 100 Å (na sobnoj T)
↳ ali Drudeova teorija daje bitno manji rezultat (to je greška u našem modelu)
(l - put koji e^- pređe između dva uzastopna sudara)

Dakle elektron opisujemo klasičnim jednadžbama:

$$\dot{\vec{r}} = \frac{\boxed{\hbar\vec{k}}}{m} \quad (\hbar\vec{k} \to \vec{p}), \qquad \underbrace{\hbar\dot{\vec{k}}}_{m\ddot{\vec{r}}} = e\left(\vec{E} + \frac{1}{c}\vec{v}\times\vec{H}\right) \qquad (q = e = -|e|)$$

Ove jednadžbe ustvari opisuju ponašanje valnog paketa tj. kolektivno gibanje popunjenih stanja (slobodni elektronski nivoi):

$$\psi(\vec{r},t) = \sum_{\vec{k}'} g(\vec{k}')\, e^{i\left[\vec{k}'\vec{r} - \frac{\hbar k'^2}{2m}t\right]} \qquad \omega = \frac{E}{\hbar}$$

; $g(\vec{k}') \simeq 0$ za $|\vec{k}'-\vec{k}| > \Delta k$ → težinska funkcija ≃ 0 za one k-ove koji su izvan Δk-okoline

$\vec{k}$ i $\vec{r}$ su srednji položaj i moment oko kojeg je valni paket lokaliziran. ($\Delta x\,\Delta k \gtrsim 1$)

U svom najjednostavnijem obliku kinetička teorija tretira molekule plina kao identične tvrde sfere koje se gibaju po ravnim linijama dok se ne sudare jedna s drugom. Pretpostavlja se da je vrijeme trajanja jednog sudara zanemarivo, i da, osim sila koje trenutno djeluju za vrijeme sudara, druge sile ne djeluju između čestica. U Drudeovoj teoriji valentni elektroni (→ vodljivi e^-) se slobodno gibaju po metalu, a metalni ioni su nepokretni. Drude je primjenio kinetičku teoriju plinova na vodljive elektrone mase m koji se gibaju sprom pozadine nepokretnih metalnih iona.
Gustoća elektronskog plina:

$$n = \underbrace{0.6022\times10^{24}}_{\text{Avogadrov broj (broj atoma po molu)}}\,\frac{Z\,\varsigma_m}{A}$$

n - broj e^-/cm^3

$\frac{\varsigma_m}{A}$ } mol/cm³

Z → valencija (svaki atom doprinosi sa Z elektrona)

ς_m gustoća $\left[\frac{g}{cm^3}\right]$

A - atomska masa

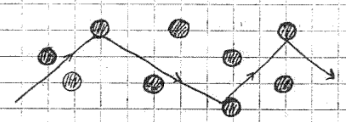
Volumen po vodljivom elektronu: $\frac{V}{N} = \frac{1}{n} = \frac{4\pi r_s^3}{3} \Rightarrow r_s = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{1/3}$

Bazične pp Drudeovog modela:

1. Između sudara interakcija danog e^- sa ostalim e^- i s ionima je zanemarena, pa se u odsutnosti vanjskog EM polja elektron giba uniformno po ravnoj liniji. U prisutnosti vanjskih polja e^- će se gibati prema Newtonovu zakonu koji opisuje gibanje e^- u tom polju, ali se zanemaruju ostala komplicirana polja proizvedena od drugih e^- i iona. Zanemarivanje e^--e^- interakcije između sudara se naziva aprox. nezavisnih elektrona. Zanemarivanje e^--ion interakcija naziva se aprox slobodnih e^-. Iako je aprox. nezavisnih elektrona u začuđujuće puno slučajeva dobra, aprox. slobodnih elektrona se morala napustiti da bismo razumjeli čak i kvalitativno mnoge aspekte ponašanja metala.

2. Sudari su u Drudeovom modelu, kao i u kinetičkoj teoriji trenutni događaji i naglo mijenjaju brzinu elektrona. Drude te sudare pripisuje odbijanju elektrona od nepenetrabilne ionske jezgre (radije nego e^--e^- sudarima). Može se pokazati da je e^--e^- raspršenje jedan od najmanje važnih mehanizama raspršenja u metalima.

Traektorija vodljivog e^- koji se raspršuje na ionskim jezgrama, prema naivnoj Drudeovoj slici:



Drudeova slika

3. Pretpostavljamo da elektron doživljava sudar s vjerojatnošću u jedinici vremena $\frac{1}{\tau}$. Vjerojatnost da doživi sudar u infinitezimalnom vremenu dt je dt/τ (τ-vrijeme relaksacije, srednje sl. vrijeme $\mapsto$ igra fundamentalnu ulogu u teoriji vodljivosti metala). Nasumično odabran elektron u nekom trenutku će u prosjeku putovati vrijeme τ prije nego se sudari sljedeći put i u prosjeku je putovao vrijeme τ od svog zadnjeg sudara. U Drudeovom modelu τ je nezavisno o brzini i položaju e^-.
4. Pretpostavlja se da elektroni postižu termalnu ravnotežu sa svojom okolinom samo preko sudara (uz aprox. sl. i nez. e^- to je i jedini preostali proces)

↑ Drudeov model

- generalizacija ovakvog pristupa: semiklasični model

↳ Prihvatili smo Blochovu teoriju - vrpce koje su rezultat postojanja kristalnog potencijala. Njih uzimamo kao osnovna stanja elektrona u kristalu. Na to onda možemo umetati vanjsko polje itd.

- opravdanje modela je užasno teško
- model opisuje gibanje elektrona između sudara

Stacionarna stanja uz $\exists$ kristalnog potencijala su Blochova stanja ψ_{nk} (k - valni vektor, n - indeks vrpce) ↳ periodički potencijal

- Ako elektron u Blochovom stanju ψ_{nk} ima srednju brzinu $\neq 0$ (tj. $\frac{\partial E(k)}{\partial k} \neq 0$) tu će brzinu imati zauvijek u odsustvu vanjskog polja! (jer su to stacionarna stanja)

Sudari sa statičkim ionima ne mogu promijeniti brzinu $\Rightarrow$ takvi se sudari (tj. interakcija s per. potencijalom zbog tih iona) ab initio nalaze već uračunati u Schrödingerovu jednadžbu čija su rješenja Blochove funkcije, a one su stacionarne (ne mijenjaju se u vremenu).

Zato je **vodljivost perfektnog periodičkog kristala beskonačna**.

↳ [Tu je pala Drudeova teorija koja tvrdi da su uzrok otpora sudari s ionima.]

Taj je efekt vrlo lako objasniti kvantnomehanički tj. ako se usredotočimo na valnu prirodu elektrona. →

*Ako je raspršivač periodičan, val se može propagirati bez atenuacije zbog koherentne konstruktivne interferencije raspršenih valova!

▽ **Postojanje otpora u metalima uvjetovano je njihovom nesavršenošću!** (Kad bi se i nesavršenosti mogle potpuno ukloniti, ostale bi termalne vibracije iona koje stvaraju odstupanja od periodičnosti rešetke.)

$\vec{r}, \vec{k} \mapsto$ položaj i impuls našeg „elektrona".

Znamo da je on u vrpci pa je:

$$\vec{v}_n(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_n(\vec{k})}{\partial \vec{k}}$$

suma preko vrpce, a doprinose stanja koja su u Δk-okolini našeg „elektrona" impulsa $\vec{k}$

Blochovo stanje

uz definiciju: $$\psi_n(\vec{r}, t) = \sum_{\vec{k}'} g(\vec{k}')\, \psi_{n\vec{k}'}(\vec{r})\, e^{-\frac{i}{\hbar} E_n(\vec{k}')t}$$

$|\vec{k}' - \vec{k}| < \Delta k$

VALNI PAKET NAPRAVLJEN OD BLOCHOVIH STANJA (od stanja vrpce!)

Za $|\vec{k}' - \vec{k}| > \Delta k$ $g(\vec{k}') = 0$

$\Delta k \sim \frac{\hbar}{\Delta x}$ $\Delta x \to 100$ Å (sr. sl. put)

Ako je neodređenost u k ($\hbar\, \Delta k$) mala u usporedbi s dimenzijama BZ i $E_n(\vec{k})$ malo varira u nivoima koji se javljaju u valnom paketu. Tada formulu za brzinu možemo naprosto promatrati kao grupnu brzinu valnog paketa

$$\vec{v}_g = \nabla_{\vec{k}}\, \omega(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k})$$

Semiklasičnu teoriju upotrebljavamo kod nije potrebno specificirati položaj elektrona na skali komparabilnoj sa Δk^{-1}.

Procjena širine valnog paketa: gledamo točke odvojene za Bravaisov vektor $\vec{R}$:

$\vec{r} = \vec{r}_0 + \vec{R}$

$$\psi_n(\vec{r}_0 + \vec{R}, t) = \sum_k \overbrace{\left[g(\vec{k})\, \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}_0)\right]}^{=\bar{g}(\vec{k})} e^{i(\vec{k}\vec{R} - \frac{E_n(k)}{\hbar}t)}$$

↳ ako ψ gledamo kao f(R) za fiksni $\vec{r}_0$, to je superpozicija ravnih valova s težinskom funkcijom $\bar{g}(\vec{k}) \equiv \left[g(\vec{k})\, \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}_0)\right]$

→ ako Δk mjeri područje u kojem je $\bar{g}$ značajan (tj. g) tad je $\psi_n(\vec{r}_0 + \vec{R})$ značajna u području $\Delta R \simeq \frac{1}{\Delta k}$

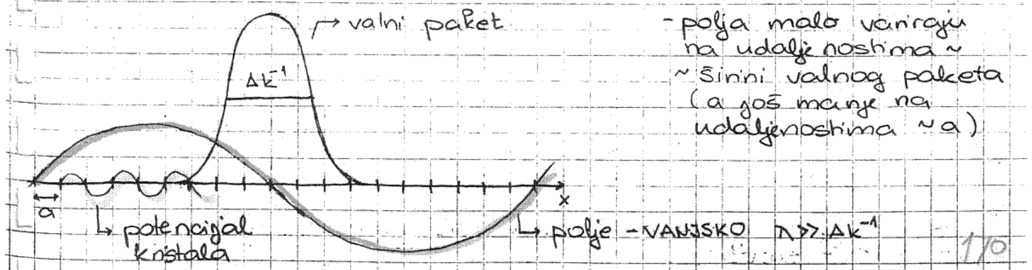
Δk je malen u odnosu na B.Z. ($\sim \frac{1}{a}$) $\Rightarrow \Delta R$ mora biti velik u odnosu na a.

- Zaključak ne ovisi o $\vec{r}_0$. ↗ za $\psi_{n\vec{k}}$ $\Delta k \ll \frac{1}{a}$

Konačno: Valni paket Blochovih nivoa s valnim vektorima dobro definiranim na skali B. zone mora se u realnom prostoru širiti preko mnogo primitivnih ćelija.

Napomena: ako je g znatan samo oko $\Delta k \ll$ dim B.Z., $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}_0)$ malo varira u tom području (kao funkcija od k) i $\bar{g} \sim$ const g.

SKICA:



- polja malo variraju na udaljenostima ~ ~ širini valnog paketa (a još manje na udaljenostima ~ a)

U čemu je razlika semiklasičnog pristupa i čiste klasične granice za slobodne elektrone?

Periodički potencijal varira jako na udaljenostima koje su male obzirom na širinu valnog paketa i zato se ne može klasično tretirati. Zato semiklasični pristup ima dvojak karakter: vanjsko polje tretira klasično, a periodički potencijal kvantno.

Napomena: Granice primjenjivosti semiklasičnog modela

Semiklasični model pada u granici kod je periodički kristalni potencijal nula! Tada elektron postaje slobodan (nema više vrpci) i u homogenom električnom polju energija mu može kontinuirano rasti na račun potencijalne energije polja.
U semiklasičnom modelu takvi prijelazi između vrpci su zabranjeni (energija elektrona je zarobljena u granicama njegove vrpce - taj zahtjev je narušen uvijek kod e^- prođe Braggovu ravninu: skok iz niže free el. vrpce u višu ili ako npr. prelaze iz vrpce u vrpcu zbog jakog el. polja (električni proboj - breakdown)).

Transportna svojstva σ, K ✓

↳ računaju se također u modelu gotovo slobodnih elektrona
- dielektrična konstanta treba u sebi sadržavati transportna svojstva (→ fali u izrazu $\varepsilon(\omega) \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$, fale ograničenja; pretpostavili smo da su slobodni i da se na ničem ne raspršuju)

- raspršenja e^- na fononima, nečistoćama itd. → otpor
  ↳ to vodi na otpor tj. modifikaciju dielektrične konstante u niskoenergijskom području (time se dalje bavimo)

↕ Transport

kratkodosežni efekti ↔ moramo se baviti vrpcama
- gledamo kako kratkodosežni efekti djeluju na razini vrpce
(- ubacimo nečistoće u kristal → djeluju na spektar)
  ↳ vanjsko polje, koje uništava translacionu invarijantnost sistema

Utjecaj na nosioce naboja u vodičima i izolatorima: vanjska polja i temperaturni gradijenti ($\vec{E}, \vec{H}, \Delta T$)

Daljnji utjecaj: raspršenja na nečistoćama i fononima

Transport je drugo svojstvo gdje se elektroni ponašaju kao gotovo slobodni.

Uključujemo homogeno el. polje:

Želimo pokazati da:

1) raspršenje elektrona na atomima rešetke ne vodi na otpor
2) raspršenje elektrona na imperfekcijama rešetke vodi na otpor!

=> Ako nema imperfekcija => $R=0$ → savršena vodljivost!
(to se odnosi na $T=0$ jer na $T\neq 0$ već imamo imperfekciju zbog termalnog gibanja)

↳ to je „IDEALNA VODLJIVOST" – NE SUPRAVODLJIVOST!

(To pokazuje Meisnerov efekt – u idealnom vodiču možemo zarobiti m. polje, a u supravodiču ne!)
(Jer idealni vodič je ipak samo vodič, a suprovodič fazni prijelaz u nešto sasvim drugo)

∼ Otpor je mjera nereda u kristalu!

1. PERFEKTNA KRISTALNA REŠETKA:

Da bismo pokazali gore navedeno, moramo reformulirati teoriju vrpci.

Blochova funkcija: Wannierova funkcija $= |w_j\rangle$

$$|\psi\rangle = \sum_j a_j |w(\vec r - \vec R_j)\rangle \qquad , \quad a_j = \frac{e^{i\vec k \vec R_j}}{\sqrt N} \quad \text{u idealnom kristalu}$$

↳ diskretni, beskonačni stupac

Čisti kristal (ukupni): ↳ ako imamo translacijski invarijantan hamiltonijan

S.E.: $H_0|\psi\rangle = E_0(\vec k)|\psi\rangle$

$$\sum_j a_j \underbrace{H_0|w_j\rangle} = \sum_j E_0 a_j |w_j\rangle$$

$$H_0|w_j\rangle = \sum_{j'} |w_{j'}\rangle \underbrace{\langle w_{j'}|H_0|w_j\rangle}_{\equiv H_{jj'}} = \sum_{j'} H^0_{jj'}|w_{j'}\rangle$$

↳ paziti: to nije $= E_0\langle w_{j'}|w_j\rangle$ jer su u pitanju W. f-je a one nisu sv. funkcije H.

=> $\langle w_i| /$ $\sum_{jj'} a_j H^0_{jj'} |w_{j'}\rangle = \sum_j E_0 a_j |w_j\rangle$ (tr. inv.)

$$\sum_{jj'} a_j H^0_{jj'} \underbrace{\langle w_i|w_{j'}\rangle}_{\delta_{j'i}} = \sum_j E_0 a_j \underbrace{\langle w_i|w_j\rangle}_{\delta_{ji}}$$

$$\Rightarrow \sum_{jj'} a_j H^0_{jj'}\delta_{j'i} = \sum_j E_0 a_j \delta_{ji} \qquad a_j = \frac{1}{\sqrt N} e^{i\vec k \vec R_j}$$

$$\boxed{E_0 a_i = \sum_j a_j H_{ji}}$$

jednodžbi ima koliko i čvorišta u sistemu

wpce.

111

---

a_j moguće je napisati na sljedeći način:

$$a_j = e^{i(\vec R_j - \vec R_i)(-i\frac{\partial}{\partial \vec R_i})} a_i$$

↳ ovo je jednostavno translacija (Taylorov razvoj)

↳ u sebi sadrži nekoliko „zločestih" pp:

1. vrijedi Taylorov razvoj
2. smije se derivirati po R_i, a R_i je diskretni indeks (kristalna čvorišta)

– ali mi ovdje znamo rješenje, pa to smijemo napisati (analitička pa vrijedi Taylorov razvoj)

⊛ operator pomaka:

$$\mathcal{L} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a^n}{n!}\left(\frac{d}{dx}\right)^n = e^{a\frac{d}{dx}}$$

$$f(x+a) = e^{a\frac{d}{dx}} f(x) = f(x) + a\frac{df(x)}{dx} + \frac{a^2}{2!}\frac{d^2f(x)}{dx^2} + \dots$$

Želimo pomaknuti a_i u a_j:

$$a_i = \frac{1}{\sqrt N} e^{i\vec k \vec R_i} \longmapsto a_j = \frac{1}{\sqrt N} e^{i\vec k \vec R_j} \Rightarrow \vec a = \vec R_j - \vec R_i$$

↳ $f(x)$ ↳ $f(x+a)$

Vektor a_i razvijemo u Taylorov red, pa opet skupimo natrag potencije:

$$a_j = e^{(\vec R_j - \vec R_i)\frac{\partial}{\partial \vec R_i}} a_i \xrightarrow{\text{zgodniji zapis}} a_j = e^{i(\vec R_j - \vec R_i)(-i)\frac{\partial}{\partial \vec R_i}} a_i$$

$\nabla_{\vec R_i} = \frac{\partial}{\partial \vec R_i}$

↳ samo oznaka

$e^{(\vec R_j - \vec R_i)\frac{\partial}{\partial \vec R_i}}$ ↦ operator translacije: seli funkciju s mjesta i na mjesto j.

(naši a_i su ∞ puta derivabilni).

Uvrstimo i dobijemo:

$$(*) \quad \underbrace{\left\{\sum_j H^0_{ji}\, e^{i(\vec R_j - \vec R_i)(-i\frac{\partial}{\partial \vec R_i})}\right\}}_{H_{eff}} a_i = E_0 a_i$$

(stole) eigenvalue jednodžba za koeficijente a_i

↳ efektivni linearni operator (beskonačni red; pojavljuje se derivacija ∞ reda)

→ eto, analogon čistog kristala je slobodni elektron uz zamjenu $H \to H_{eff}$ (efektivni hamiltonijan) → dobijemo ga zamjenom:

$\vec{k}_i \longmapsto -i \frac{\partial}{\partial \vec{R}_i}$ u izrazu za $E_0(\vec{k})$
recept

$a_i \sim e^{i\vec{k}\vec{R}_i}$ gdje je $\vec{k}$ - kristalni impuls (vrpca)

↳ dobili smo dif. jedn. ∞ reda za nalaženje sv. vrijednosti.

Uvrstimo u (*) $a_j = \frac{e^{i\vec{k}\vec{r}_j}}{\sqrt{N}}$

$$\Rightarrow E_0(\vec{k}) = \sum_j H_{ji}\, e^{i\vec{k}\underbrace{(\vec{R}_j - \vec{R}_i)}_{=\vec{R}_s}} = \sum_s H_{i,i+s}\, e^{i\vec{k}\vec{R}_s}$$

$j - i = s$
$j = i + s$

⇒ vrpca (kao što smo jednom davno i dobili u koheziji metala)

Sve smo to napravili da bismo uveli:

$$H_0^{eff} = \sum_j \overset{\circ}{H}_{ji}\, e^{i(\vec{R}_j - \vec{R}_i)(-i\frac{\partial}{\partial \vec{R}_i})}$$ - efektivni hamiltonijan

Formalno to znači: $H_0^{eff} = E_0\left(\vec{k} \to -i\frac{\partial}{\partial \vec{R}_i}\right)$

↦ odavde se vidi da Blochov fazni faktor $\vec{k}$ odgovara impulsu, ali unutar vrpce

2. REŠETKA S IMPERFEKCIJAMA

↳ uvodimo ih u kristalnu rešetku i to potencijalom $V(\vec{r})$ (smetnja može biti nečistoća, elst. pot. $V(\vec{r})$)

Sada želimo narušiti translacijsku invarijanciju koju smo prethodno tako zgodno napisali. Najjednostavnije - ubacimo neki vanjski potencijal $V(\vec{r})$ odnosno neku nečistoću

$V(\vec{r})$

Nove valne funkcije: $|\psi\rangle = \sum \tilde{a}_i |w_i\rangle$ ← ovo će se promijeniti

Pojavit će se: $\langle w_j^n | V(\vec{r}) | w_i^m \rangle$ ← indeksi vrpce

PP da se $V(\vec{r})$ sporo mijenja u prostoru u odnosu na skale Wannierovih funkcija (ne mora biti mali!) (aprox. potencijal slabo/sporo promjenjiv u prostoru obzirom na dimenzije W.f.)

$$\Rightarrow \langle w_j^n | V(\vec{r}) | w_i^m \rangle \approx V(\vec{R}_i)\, \delta_{ij}\, \delta_{nm}$$ samo on-site matrični elti!

↳ pp da je $V(r)$ sporo varirajuća f-ja od $\vec{r}$ (na skali interatomskih udaljenosti) i on kao takav ne proizvodi prijelaze između različitih mjesta i različitih vrpci (indeksi vrpce su konst. gibanja) ⇒ zbog toga očekujemo

172

da reprezentacija vrpci (tj. Blochovih stanja) neće biti narušena (mijenjaju se samo koeficijenti a_i!)

Dakle:

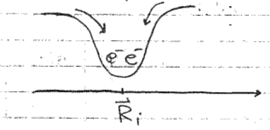
$$H_{eff} = \overset{\circ}{H}_{eff} + V(\vec{R}_i)$$ uvođenje longitudinalnog vanjskog polja

$$[\overset{\circ}{H}_{eff} + V(\vec{R}_i)]\,\tilde{a}_i = E\,\tilde{a}_i$$ tražimo njegov spektar

$$H_{eff}\,\tilde{a}_i = E\,\tilde{a}_i$$ (sad $\tilde{a}_i$ ne zadovoljavaju više Bloch. jedn. + transl. inv.)

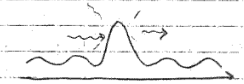
→ nečistoća → ako je privlačni potencijal ⇒ vjerojatnost nalaženja elektrona oko čvorišta gdje je nečistoća je povećana

↳ ukupni potencijal smanjen na mjestu imperfekcije → elektroni upadnu u rupu



efektivno ih je usporio ⇒ otpor

Ako je ukupni potencijal veći imamo raspršenja itd ⇒ otpor



- $\tilde{a}_j$ više neće biti tipa $e^{i\vec{k}\vec{R}_j}$ jer se gubi translaciona invarijantnost

razdvojimo:
- → koherentno raspršenje e^- na kristalima (ionima) ⇒ daje vrpcu
- → raspršenje e^- na vanjskom pot (imperfekcije) - daje otpor

↑ to je bilo uvođenje longitudinalnog vanjskog potencijala

Sada, uvedenje transverzalnog vanjskog potencijala
↳ magnetsko polje, vektorski pot $\vec{A}(\vec{r})$

$$H_{eff} = E_0\left(\vec{k} \mapsto -i\frac{\partial}{\partial \vec{R}_i} - \frac{e}{\hbar c}\vec{A}(\vec{R}_i)\right)$$ $e = -|e|$

minimalna supstitucija $\vec{p} \mapsto \vec{p} - \frac{e}{\hbar c}\vec{A}$

↳ to dobivamo intuitivno (uključivanjem gaugea)

↳ konačni H_{eff} baždarno invarijantan (na razini vrpce

Elektromagnetsko polje: → sve smetnje se događaju unutar jedne vrpce

$$H_{eff} = E^0\left(\vec k \mapsto -i\frac{\partial}{\partial \vec R_i} - \frac{e}{\hbar c}\vec A(\vec R_i)\right) + V(\vec R_i)$$

↳ baždarno invarijantno

→ s novim ---- dijelom u H možemo postupiti ili tako da tražimo nova vlastita stanja, ili da tražimo prijelaze između starih.

Dalje se možemo poslužiti Ehrenfestovim teorem → naći kvaziklasičnu dinamiku. Možemo sve gledati u Heisenbergovoj slici.

Kvaziklasični opis vodljivosti

- povezuje strukturu vrpce sa svojstvima vodljivosti, tj. daje odgovor elektrona na primijenjeno polje
- može se primjenjivati dvostrano: $E \to \sigma$ ili $\sigma \to E$ (↳ vodljivost)

Ono što smo do sada učinili jest:

za dani $E_n(\vec k)$, svakom smo elektronu (tj. valnom paketu) pridružili: $\vec r, \vec k, n$ ($\vec r, \vec k$ srednji položaj i valni vektor oko kojeg je valni paket lokaliziran, n - index vrpce)

⇒ Klasične jednadžbe gibanja → dobijemo ih obratom $-i\frac{\partial}{\partial \vec R_i} \to \vec k$ (nešto kao Ehrenfestov teorem)

(KM → QM : $\vec k \to -i\vec\nabla$, QM → KM : $-i\vec\nabla \to \vec k$)

(1) n je konstanta gibanja (H ne ovisi eksplicite o n)
(2) jednadžbe gibanja:

$\dot q_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}$ $H_{eff} = H^0_{eff} + V(\vec R_i)$

$\dot p_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$ $\frac{1}{\hbar}\frac{\partial}{\partial \vec k}(E_{\vec k} + V(\vec R_i))$

$$\Rightarrow \dot{\vec R} = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial H_{eff}\left(-i\frac{\partial}{\partial\vec R_i}\to\vec k\right)}{\partial\vec k} = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial E(\vec k)}{\partial \vec k} = \vec v_n(\vec k)$$

(*) $\Rightarrow \vec v_k = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial E^0(\vec k)}{\partial\vec k}$ grupna brzina

$$\dot{\vec k} = -\frac{1}{\hbar}\frac{\partial H_{eff}}{\partial\vec R}$$

(*) $\hbar\dot{\vec k} = -\underbrace{\frac{\partial V(\vec R)}{\partial \vec R}}_{-e\vec E} = e\vec E$ ako imamo samo električno polje $\vec v_k \equiv$ grupna brzina

$\hbar\dot{\vec k} = e\left[\vec E + \frac{1}{c} \vec v_k\times\vec B(\vec k)\right]$ das imamo električno i magnetsko polje

173

→ električno polje će seliti elektron iz jednog Blochovog stanja u drugo.

Blochov impuls (impuls $\vec k$ koji označava Blochova stanja a ne slobodni elektron)

$\hbar\dot{\vec k} = e\left(\vec E + \frac{1}{c}\vec v_k\times\vec B\right)$ v_k = grupna brzina

↳ Jednadžba je ista kao za slobodne elektrone, ali je brzina različita tj. umjesto brzine sl. elektrona javlja se grupna brzina elektrona u vrpci:

$\vec v_{\vec k} = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial E_0(\vec k)}{\partial\vec k}$ → grupna brzina e^- u vrpci (tj. brzina širenja valnog paketa)

↳ u vezi s time APROX. EFEKTIVNE MASE $m^*\vec v_{\vec k} = \hbar\vec k$

(3) valni vektor jednog e^- definiran je kao: $\vec k = \vec k_{1BZ} + \vec G$

⇒ Zato ne mogu postojati 2 različita elektrona s istim indeksom vrpce n i funkcijom ψ čiji se valni vektor razlikuje za $\vec G$:

$$(n, \vec r, \vec k) = (n, \vec r, \vec k + \vec G)$$

Semiklasični opis čuva tu jednakost u vremenu

$$(n, \vec r(t), \vec k(t)) = (n, \vec r(t), \vec k(t) + \vec G)$$

⇒ svi različiti k za isti n leže unutar 1 p. ćelije (ustvari 1BZ)

• Djelovanje polja na elektrone: Nema prijelaza između vrpci: svaka vrpca ima fixan broj elektrona (jer je n, indeks vrpce, konstanta gibanja). Gledamo samo nosioce energije $\le E_F$. Unutar svake vrpce jednadžbe gibanja su iste kao za slobodni elektron osim što se umjesto brzine sl. e^- javlja grupna brzina e^- u vrpci.
Ali treba paziti: $\hbar\vec k$ nije moment Blochovog elektrona ⇒ to je moment cijele vrpce (svih (2) elektrona) tzv. „kristalni moment".
Promjena momenta jednog e^- dana je s $\vec F_{tot}$ (totalna sila na elektron) (vanjska sila + periodički potencijal), a promjena kristalnog momenta elektrona dana je jednadžbom gibanja u kojoj figuriraju samo vanjska polja (a ne i periodički potencijal)
(Da bi se opisala sila s periodičnošću rešetke, trebalo bi lokalizirati elektron u primitivnu ćeliju, a to je nekonzistentno s modelom)

$\hbar\vec k = \vec p$ igra ulogu klasičnog momenta iako nije jedinstveno definirana varijabla - ona označava "stanje" u kojem je valni paket

Efekt električnog polja.

U prisustvu statičkog električnog polja, paket se giba tako da energija ostane sačuvana u vremenu ($H(p,q)$ ne ovisi eksplicitno o t ! → konzervativnost)

$$E_n(\vec{k}(t)) + e\phi(\vec{r}(t)) = \text{const} \quad \Big/ \cdot \frac{\partial}{\partial t}$$

$$\vec{E} = -\frac{\partial \phi}{\partial \vec{r}} \qquad \dot{\vec{r}} = v_n(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial E_n}{\partial \vec{k}}$$

$$\frac{\partial E_n}{\partial \vec{k}} \cdot \dot{\vec{k}} - e\vec{E}\,\dot{\vec{r}} = 0$$

$$\Rightarrow \vec{v}_n(\vec{k})(\hbar\dot{\vec{k}} - e\vec{E}) = 0 \quad \circledast$$

$\overset{\circledast}{\Rightarrow}$ $\hbar\dot{\vec{k}} = e\vec{E}$ → ovo ne vrijedi samo za $\vec{E} = \overline{\text{const}}(t)$ jer se toj jednadžbi može dodati bilo koji član okomit na $\vec{v}_n(\vec{k})$ i da opet bude ispunjena jednadžba $\circledast$. (ta opaska vezana je uz gauge)

Gledamo sve kao da smo na apsolutnoj nuli (jer u vodičima efekt konačnih temperatura ima malo utjecaja na ove rezultate, a račun je puno gori)

Pune vrpce: znači: $E(\vec{k}) < E_F$ (ako tražimo da je vrpca popunjena tad cijela mora biti ispod maksimalne energije)

– broj elektrona: $dN = \frac{d^3r\, d^3k}{4\pi^3}$ iz $N = \sum_{\sigma,k,r} 1 = 2\frac{1}{(2\pi)^3}\int d^3k \int d^3r$

Semiklasične jednadžbe ukazuju da popunjena vrpca ostaje popunjena (zauvijek!)

↳ to je posljedica Liouvilleovog teorema (tj. njegovog poluklasičnog analogona)

PAZITI: Ako $H(p,q)$ ne ovisi eksplicite o t, sustav je konzervativan. Budući nam EM polje ulazi u H preko $\vec{p}(t) \mapsto \vec{p}(t) - \frac{e}{\hbar c}\vec{A}(t)$, $H(p(t), q(t))$ nam neće ovisiti eksplicite o t ni za vremenski zavisna polja!

Teorem: Promatramo dio 6D faznog prostora Ω_t. Gledamo točke $\vec{r}'$ i $\vec{k}'$ u koje $\vec{r}$ i $\vec{k}$ iz Ω_t evoluiraju ($t \mapsto t'$). Nije nužno da je $t < t'$. Područja ($\Omega_{t'}$) koja se stvore iz Ω_t istog su volumena kao i Ω_t (to su ona područja u koja Ω_t evoluira → $\Omega_{t'}$) Dakle $\vec{r}'$ i $\vec{k}'$ stvore novo područje $\Omega_{t'}$ istog volumena.

Zbog konstantnosti faznog prostora proizlazi i konstantnost gustoće u faznom prostoru, a to povlači sačuvanje broja elektrona u dijelu faznog prostora čak i uz prostorno – vremenski ovisna vanjska polja!

Zato vanjsko polje ne može promijeniti strukturu vrpce! (gustoću stanja npr.)

Ali, vrpca koja je potpuno popunjena (u $\vec{k}$-prostoru) ne može doprinositi vodljivosti (ni termalnoj, ni električnoj)!

Pogledajmo to:

– element faznog prostora $d\vec{k}$ doprinosi s $\frac{d\vec{k}}{4\pi^3}$ elektr./vol. $\left(\overset{\text{spin}}{②} \cdot \frac{d\vec{k}}{8\pi^3}\right)$ $\left(N = \sum_{\sigma,k} 1 = \frac{2\cdot V}{(2\pi)^3}\int_0^{k_F} d\vec{k} \Rightarrow \frac{dN}{V} = \frac{d\vec{k}}{4\pi^3}\right)$ ↳ za $T=0$

– brzina tih elektrona $V(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial E(\vec{k})}{\partial \vec{k}}$

& $\vec{j} = e\sum_{k,\sigma} V(\vec{k}) = 0$ ↑ za punu vrpcu
↳ $-|e|$ elektron
$+|e|$ → šupljine

$$\boxed{\vec{j} = e\int_{\text{cijela BZ}} \frac{d\vec{k}}{4\pi^3}\,\frac{1}{\hbar}\,\frac{\partial E}{\partial \vec{k}} = 0} \quad \text{za punu vrpcu}$$

– gustoća energije: (struja)

$$\vec{j}_\varepsilon = \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3}\cdot\frac{E(\vec{k})}{\hbar}\,\frac{\partial E}{\partial \vec{k}} = \frac{1}{2\hbar}\int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3}\,\frac{\partial}{\partial \vec{k}}\left(E(\vec{k})\right)^2$$

↳ ali tu je i teorem da integral po cijeloj BZ gradijenta periodičke parne funkcije mora iščezavati

$\left(\sum_k \vec{V}_k \overbrace{f_k}^{\text{za punu vrpcu}=1} = 0 \;,\; (\vec{k} \to -\vec{k}) \;,\; T \neq 0 \right)$
↳ funkcija popunjenja (ne FD funkcija)

Zato vodljivosti najviše doprinose samo polupopunjene vrpce

Broj stanja u vrpci = 2 · broj ćelija ⇒ sve vrpce moraju biti ili pune ili prazne ako se u p.ćeliji nalazi paran broj e. (Obrnuto ne vrijedi zbog mogućnosti prekrivanja energija vrpci što vodi u stanje u kojem je nekoliko vrpci polupopunjeno)

QM objašnjenje inertnosti punih vrpci: posljedica Paulijevog principa: ako je sve popunjeno i n konstanta gibanja ne može se smanjiti broj elektrona na nekom nivou osim ako nema praznih mjesta na drugom nivou u istoj vrpci.

→ kvaziklasična aprox. → prvi korak:

$$\overset{!!}{\cdot\cdot}\quad \langle w_j^n | V(\vec{r}) | w_i^m \rangle \simeq V(\vec{R}_i)\,\delta_{ij}\,\delta_{mn}$$

Tenzor efektivne recipročne mase elektrona za d-dim. vrpcu disperzije $E(\vec{k})$ definira se kao:

$$\frac{1}{m_{ij}} = \left(\frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k_i\,\partial k_j}\right)_{E=E_{dno}} \quad i,j \in \{1,\dots,d\}$$

$E_{dno} = E(\vec{k}=\vec{0})$ ...

Jednodžbe gibanja za $\vec{k}$:

(*) i (**) u kvazistatičnoj aproksimaciji

Za slučaj da smo primijenili vanjsko DC polje i ako to pišemo u aproksimaciji efektivne mase:

$m^* \vec{v}_k = \hbar \vec{k}$ → $\vec{v}_k$ je u ovoj aproksimaciji brzina centra mase

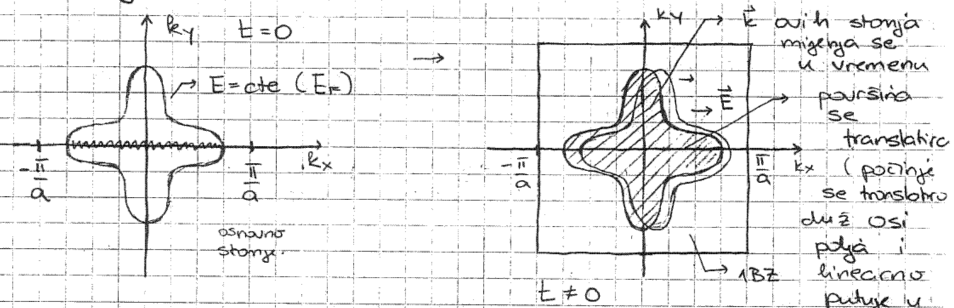
$\hbar \dot{\vec{k}} = e\vec{E}$ → linearno u $\vec{E}$

$\vec{k}(t) - \vec{k}(0) = \frac{e\vec{E}}{\hbar} t \Rightarrow |\vec{k}| \sim t$ (k raste linearno u vremenu)

↳ u vremenu t svaki elektron promijeni impuls za isti iznos.

↳ to je konzistentno s pretpostavkom da $\vec{E}$ ne utječe na pune vrpce (gustoća stanja u vrpci ostaje sačuvana)

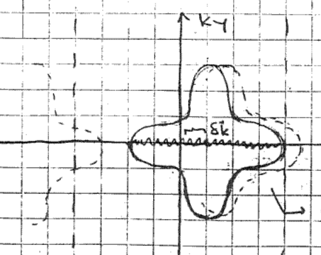
Izgled toga: $\vec{k}(t) = \vec{k}(0) + \frac{e\vec{E}}{\hbar} t$



Efekt vrpce - okupirana stanja udarit će u nekom trenutku u rub Brillouinove zone i početi ulaziti s druge strane (redukcija na 1 BZ, ili ulaz u 2BZ ako ne gledamo u redukciji na 1BZ) ⇒ $\vec{v}$ će oscilirati u vremenu zbog efekta vrpce

↳ amplituda oscilacija ↦ 0 kad je vrpca puna ili prazna (simetrija između pune i prazne vrpce) (nema kolektivnog gibanja)

↳ ni prazna ni puna vrpca ne vodi



BRZINA NAM PROLASKOM KROZ BZ OSCILIRA U VREMENU (ali to nema veze s otporom)

(pretpostavili smo homogeno polje koje se adijabatski uključi)

Ukupna brzina svih elektrona:

(*) $\vec{V} = \overset{\text{od spina}}{2} \left(\frac{Na}{2\pi}\right)^3 \int \vec{v}_k f_k(t)\, d\vec{k} \sim t$ — $f_k(t)$ ↗ kaže koko se u vremenu mijenjaju okupirana stanja

↳ u aprox. eff. mase može se shvatiti kao brzina CM → raste s t

↳ kubični kristal s jednim atomom po čvorištu

a - stopa kristalne rešetke

⇓ ∃ konstantna akceleracija u sistemu u vanjskom polju.

VAŽNO: prostor i dalje ostaje translaciono invarijantan: otpora nema

Kad bismo klasično gledali pojedinačan slobodni elektron (a to ne možemo) imali bismo:

$v(t) \sim t$ & $j \sim v$ } Zašto onda ovakvo stanje ne vodi struju?

Ali, u našem modelu:

! Struja koju „nosi" 1 elektron je $\sim \vec{v}_e$ ↦ Brzina nije $\sim \vec{k}$ (impuls vrpce, valni paket → u semiklasičnom modelu) već $\vec{v}_k = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_k}{\partial \vec{k}}\Big|_k$

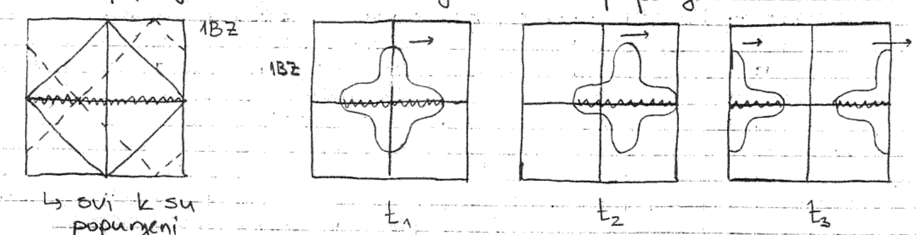
& $\vec{v}(\vec{k}(t)) = \vec{v}\left(\vec{k}(0) + \frac{e\vec{E}}{\hbar} t\right)$ (*)

↳ brzina 1. elektrona

$v(\vec{k})$ je periodička u recipročnoj rešetki ⇒ $\vec{v}(\vec{k}(t))$ je vremenski ograničena funkcija i kad je $\vec{E} \parallel$ s vektorom recipročne rešetke oscilatorna

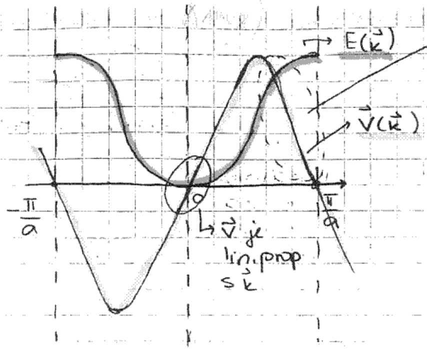
(*) → to više nije simetrično popunjenje osim za potpuno punu vrpcu gdje se pomakom ništa ne mijenja u popunjenju

1) potpuno popunjena: 2) djelomično popunjena



↳ svi k su popunjeni ∀ t

↳ prazna i puna vrpca ne doprinose transportu (struji)



→ važno: između svog maksimuma i ruba zone brzina pada s porastom $\vec{k}$ (akceleracija je suprotna vanjskoj sili). To je posljedica temeljenja semiklasične metode na periodičnosti $E(\vec{k})$: kod se elektron približi Braggovoj ravnini vanjsko polje ga gura prema nivoima u koje bi došao Braggovom refleksijom.

Kolektivna driftna brzina:

$$\vec{v} = \frac{V}{N_{el}} \frac{1}{4\pi^3} \int \vec{v}_{\vec{k}} \, f_{\vec{k}} \, d\vec{k}$$

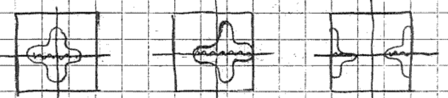
→ generalizacija brzine centra mase (za FD rasp. (slobodni elektroni) $\vec{v}$ je zaista brzina CM)

$$\vec{v}_{CM} = \frac{m_1^* v_{k_1} + \dots m_{N_{el}}^* v_{k_{N_{el}}}}{m_1^* + m_2^* + \dots m_{N_{el}}^*} = \frac{\cancel{m^*} \sum f_{\vec{k}} v_{\vec{k}}}{N_{el} \cdot \cancel{m^*}} = \frac{V}{(2\pi)^3} \cdot \frac{2}{N_{el}} \int f_{\vec{k}} v_{\vec{k}} \, d\vec{k}$$

↳ „Boltzmannova jednadžba (raspodjela el. u neravnotežnim uvjetima)

↳ funkcija popunjenja u vrpci (nije FD) jer bi za nju bilo 0.

Značenje funkcije $f_{\vec{k}}$:



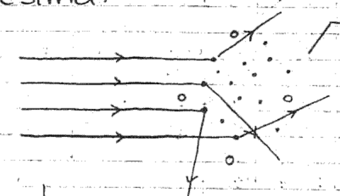
Poanta ove priče bila je da uključivanje homogene smetnje ne vodi na pojavu električnog otpora R.
Značí otpor je vezan na odstupanje od translacione invarijantnosti → raspršenja

Raspršenjem (na imperfekcijama) se energija usmjerenog gibanja se pretvara u energiju kaotičnog gibanja (Jouleova toplina)

Ovakav sistem ima idealnu vodljivost vrpce (bez gušenja (*) raste ∞ u t kod nema ruba vrpce)
(idealna vodljivost ≠ supravodljivost, jer nema efekata u magnetskom polju - tog sistem nebi pokazao Meissnerov efekt u mag. polju)
- ne možemo reći da raspršenje na čvorištima daje električnu vodljivost
- raspršenje na rešetci ne daje električni otpor; radi se o koherentnom raspršenju na svim čvorištima odjednom - to daje vrpce, a ne daje ograničenje na vodljivost (osim oscilacija što se ne može nazvati električnim otporom jer nema disipacije (entropije, generiranja Jouleove topline)).
- stvaranje vrpci može ukinuti transport, ali ne kao otpor → bez razvoja bilo kakve Joul. topline
↳ efektima koherencije ukida transport, ali bez ikakve disipacije
Idealna vodljivost bilo bi osciliranje (u IBZ) kod ne bi bilo otpora.

Električni otpor nastaje samo odstupanjem od translacione invarijancije (i to u kristalnoj rešetci - kaotičnim odstupanjem) ↳ slučajna, kaotična odstupanja

Tvrdnja: Električni otpor nastaje samo raspršenjem, stohastičkim procesima.



- nečistoće - slučajno razbacane (korelacijska funkcija nečistoća - nečistoća je δ-funkcija)
↳ termički pobuđeni fononi

↳ raspršuju se na sve strane, jer su nečistoće slučajno porazbacane
↳ pp. !! raspršenja e⁻ na neč su elastična (promjena tipa energije)

→ energija sistematskog gibanja (en. gibanja CM) pretvara se u en. kaotičnog gibanja, uređeni elektronski sustav postaje neuređen (kin. en. ⟼ unutrašnja energija)

Izvori raspršenja:

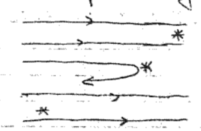
→ u aprox nezavisnih elektrona raspršenja proizlaze iz odstupanja od periodičnosti (uglavnom)

① Nečistoće i defekti u kristalu ⇒ točkasti - lokalizirani centar raspršenja
- linearni i plošni (čak i raspršenje od površine; važno za kristale čije su dimenzije komparabilne sa srednjim slobodnim putem)

② Intrinsične devijacije zbog termalnih vibracija - fonon - ovisi o temperaturi

③ Elektron - elektron raspršenje (na višim T nadmašuje ga ②, a na nižim ①)

Nečistoće: uvodimo lokalni potencijal (na stohastičnim mjestima) $V(\vec{R}) = -e\vec{E}\vec{R}$ ⇒ nečistoća je centar potencijala
Na nju nailazi elektronski plin s driftnom brzinom $\vec{v} = \sum_k \vec{v}_k f_{\vec{k}}$.
Jedan od elektrona doživljava raspršenje. Nakon dovoljno sudara, brzina $\vec{v}$, eksponencijalno trne,
⇒ nečistoće dovode do relaksacije driftne brzine.



↱ driftna brzina, zbog sudara se brzina gubi

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = -\frac{1}{\tau}\vec{v}$$

→ relaksacija; en. gibanja CM prelazi u unutrašnju en.

karakterizira stvaranje Jouleove topline što je def otpora ($1/\tau$ mjeri otpor)

- pp smo da je raspršenje elastično (promjena tipa energije, pojava nereda). Vidimo kako elastično raspršenje koje čuva energiju daje električni otpor (vezan uz relaksaciju brzine). Isti τ karakterizira i relaksaciju od v^2, odnosno kinetičke energije.

$\vec{v} = \vec{v}_0 e^{-\frac{t}{\tau}} +$ Langevinova jedn. za toplinu

Ukupna dif. jednadžba:

Jednadžba po elektronu ($\vec{v}$ – driftna brzina)
↳ brzina gibanja CM svih elektrona

$$(*) \quad m^* \frac{d\vec{v}}{dt} = -\frac{m^*}{\tau}\vec{v} + e\vec{E}$$

τ je prosječno vrijeme između 2 sudara s nečistoćom u kojem električno polje djeluje na elektron, a elektron se poslije sudara ponaša kao da nije imao driftnu brzinu.

Jednadžba ima **stacionarna rješenja** (stac. rj. kod je $\frac{d\vec{v}}{dt} = 0$)

$\Rightarrow \quad V = \frac{e\tau E}{m^*}$ stacionarna brzina elektrona proporcionalna je vanjskom el. polju

Definiramo gustoću struje: $j = \varrho_0 e V = \frac{\varrho_0 e^2}{m^*}\tau E = \sigma E$

$\sigma = \frac{\varrho_0 e^2}{m^*}\tau$ **električna vodljivost**,

$\vec{j} = \sigma \cdot \vec{E}$ → OHMOV ZAKON : u prisutnosti vanjskog polja sistemom teče struja
↳ tenzor (u kubičnim kristalima skalar)

$$\left.\begin{aligned} m^* \dot{V}_{\vec{k}_1}(t) &= e\vec{E} - \frac{1}{\tau}V_{\vec{k}_1}(t) \\ m^* \dot{V}_{\vec{k}_2}(t) &\;\; e\vec{E} - \frac{1}{\tau}V_{\vec{k}_2}(t) \\ &\vdots \end{aligned}\right\} N_{el} \;\Rightarrow\; \frac{1}{N_{el}} \Big/ \; m^*\Big(\sum_{\vec{k}} f_{\vec{k}}(t)\dot{V}_{\vec{k}}\Big) = N_{el}\, e\vec{E} - \frac{1}{\tau}\sum_{k} f_{\vec{k}} V_{\vec{k}}$$

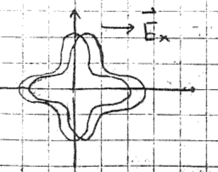
$$m^* \cdot \underbrace{\frac{\big(\sum_{\vec{k}} f_{\vec{k}}(t)\dot{V}_{\vec{k}}\big)}{N_{el}}}_{\dot{\vec{V}}} = e\vec{E} - \frac{1}{\tau}\underbrace{\frac{\sum_{k} f_{\vec{k}} V_{\vec{k}}}{N_{el}}}_{\vec{V}}$$

$$V_{\vec{k}}(t) = \frac{\hbar}{m^*}\vec{k}(t) = \frac{\hbar}{m^*}\vec{k}(0) + \frac{e\vec{E}}{m^*}t \qquad \Rightarrow (*) \quad \left[\, m^* \frac{d\vec{v}}{dt} = e\vec{E} - \frac{1}{\tau}\vec{V} \,\right]$$

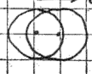
- identifikacija vodljivosti za DC struju
- prolazak električne struje kroz žicu generira Jouleovu toplinu (ishodište / uzroci efekta otpora u stohastičkom raspršenju – stohastički neuređena konfiguracija – nečistoće, fononi)

Istovremeno dolazi i do relaksacije kinetičke energije – ona se pretvorila u energiju kaotičnog kolektivnog gibanja.

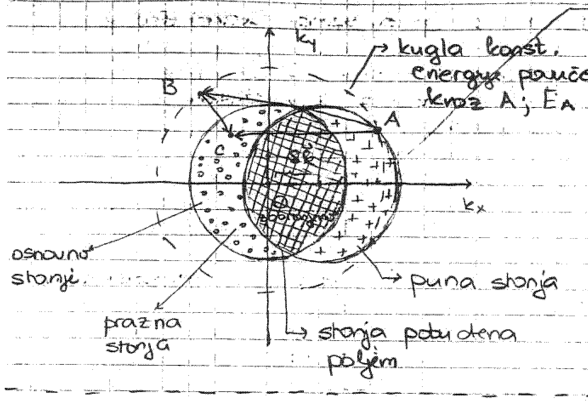
Skica:



- raspodjela se malo pomakne zbog polja
- zbog aprox. effektivne mase to su kugle: $\vec{E}_x$



→ pomak Fermijeve plohe



Zbog polja se Fermijeva kugla pomakne za δk. Kad isključimo polje elektroni sudarnim procesima prelaze u osnovno stanje (kugla u sredini), ali zbog Pauli principa samo oni blizu Fermi površine (+ +) prelaze, a ostali miruju. Mogući prijelazi:
1) neelastični proces: elektron iz stanja A prijeđe u C (na kugli u osn. stanju; emisijom FONONA)

2.) elastično raspršenje na defektu ili nečistoći elektron se iz A rasprši u bilo koje stanje B na kugli konstantne energije E_A i tu je tokom redistribucijom +-ova totalni impuls = 0 (zbog simetrije E_A, ali samo emisijom fonona može prijeći u osnovno stanje (B → C)).

Dakle: Elektron je u A, elastično se rasprši i dođe u B. Elastično raspršenje redistribuira zauzeta stanja (+) i time se ukupni impuls smanjuje (zbog simetrije ploha konačnih stanja E_A), ali za povratak u osnovno stanje (iz B u C) potrebna je emisija fonona.

Napomena: driftna brzina je svaka srednja brzina čestica, bez obzira na uzrok (npr. $\vec{E}$, ∇n (n-koncentracija), itd.)

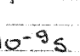
Elastična raspršenja su dovela do toga da su elektroni u svom sustavu podigli T, ali je očito da će se podignuti i temperatura rešetke ⇒ Mora ∃ mehanizam prijenosa energije s elektronskog sustava na rešetku (odljev energije e^- sustava prema rešetci → e^- – fonon vezanje)

! **Za nastanak električnog otpora nije potrebno neelastično raspršenje!**

Primjer: Vremena relaksacije Cu ($1e^-$/atomu u valentnoj vrpci)

Cu (4 K) vodljivost velika blizu idealne $\tau_R \approx 10^{-9}$ s → τ koji dolazi samo od nečistoća
↳ kod nema fonona

$l = v_F \tau \approx 1$ cm srednji slobodni put,
↳ bitni samo oni na fermi plohi (nivou)



(točnije $\tau_R = 2 \cdot 10^{-9}$ s $\quad l = 0.3$ cm)
Cu (300 K); $\tau_R = 10^{-14}$ s $\quad l = 3 \cdot 10^{-6}$ cm
↳ počinju igrati ulogu i (dimenzije) granice uzorka

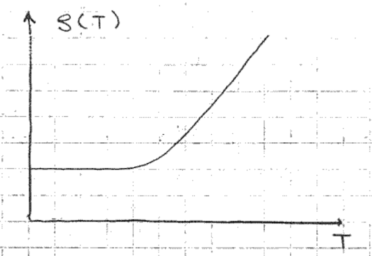
Ako imamo dva izvora raspršenja npr. fonon i nečistoće
⇒ frekvencija raspršenja: $\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{ph}}$ Osigćamo da je
↳ dok su te frekvencije male tako
→ Matthiesenovo pravilo (⇒ otpor je aditivan)
otpor je suma otpora ←

$\frac{1}{\tau_{ph}} \sim \underbrace{A_{e-p}}_{\text{elektron-fonon vezanje}} \cdot \overbrace{n_{ph}(T)}^{\text{broj fonona na temperaturi } T}$

$n_{ph}(T) \sim T$
(Bose-Einst. rasp.; zakon ekviparticije)

$\rho = \rho_R + AT$
↳ rezidualni otpor

Tipično ponašanje električnog otpora (ovisnost o temperaturi u metalima)



(∃ naravno i odstupanja)

; elektr. se uključuju u seriju, ne u paralelu.

(Reyndols i Stiwell)
↓
Mjerenje:
=> mjerenje otpornosti homogenih filmova Cu i Ag u funkciji debljine filma → 2 komponente:
- sudari u unutrašnjosti
- sudari na površini

=> sudari ovise o debljini uzorka ↗ debeli: unutrašnjost ↘ tanki: površina (to su tzv. balistički elektroni)

(to je tzv. teorija kombiniranog raspršenja: Fucks)

(Moguće je napraviti ℓ i do 10 cm. Tad uzmemo $\ell < 10$ cm i nemamo nečistoća. To je na jako niskim T)

Matthiessenovo pravilo

pp. ∃ 2 centra raspršenja koja se mogu razlikovati (npr. nečistoće i fononi)

OTPOR (tj. otpornost): $\rho \sim \frac{1}{\tau}$ (jer $\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{n_0 e^2}{m}\tau$)

- ako prisutnost jednog ne utječe na drugi:

pp.
- male gustoće
- niske temp.

$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2}$ tj. $\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{ph}}$

↑ ukupna ↓ rasp. na nečistoćama ↘ raspr. na fononima

=> $\boxed{\rho = \rho^{(1)} + \rho^{(2)}}$ ← ako τ ne ovisi o k

↳ otpornost je suma parcijalnih otpornosti

↖ vrijedi dok su te frekvencije male.

Kada je to korisno?

Ako možemo odvojiti procese, npr.:

1) a) elastično raspršenje na nečistoći (ne ovisi o T)
3) b) elektron-elektron int. $\sim T^2$
2) c) elektron-fonon $\tau^{-1} \sim n_{ph} \sim T$

Tada Matt. pravilo predviđa: $\rho = A + BT^2$, A i $B \neq f(T)$ ako su a) i b) dominantni mehanizmi, odnosno $\rho = A + BT$ ako su a) i c) dominantni mehanizmi.

Ako τ ovisi o k: $\sigma \sim \bar{\tau}$ & $\rho \sim \overline{\frac{1}{\tau}}$, a dobivamo:

Mehanizmi raspršenja nisu više striktno odvojeni, ne vrijedi više Matt. pravilo.

$\bar{\rho} = \bar{\rho}_1 + \bar{\rho}_2 \Rightarrow \overline{\frac{1}{\tau}} = \overline{\frac{1}{\tau_1}} + \overline{\frac{1}{\tau_2}}$, ali paziti $\overline{\frac{1}{\tau}} \neq \frac{1}{\bar{\tau}}$

Valjanost zakona uglavnom za rijetke gustoće i niske T.

Gotovo je nemoguće odvojiti mehanizme:

npr. učestalost sudara elektrona ovisi jako o konfiguraciji drugih elektrona, a ova je opet jako osjetljiva na prisutnost centara raspršenja (i nečistoća i fonona pa i elektrona)
(osim ako se slučajno funkcije raspodjela ne podudaraju u oba raspršenja)

No ipak vrijedi nejednakost $\rho \geq \rho^{(1)} + \rho^{(2)}$ → u realnim situacijama

Elektron - Fonon vezanje

$m\omega^2\langle u_k^2\rangle = \hbar\omega(\overline{n_k} + \cancel{1/2})$ → $\frac{k_B T}{\hbar\omega}$

ukupna en. $\frac{1}{2}m\omega^2\langle u_k^2\rangle$ → kin; $\frac{1}{2}m\omega^2\langle u_k^2\rangle$ pot.

$E_{ph} \sim \langle u_k^2\rangle \sim T$

↳ u klasičnog granici (za $T > \vartheta_{DEBYE}$)

↳ mjera nereda : srednje kvadratno odstupanje od položaja ravnoteže

- raspršenje na termalnim vibracijama rešetke: elektron vidi fluktuirajući potencijal tipa:

$$\delta V = \frac{2}{3}E_F \cdot \mathcal{U} \qquad \mathcal{U}^2 = NkT \cdot \beta$$

(β → kompresibilnost)

→ u kvantnoj granici : $\frac{1}{E_{ph}} \to 0$ elektroni ne vide nulto gibanje!

jer $n_{ph}(T\to 0) \sim e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \to 0$

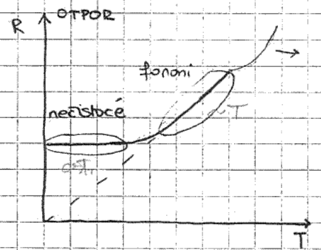
Očekivani broj bozona u i-tom stanju:

Bose-Einstein

$$n_i = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i-\mu)} - 1} \qquad \beta = \frac{1}{k_B T} \qquad x = \frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T} \qquad \varepsilon_i = \hbar\omega_i$$

za $x \ll$ ($T\gg$) $\quad n_i = \frac{1}{e^x - 1} = \frac{1}{\cancel{1} + x + \ldots - \cancel{1}} \cong x^{-1} \sim T$

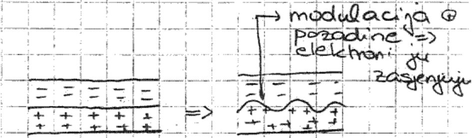
za $x \gg$ ($T\ll$) $\quad n_i = \frac{1}{e^x - \cancel{1}} \cong \frac{1}{e^x} = e^{-x} \sim e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}$



→ elektroni $\sim T^2$

- drugi mogući doprinosi: spinski valovi

Kako se vežu?



1) „Jellium model" (okvirna skica)

- ako ubacimo vanjski naboj dolazi do odstupanja od homogene raspodjele
- fonon = deformacija ⊕ naboja
- uvođenje fonona: negdje smo stisli ⊕ pozadinu, negdje razmakli i sve to opisali fiktivnom vanjskom gustoćom:

$$\rho_q^{ext} = \rho_0 \frac{\delta V}{V} = \rho_0(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) = \rho_0 \cdot \mathrm{div}\,\vec{u}$$

lokalno na jelliumu; relativna promjena volumena; tenzor deformacije; apsolutni pomak

179

$|\vec{u}| \sim e^{i\vec{q}\vec{r}}$ (periodička deformacija) $\qquad \mathrm{div}\,\vec{u} \sim i\vec{q}\,\vec{u}$

$$V_q^{ext} = \frac{4\pi e^2}{q^2}\rho_q^{ext} = \frac{4\pi e^2}{q^2}\rho_0 \cdot \underbrace{i\vec{q}\cdot\vec{u}_q}_{q\cdot u_q^L} = i\,\underbrace{\frac{4\pi e^2}{q}}\,u_q^L$$

↳ Coulombovska pot. energija na probni naboj

[time opisujemo potencijal stisnutih ⊕ iona tj. fonon]

u_q^L: longitudinalna komponenta pomaka (projekcija pomaka na $\vec{q}$)

dipolni potencijal (u q-prostoru $\sim \frac{1}{q}$)

- Transverzalna komponenta pomaka ne daje potencijal ($\rho^{ext} \Rightarrow V^{ext}$)
- samo volumna promjena $\frac{\delta V}{V}$ proizvodi potencijal!
- Potencijal nakupine ⊕ iona zasjenje elektroni:

$$V_q^{eff} = \frac{V_q^{ext}}{\varepsilon_q(\omega=0)} \sim \vec{q}\,\vec{u}_q$$

V_q^{ext} ← pot. koji nastaje zbog fonona

potencijal vezanja koji vidi elektron

ε_q ↳ $1 + \frac{k_{TF}^2}{q^2}$

↑ pot na kojem se zasjenjuju elektroni

↳ gledamo u statičkoj granici jer su elektronski odzivi puno brži od sporije (ionske gibanje)

$$V_q^{eff} = \frac{4\pi e^2 \rho_0}{\left(1 + \frac{k_{TF}^2}{q^2}\right) q^2}\, i\,\vec{q}\,\vec{u} = \frac{4\pi e^2\rho_0}{q^2 + k_{TF}^2}\, i\,\vec{q}\,\vec{u}$$

$\Rightarrow V_q^{eff} \sim \vec{q}\cdot\vec{u} \quad , |\vec{q}| \ll$

↳ Elektron - fonon vezanje:

- vežu se samo longitudinalni modovi jer oni vrše sabijanje ⊕ pozadine (iona)
- ovo je efektivni potencijal koji vidi elektron (tj. njegova pot. en.) (ponaša se kratkodosežno - vidjet ćemo da ćemo to dobiti i u granici čvrste veze za kratkodosežne sile)

$v_F \gg v_{ph}$ fononske frekvencije (akustičke)

(elektroni se gibaju kroz kristalnu rešetku kao da je ona u neredu kojeg čine fononi)

Dodatok: Izvod relacije Kittel: Quantum Theory of Solids. str. 107.

$$\left[\langle \rho_{\vec q}(\omega)\,\rho_{-\vec q}(\omega)\rangle = -\frac{q^2}{4\pi e^2}\,\mathrm{Im}\,\frac{1}{\varepsilon_{\vec q}(\omega)}\right]$$

Analiza dielektričnog odgovora [P. Nozières & D. Pines]

[Kittel 2, Quantum Theory of Solids, str. 107]

Račun dielektrične konstante metodom samokonzistentnog polja je baziran na modelu nezovisnih čestica i samo je aproksimativan.
Sada ćemo naći generalniji **izraz za dielektričnu konstantu pomoću matričnih elemenata između EGZAKTNIH SVOJSTVENIH STANJA mnogočestičnog sistema.**
Zamislimo da u sistem uvodimo testnu raspodjelu naboja valnog vektora q i frekvencije ω.
Gustoću testnog naboja pišemo u obliku:

smetnja (*) $$e r_q\left[e^{-i(\omega t+\vec q\cdot\vec x)} + c.c.\right]$$ gdje je r_q realan

U odsutnosti testnog naboja očekivana vrijednost $\langle\rho_{\vec q}\rangle$ operatora fluktuacije gustoće $\rho_{\vec q}$ ($\rho_{\vec q} = \sum_k c^+_{k-q} c_k$) bit će nula.
U prisutnosti vanjskog naboja $\langle\rho_{\pm q}\rangle \neq 0$

$$\mathrm{div}\,\vec D = 4\pi\, e r_q\, e^{-i(\omega t+\vec q\cdot\vec x)}$$ (gledamo samo za 1. dio gustoće)

$$\mathrm{div}\,\vec E = 4\pi\left(e r_q\, e^{-i(\omega t+\vec q\vec x)} + \langle\rho_q\rangle\right)$$

$$\Rightarrow\quad -i\vec q\,\vec D_q = -i\,\varepsilon(\omega,\vec q)\,\vec q\,\vec E_q = 4\pi r_q e^{-i\omega t}$$

$$-i\vec q\,\vec E_q = 4\pi e\left(r_q e^{-i\omega t} + \langle\rho_{\vec q}\rangle\right)$$

$$\Rightarrow\quad \frac{1}{\varepsilon(\omega,q)} = 1 + \frac{\langle\rho_q\rangle}{r_q e^{-i\omega t}}$$

Sada računamo $\langle\rho_q\rangle$, odgovor sistema na testni naboj: $H = H_0 + H'$

$$H_0 = \sum_i \frac{1}{2m}p_i^2 + \sum_{q\neq 0}{}' \frac{2\pi e^2}{q^2}\left(\rho_q^+\rho_q - \rho_0\right)$$

H' je coulombova interakcija između sistema i testnog naboja

interakcija testnog naboja sa pozadinom i sa rasijanom gustoćom elektrona ρ_0 (el. $-\rho_0+\rho(\vec x)$) se poništi pa ostane samo interakcija s $\rho(\vec x)$

$$H' = e\int d\vec x\, V^{ext}(\vec x)\,\rho(\vec x)$$

$$H'_{\vec k} = e\,V_{\vec k}^{ext}(\vec x)\,\rho_{\vec k}(\vec x) = \frac{4\pi e}{k^2}\,\rho_{\vec k}^{ext}(\vec x)\,\rho_{\vec k}(\vec x)$$

$$V^{ext}(\vec x) = \sum_k{}' V_k^{ext} e^{i\vec k\vec x}$$

$$V^{ext}(\vec x) = \int d\vec x'\,\frac{e^{-i(\omega t+\vec q\vec x')}}{|\vec x-\vec x'|}\,e\cdot r_q \Rightarrow V_{\vec k} = \frac{4\pi e}{k^2}\rho_{\vec k}^{ext}$$

$$\rho_{\vec k}^{ext} = \frac{1}{(2\pi)^3}\int d\vec x\, e^{-i\vec k\vec x}\, e^{-i(\vec q\vec x+\omega t)}\, e\, r_q \longrightarrow (2\pi)^3\delta(\vec k+\vec q)$$

$$= \frac{e r_q}{(2\pi)^3}\, e^{-i\omega t}\int d\vec x\, e^{-i(\vec k+\vec q)\vec x} = e r_q e^{-i\omega t}\,\delta(\vec k+\vec q)$$

18

$$H'_{\vec k} = \frac{4\pi e^2}{k^2}\,\rho_{\vec k}\, r_q\, e\, e^{-i\omega t}\,\delta(\vec k+\vec q)$$

$$H' = \sum_k H'_{\vec k} e^{i\vec k\vec x} = \frac{4\pi e^2}{k^2}\,\rho_{-\vec q}\, r_q\, e^{-i\omega t} e^{-i\vec q\vec x} + c.c.$$

$$H_{-\vec q} = \frac{4\pi e^2}{k^2}\,\rho_{-\vec q}\, r_q\, e^{-i\omega t+st} \qquad \rho_{-\vec q}^+ = \rho_{\vec q} \qquad s\ll,\ s>0$$

$$H_{\vec q} = \frac{4\pi e^2}{k^2}\,\rho_{\vec q}\, r_q\, e^{i\omega t+st}$$ dodamo adijabatski faktor, s malen i pozitivan

PP. testni naboj dovoljno malen da je odgovor sistema linearan
PP da je sistem počeo ~~(u t = -∞)~~ u osnovnom stanju ϕ_0; u prisutnosti testnog naboja $\phi_0 \mapsto \phi_0(r_q)$

Vremenski ovisan račun smetnje u 1. redu u Schrödingerovoj slici daje:

$$\phi_0(r_q) = \phi_0 - \sum_n{}' \frac{4\pi e^2}{q^2}\, r_q\left(\frac{\langle n|\rho_{-q}|0\rangle e^{-i\omega t+st}}{-\omega+\omega_{n0}-is} + \frac{\langle n|\rho_q|0\rangle e^{i\omega t+st}}{\omega+\omega_{n0}-is}\right)$$

Ako uzmemo samo članove prvog reda u $r_q e^{-i\omega t+st}$

$$\langle\phi_0(r_q)|\rho_{\vec q}|\phi_0(r_q)\rangle = -\frac{4\pi e^2}{q^2}\, r_q e^{-i\omega t+st}\cdot\sum_n |\langle n|\rho_q|0\rangle|^2\left(\frac{1}{\omega+\omega_{n0}+is} + \frac{1}{-\omega+\omega_{n0}-is}\right)$$ $\varepsilon_n-\varepsilon_0=\omega_{n0}$

$$|\langle n|\rho_q|0\rangle|^2 = |\langle n|\rho_{-q}|0\rangle|^2$$ (simetrijsko svojstvo)

Imali smo: $$\frac{1}{\varepsilon(\omega,q)} = 1+\frac{\langle\rho_q\rangle}{r_q e^{-i\omega t}}$$ egzaktni rezultat

$$\Rightarrow\quad \frac{1}{\varepsilon(\omega,q)} = 1 - \frac{4\pi e^2}{q^2}\sum_n |\langle n|\rho_q|0\rangle|^2\left\{\frac{1}{\omega+\omega_{n0}+is} + \frac{1}{-\omega+\omega_{n0}-is}\right\}$$

Svojstvene frekvencije sistema dane su kao korijeni jednadžbe $\varepsilon(\omega,q)=0$, budući je za te frekvencije odgovor $(1/\varepsilon)$ singularan
Koristeći relaciju

$$\lim_{s\to+0}\frac{1}{x\pm is} = \mathcal{P}\frac{1}{x} \mp i\pi\delta(x)$$

za imaginarni dio dobivamo:

$$\mathrm{Im}\left(\frac{1}{\varepsilon(\omega,q)}\right) = \frac{4\pi^2 e^2}{q^2}\sum_n |\langle n|\rho_q|0\rangle|^2\left[\delta(\omega+\omega_{n0}) - \delta(\omega-\omega_{n0})\right]$$

Integriranjem preko svih pozitivnih frekvencija ω:

$$\int_0^\infty d\omega\,\mathrm{Im}\left(\frac{1}{\varepsilon(\omega,q)}\right) = -\frac{4\pi^2 e^2}{q^2}\sum_n \underbrace{|\langle n|\rho_q|0\rangle|^2}_{\langle 0|\rho_q^+|n\rangle\langle n|\rho_q|0\rangle} = -\frac{4\pi^2 e^2}{q^2}\langle 0|\rho_q^+\rho_q|0\rangle \qquad \sum|n\rangle\langle n| = 1$$

! napomena: stanja koja se koriste kao baza u izvodu su stvarna svojstvena stanja sistema koja uključuju i unutrašnje interakcije.

Očekivana vrijednost energije Coulombove interakcije u osnovnom stanju je:

$|0\rangle$ nesmetano osnovno stanje

$$E_{int} = \langle 0 | \sum_q{}' \frac{2\pi e^2}{q^2} (\rho_q^+ \rho_q - n) | 0 \rangle$$

što možemo napisati kao: $\qquad n = \rho_0$

$$E_{int} = -\sum_q{}' \left\{ \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty d\omega \, \mathrm{Im}\left(\frac{1}{\varepsilon(\omega, q)}\right) + \frac{2\pi n e^2}{q^2} \right\}$$

↳ ovaj izraz formalno daje kulonovu energiju egzaktnog osnovnog stanja pomoću imaginarnog dijela dielektričnog odgovora

Totalna energija egzaktnog osnovnog stanja:

Teorem: Neka je dan hamiltonijan: $H = H_0 + g H_{int}$; g = konstanta vezanja
H_0 = kinetička energija
i neka je:
$$E_{int}(g) = \langle \phi_0(g) | g H_{int} | \phi_0(g) \rangle$$
Onda je egzaktna vrijednost totalne energije osnovnog stanja
$$E_0(g) = \langle \phi_0(g) | H_0 + g H_{int} | \phi_0(g) \rangle$$
dana sa:
$$E_0(g) = E_0(0) + \int_0^g g^{-1} E_{int}(g)\, dg$$

Dokaz: $$\frac{dE_0}{dg} = g^{-1} E_{int}(g) + E_0(g) \underbrace{\frac{d}{dg} \overbrace{\langle \phi_0(g) | \phi_0(g) \rangle}^{=1}}_{=0}$$

$E_0(g)$ je egzaktna sv. vr. $\qquad$ (jer je normalizacija neovisna o g)
$\phi_0(g)$ je egzaktna sv. funkcija

=> Imamo specijalni slučaj Feynmanovog teorema:
$$\frac{dE_0}{dg} = g^{-1} E_{int}(g) \quad \Rightarrow \quad E_0(g) = E_0(0) + \int_0^g g^{-1} E_{int}(g)\, dg$$

Za elektronski plin energija osnovnog stanja po jedinici volumena bez Coulombove interakcije je:
$$E_0(0) = \frac{3}{5} n \varepsilon_F \qquad n = \frac{N}{V}$$ → br. e- po jedinici volumena.

$$E_0(0) = \langle \phi(0) | H_0 | \phi_0(0) \rangle$$

nezavisni e- (neinteragirajući)
$$|\phi_0(0)\rangle = |\vec{k}_1\rangle \ldots |\vec{k}_N\rangle$$ => produktna valna funkcija
$$\langle \vec{r} | \vec{k}_n \rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}_n \vec{r} + \omega_n t)}$$

$$E_0(0) = -\frac{\hbar^2}{2m} \langle \vec{k}_N | \ldots \langle \vec{k}_1 | \sum \nabla_i^2 | \vec{k}_1 \rangle \ldots | \vec{k}_N \rangle \qquad H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2$$
$$= \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N k_i^2 = \frac{\hbar^2}{\cancel{2}m} \frac{1}{\cancel{V}} \cancel{2} \frac{\cancel{V}}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^{k_F} dk\, k^2 \cdot k^2 = \frac{\hbar^2}{2m\pi^2} \frac{k_F^5}{5}$$

stanja su popunjena do k_F (ε_F), u svakom stanju 2 e- (od spina)

$$N = \sum_{k,\sigma} 1 = \frac{V}{(2\pi)^3} 2 \cdot 4\pi \int_0^{k_F} k^2 dk = \frac{V}{\pi^2} \frac{k_F^3}{3} \quad \Rightarrow n = \frac{N}{V} = \frac{k_F^3}{\pi^2 \cdot 3}$$

$$\Rightarrow E_0(0) = \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} k_F^2}_{\varepsilon_F} \frac{1}{5} \cdot 3n = \frac{3}{5} n \varepsilon_F$$

Konstanta vezanja je $g = e^2$ pa iz prethodno navedenih relacija možemo naći totalnu energiju u prisutnosti kulonove interakcije.

Imali smo izraz za $\mathrm{Im}\left(\frac{1}{\varepsilon(\vec{q}, \omega)}\right)$:

$$\mathrm{Im}\left(\frac{1}{\varepsilon(\vec{q}, \omega)}\right) = \frac{4\pi^2 e^2}{q^2} \sum_n \underbrace{|\langle n | \rho_q | 0 \rangle|^2}_{= |\langle n | \rho_q^+ | 0 \rangle|^2 = |\langle n | \rho_{-q} | 0 \rangle|^2} \overbrace{[\delta(\omega + \omega_{n0}) - \delta(\omega - \omega_{n0})]}^{\frac{1}{2\pi} \int dt \{ e^{i(\omega + \omega_{n0})t} + e^{-i(\omega - \omega_{n0})t}}$$

Ako δ-funkcije prikažemo u integralnoj reprezentaciji:

$$= \frac{4\pi^2 e^2}{q^2} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \sum_n \langle 0 | \rho_q | n \rangle \langle n | \rho_q^+ | 0 \rangle e^{i\omega_{n0} t} \{ e^{i\omega t} - e^{-i\omega t} \}$$
$e^{-iH_0 t} e^{iH_0 t}$, $e^{-iH_0 t} e^{iH_0 t}$

$$\rho_q(t) = e^{iH_0 t} \rho_q e^{-iH_0 t} \qquad e^{iH_0 t} |n\rangle = e^{i\varepsilon_n t}$$

$$= \frac{4\pi^2 e^2}{q^2} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \sum_n \langle 0 | \rho_q(0) | n \rangle \langle n | \rho_q^+(t) | 0 \rangle \cancel{e^{-i\omega_{n0} t}} \cancel{e^{i\omega_{n0} t}} \{ e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}$$

$$\sum_n |n\rangle\langle n| = 1$$

$$= \frac{4\pi^2 e^2}{q^2} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle 0 | \rho_q(0) \rho_q^+(t) | 0 \rangle (e^{i\omega t} - e^{-i\omega t})$$

$$= \frac{4\pi^2 e^2}{q^2} \sum_{ij} \frac{1}{2\pi} \int dt\, (e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}) \langle e^{-i\vec{q}\vec{x}_i(0)} e^{i\vec{q}\vec{x}_j(t)} \rangle (e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}$$

$$S(\omega, \vec{q}) = \sum_{ij} \frac{1}{2\pi} \int dt\, e^{-i\omega t} \langle e^{-i\vec{q}\vec{x}_i(0)} e^{i\vec{q}\vec{x}_j(t)} \rangle$$

$$S(\omega, \vec{q}) = \frac{1}{2\pi} \int dt\, e^{-i\omega t} \langle \rho_q(t) \rho_q^+(0) \rangle = \sum_n |\langle n | \rho_q^+ | 0 \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_{n0})$$

$$\Rightarrow \mathrm{Im}\left(\frac{1}{\varepsilon(q, \omega)}\right) = \frac{4\pi^2 e^2}{q^2} [S(-\omega, \vec{q}) - S(\omega, \vec{q})] \qquad S(\omega, \vec{q}) = S(\omega, -\vec{q})$$
$$= \frac{4\pi^2 e^2}{q^2} S(\omega, \vec{q}) (e^{-\beta\omega} - 1)$$

$$T = 0 \quad \Rightarrow \mathrm{Im}\left(\frac{1}{\varepsilon(q, \omega)}\right) = \begin{cases} -\frac{4\pi^2 e^2}{q^2} S(\omega, \vec{q}) & \omega > 0 \\ 0 & \omega < 0 \end{cases}$$

$$S(\vec{q}, \omega) = \langle \rho_{\vec{q}}(\omega) \rho_{-\vec{q}}(\omega) \rangle$$

$$\langle H_{int} \rangle = \frac{1}{2} \sum_{q \neq 0} \frac{4\pi e^2}{q^2} (\langle \rho_q \rho_q^+ \rangle - \rho_0)$$

=

Drudeova teorija metala — Ashcroft / Mermin str. 21.

• DC ELEKTRIČNA VODLJIVOST METALA

Ohmov zakon $V = I \cdot R$ $R = \varsigma \frac{L}{A}$

$\vec{E} = \varsigma \cdot \vec{j}$ (generalno $\vec{E}$ i $\vec{j}$ ne moraju biti paralelni. Onda se definira tenzor vodljivosti $E_i = \varsigma_{ij}\, j_j$)

n elektrona po jedinici volumena i svi se gibaju brzinom $\vec{v}$ ⟹ porast gustoće struje $\parallel \vec{v}$

$\vec{j} = ne\vec{v}$ (*) $e = -|e|$

U bilo kojoj točki metala elektroni se gibaju u različitim smjerovima sa različitim termalnim energijama. Netto struja (*) bit će dana srednjom elektronskom brzinom. U odsutnosti električnog polja gibanje elektrona u bilo kojem smjeru je jednako vjerojatno, pa je prosjek brzine nula (kao što je i za očekivati u odsutnosti polja nema gustoće struje). U prisutnosti polja postoji neka srednja brzina u smjeru suprotnom polju (naboj elektrona je negativan) koja se može izračunati na sljedeći način:

Razmotrimo neki elektron u vremenu $t = 0$. Neka je vrijeme t vrijeme koje je prošlo od njegovog zadnjeg sudara. Njegova brzina u vremenu nula bit će brzina $\vec{v}_0$ koju je imao odmah nakon sudara plus dodatna brzina $e\vec{E}t/m$ koju je dodatno zaradio. Pošto pretpostavljamo da elektron iz svakog sudara izlazi u proizvoljnom (nasumičnom) smjeru nema doprinosa od $\vec{v}_0$ srednjoj elektronskoj brzini koja stoga mora biti dana u potpunosti sa srednjom vrijednošću od $-e\vec{E}t/m$. Ali, srednja vrijednost od t je relaksacijsko vrijeme τ. Stoga

$$\bar{\vec{v}} = \frac{e\vec{E}t}{m} \qquad \vec{j} = \left(\frac{ne^2\tau}{m}\right)\vec{E} \qquad \sigma = \frac{1}{\varsigma}$$

$$\boxed{\vec{j} = \sigma \cdot \vec{E} \qquad \sigma = \frac{ne^2\tau}{m}}$$

• TERMALNA VODLJIVOST METALA

Najimpresivniji uspjeh Drudeovog modela je objašnjenje empiričkog Wiedermann–Franzovog zakona (1853). Drudeov model pretpostavlja da termalnu struju u metalu nose vodljivi elektroni. Pretpostavka se bazira na empiričkom opažanju da metali puno bolje vode toplinu od izolatora. Toga je termalna vodljivost ionima (ioni mogu vibrirati oko ravnotežnog položaja što vodi na transmisiju termalne energije u obliku elastičnog vala koji se propagira kroz mrežu iona) koja je prisutna i u metalima i u izolatorima puno manje važna od termalne vodljivosti vodljivim elektronima.

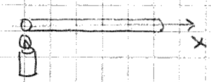
— termalna energija teče u smjeru suprotnom od ∇T

Ako dovodimo toplinu na topliji kraj istom brzinom kojom ona odlazi možemo uspostaviti stacionarno stanje u kojem su prisutni i temperaturni gradijent i uniformni tok termalne energije. Definiramo gustoću termalne struje $\vec{w}$ kao vektor paralelan smjeru toka topline:

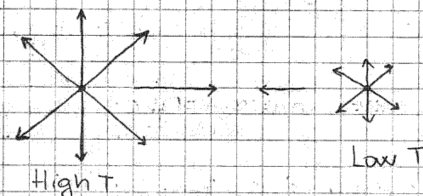
$$\vec{w} = -K\nabla T \qquad \text{(Fourierov zakon)}$$

K ≡ termalna vodljivost, $K > 0$ jer termalna struja teče u smjeru suprotnom temperaturnom gradijentu

$$w = -K\frac{dT}{dx}$$



- nakon svakog sudara elektron izlazi van s brzinom prikladnom lokalnoj temperaturi; što je toplije mjesto sudara to izlazni elektron ima veću energiju. Zbog toga, iako srednja brzina elektrona u točki može iščeznuti (za razliku od slučaja kod teče električna struja) elektroni koji stižu u točku sa strane više temperature će imati višu energiju od onih koji stižu u točku sa strane niže temperature što vodi do netto toka termalne energije prema strani niže temperature.



Promatramo pojednostavljeni „1D" model u kojem se elektroni mogu gibati samo duž x-osi, tako da u točku x pola elektrona dolazi sa strane više temperature, a pola elektrona sa strane niže temperature.

Ako je $\mathcal{E}(T)$ termalna energija po elektronu u metalu u ravnoteži na temperaturi T, onda će elektron koji je pretrpio zadnji sudar u x' u prosjeku imati termalnu energiju $\mathcal{E}(T[x'])$. Elektroni koji stižu u x sa strane više temperature će u prosjeku imati svoj zadnji sudar u $x - v\tau$ i stoga nose termalnu energiju po elektronu $\mathcal{E}(T[x - v\tau])$. Njihov doprinos gustoći termalne struje u x će biti:

$$\underbrace{\frac{n}{2}}_{\text{broj tokih e}^- \text{ po jedinici volumena}} \overset{\text{njihova brzina}}{v}\; \underbrace{\mathcal{E}(T[x - v\tau])}_{\text{njihova energija}}$$

S druge strane elektroni koji stižu u x sa strane niže temperature će doprinositi sa:

$$\frac{n}{2}(-v)\,\mathcal{E}(T[x + v\tau])$$

budući da putuju u smjeru negativne x-osi.

$$\Rightarrow \quad w = \frac{1}{2} nv\left[\mathcal{E}(T[x - v\tau]) - \mathcal{E}(T[x + v\tau])\right]$$

Iz pp. da je varijacija temperature duž srednjeg slobodnog puta ($l = v\tau$) jako mala možemo prethodni izraz razviti oko x:

$$\mathcal{E}(T[x - v\tau]) = \mathcal{E}\left(T(x) - v\tau \frac{\partial T}{\partial x} + \dots\right)$$
$$\cong \mathcal{E}[T(x)] - \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} v\tau \frac{\partial T}{\partial x}$$

$$\mathcal{E}(T[x + v\tau]) \cong \mathcal{E}(T(x)) + \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} v\tau \frac{\partial T}{\partial x}$$

$$\Rightarrow \left[w = n v^2 \tau \frac{d\mathcal{E}}{dT}\left(-\frac{dT}{dx}\right)\right]$$

3D slučaj: U ravnoteži je raspodjela temperatura izotropna. Korekcije zbog temperaturnog gradijenta su izuzetno male.

$\Rightarrow \langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} v^2$

↳ zamjena v sa x-komponentom elektronske brzine $\vec{v}$

$$n \frac{d\mathcal{E}}{dT} = \frac{N}{V}\frac{d\mathcal{E}}{dT} = \frac{1}{V}\left(\frac{dE}{dT}\right) = c_v$$

$$\Rightarrow \vec{w} = \frac{1}{3} v^2 \tau c_v (-\nabla T) \qquad \Rightarrow \left[K = \frac{1}{3} v^2 \tau c_v = \frac{1}{3} l v c_v \right]$$

v^2 je srednja kvadratna elektronska brzina

Primjedbe: Govorimo vrlo fleksibilno o termalnoj energiji po elektronu koju nosi određena skupina elektrona, što se može preciznije definirati. Također nemarno zamjenjujemo veličine sa njihovim termalnim prosjecima u različitim stadijima izvoda. Također ako termalna energija po elektronu ovisi o smjeru iz kojeg oni dolaze onda ovisi njihova prosječna brzina, budući to također ovisi o temperaturi na mjestu zadnjeg sudara, a mi uzimamo da su te brzine u oba smjera istog iznosa. (Taj previd se pokrati sa drugim previdom u izvodu, pa je rezultat jako blizu pravoga u određenim uvjetima)

$$\frac{K}{\sigma} = \frac{\frac{1}{3} c_v m v^2}{n e^2}$$ rezultat neovisan o „misterioznom" τ

Drude to primjenjuje na klasični idealni plin:

$$E = N \cdot \frac{3}{2} k_B T \qquad c_v = \frac{3}{2} n k_B \qquad \frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} k_B T$$

$$\Rightarrow \frac{K}{\sigma} = \frac{3}{2}\left(\frac{k_B}{e}\right)^2 T \qquad \Rightarrow \frac{K}{\sigma T} = \frac{3}{2}\left(\frac{k_B}{e}\right)^2$$

Zakoni za klasični idealni plin ne mogu se primjenjivati na elektronski plin. Drudeov impresivni uspjeh je posljedica faktora dvije pogreške; dvije greške se dokinu: na sobnoj temperaturi stvarni elektronski doprinos specifičnoj toplini je oko 100 puta manji od klasičnih predviđanja ali je srednja vrijednost kvadrata elektronske brzine oko 100 puta veća

↳ razmatranje korektne teorije ravnotežnih termalnih svojstava slobodnog elektronskog plina: Sommerfeldova teorija metala (semiklasično)

Računali smo termalnu vodljivost zanemarujući sve manifestacije temperaturnog gradijenta osim činjenice da energija grupe elektrona ovisi o mjestu njihovog zadnjeg sudara. Ali ako elektroni izlaze iz sudara sa većom energijom onda će imati i veću brzinu ⇒ čini se da i brzina v ovisi o mjestu zadnjeg sudara, a mi smo to zanemarili. Istina je da će nakon što je primijenjen temperaturni gradijent postojati neiščezavajuća srednja elektronska brzina usmjerena prema području niske temperature. Budući su elektroni nabijeni ta će brzina rezultirati električnom strujom. Međutim mjerenja termalne vodljivosti se izvode na otvorenom krugu gdje nema toka električne struje. Stoga će električna struja teći samo dok se dovoljno naboja ne skupi na površini uzorka i stvori retardirano električno polje koje se protivi daljnjoj akumulaciji naboja i precizno dokine efekt temperaturnog gradijenta na srednju elektronsku brzinu.

↳ razmotrimo drugi fizikalni efekt: Temperaturni gradijent u dugom tankom vodiču mora biti popraćen električnim poljem u smjeru suprotnom temperaturnom gradijentu. Egzistencija takvog električnog polja (termoelektrično polje) naziva se Seebeck efekt: $\vec{E} = Q \nabla T$ tako se konvencionalno piše

$Q \rightarrow$ termosnaga

1D model, srednja brzina elektrona u točki x zbog ∇T:

$$v_Q = \frac{1}{2}[v(x - v\tau) - v(x + v\tau)] = -\tau v \frac{dv}{dx} = -\tau \frac{d}{dx}\left(\frac{v^2}{2}\right)$$

Generalizacija na 3D: $v^2 \mapsto v_x^2 \qquad \langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} v^2$

$$\Rightarrow \vec{v}_Q = -\frac{\tau}{6}\frac{dv^2}{dT}(\nabla T)$$

Srednja brzina zbog električnog polja je: $\vec{v}_E = -\frac{e\vec{E}\tau}{m}$

Da bismo imali $\vec{v}_Q + \vec{v}_E = 0 \Rightarrow Q = -\left(\frac{1}{3e}\right)\frac{d}{dT}\frac{mv^2}{2} = -\frac{c_v}{3ne}$

→ rezultat neovisan o τ.

Drude ↦ neprikladno: $c_v = \frac{3nk_B}{2} \Rightarrow Q = -\frac{k_B}{2e} = -0.43 \times 10^{-4}$ volt/K (aplikacija klasične stat. mehanike)

↳ opažene metalne termosnage na sobnoj temperaturi su za faktor 100 manje. ⇒ neadekvatnost klasične statističke mehanike u opisu e⁻ plina.

→ Sommerfeld

Fononi u metalima (u jelliumu)

Da bismo dobili egzaktan rezultat moramo gibanju ionskog lanca priključiti i elektron-ion interakciju.
(Bez toga vibracije su predstavljene normalnim modovima, N čestica mase M i naboja Ze)

Model: pp da ⊕ ioni čine plazmu poput elektronske (nema onih „opruga" među njima, djelovanje Coulomb. sile)
Analogno frekvenciji elektronske plazme, u dugovalnom limesu dobije se tada za ione:

→ naivni zaključak

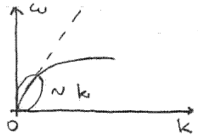
$$\underbrace{\Omega_p^2}_{\substack{\text{frekvencija}\\ \text{„ionske plazme"}}} = \frac{4\pi \varrho_i (Ze)^2}{M} = \frac{Zm}{M}\cdot \underbrace{\omega_p^2}_{\text{„elektronska"}}$$

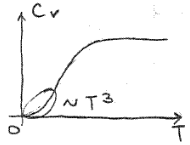
$\varrho_e \equiv n_e$

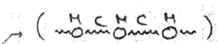
$$\omega_p^2 = \frac{4\pi e^2 \varrho_e}{m}$$

supstitucija: $m \to M$, $\varrho_{el} \to \varrho_{ion} = \frac{\varrho_{el}}{Z}$, $e \to Z\cdot e$

↳ Rezultat nije zadovoljavajući: frekvencija (u dugovalnom $k\ll$ limesu) normalnih modova monoatomne Bravaisove rešetke mora biti $\omega \sim |\vec{k}|$ (za $k\ll$) (to je eksperimentalno pokazano u članu T^3 iz C_V)







Želimo u biti mikroskopskom fizikalnom slikom interakcija reproducirati rezultat dobiven modelom „opruga" (aprox. 1. susjeda), a to je za svaki $k\ll$ $\omega \sim k$ (što je eksperiment provjerio)
Kao prvo, model s oprugama pretpostavlja kratkodosežne sile (aprox. 1. susjeda), a Coulombovske sile među ⊕ ionima to nisu ⇒ ↯
⇒ znači esencijalno je uvesti elektron-ion interakciju! (da se nekako spasimo)
U razmatranje važno je uvesti adijabatsku aproksimaciju:

Pretpostavke aproksimacije:

Veza ionskog i elektronskog gibanja vrlo je važna jer je raspored elektrona (tj. njihov doprinos ukupnoj energiji kristala) ovisan o položaju iona ⇒ deformacijom ionskog lanca deformira se i elektronska valna funkcija

Kako to proračunati? Uvodimo adijabatsku aprox.: tipične brzine elektrona >> od tipičnih ionskih brzina ⇒ elektroni stignu popuniti ionske potencijalne rupe i smjestiti se u osnovno stanje.

$v_F \simeq 10^8\,\mathrm{cm\,s^{-1}}$, $v_s \sim 10^5\,\mathrm{cm\,s^{-1}}$

Zbog toga što se ioni gibaju vrlo sporo na skali brzina relevantnoj elektronima može se pretpostaviti da će u svakom trenutku elektroni biti u osnovnom stanju koje dopušta dana ionska konfiguracija, a deformira se samo elektronska valna funkcija (dok energija (valjda) ostaje približno cte. osim u 2. redu računa smetnje)

Kako to matematički izgleda?

Hamiltonijan sustava elektron-fonon

$$H = \underbrace{-\sum_l \frac{\hbar^2}{2M}\frac{\partial^2}{\partial u_l^2} - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial r_i^2}}_{E_{kin}} + \underbrace{\sum_{i<j}\frac{e^2}{|\vec{r}_i-\vec{r}_j|}}_{\substack{\text{elektron-}\\ \text{-elektron}\\ \text{interakcija}}} + \underbrace{V(\vec{u},\vec{r})}_{\substack{\text{elektron}\\ \text{-ion}\\ \text{interakcija}}} + \underbrace{G(\vec{u})}_{\substack{\text{ion-ion}\\ \text{interakcija}}}$$

Pretpostavljamo valnu funkciju:

$$\Psi = \underbrace{\varphi(\vec{u},\vec{r})}\cdot\phi(\vec{u})$$

zadovoljava Schr. jedn. za statičku rešetku

$$\left\{-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial}{\partial r_i^2} + \sum_{i<j}\frac{e^2}{|\vec{r}_i-\vec{r}_j|} + V(\vec{u},\vec{r})\right\}\varphi(\vec{u},\vec{r}) = E_e(\vec{u})\,\varphi(\vec{u},\vec{r})$$

- to je višeelektronska funkcija
- recimo da su rješenja skup kvazičestičnih nivoa $E_e(\vec{u})$

Kompletna Sch. jednadžba:

$$H\Psi = -\sum_l \frac{\hbar^2}{2M}\frac{\partial^2}{\partial u_l^2}\Psi + \left(E_e(\vec{u}) + G(\vec{u})\right)\Psi$$

$$= \varphi(\vec{u},\vec{r})\left\{-\sum_l \frac{\hbar^2}{2M}\frac{\partial^2}{\partial u_l^2} + E_e(\vec{u}) + G(\vec{u})\right\}\phi(\vec{u}) +$$

$$+ \underbrace{\left\{-\sum_l \frac{\hbar^2}{M}\frac{\partial\phi}{\partial u_l}\frac{\partial\varphi}{\partial u_l} - \sum_l \frac{\hbar^2}{2M}\phi\frac{\partial^2\varphi}{\partial u_l^2}\right\}}_{\text{u ovom članu je problem!}}$$

Kod njega ne bi bilo stvar bi se svodila na rješavanje jednadžbe

$$\left\{-\sum_l \frac{\hbar^2}{2M}\frac{\partial^2}{\partial u_l^2} + \underline{E_e(\vec{u})} + G(\vec{u})\right\}\phi(\vec{u}) = E\,\phi(\vec{u})$$

↳ energija osnovnog stanja el. plina postaje dodatni potencijal u S.E. za fonone!

↳ to je jednadžba za valnu funkciju samih iona ali sadrži energiju elektrona!

Čini se kao da rješavamo dinamički problem jednostavnim ubacivanjem energije elektronskog sistema u ovisnosti o $\vec{r}$.
To je adijabatski doprinos do kojeg je došlo jer elektroni slijede gibanje rešetke.

Zašto iščezavaju neadijabatski članovi?

ϕ prikažemo preko (φ-ova čine potpun skup stanja)

① $\int \varphi^* \frac{\partial \varphi}{\partial u_e} d\vec{r} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial u_e} \int \varphi^* \varphi \, d^3r = \frac{1}{2} \frac{\partial n_e}{\partial u_e}$

↳ dijagonalni član iščezava $\langle \varphi | \frac{\partial}{\partial u_e} | \varphi \rangle$

② $-\int \varphi^* \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial u_e^2} d\vec{r} = -\int \varphi^* \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial r_i^2} d\vec{r} = -\frac{m}{M} \int \varphi^* \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial r_i^2} dr$

↳ to rodi jer smo pp. aprox. čvrste veze $\varphi(u_e, r_i) = \varphi(\vec{r_i} - \vec{u_e})$

$\frac{m}{M} \sim 10^{-4} - 10^{-5}$, a to je zanemarivo u usporedbi s termalnom energijom.

Ovim smo eliminirali samo dijagonalne elemente. Nedijagonalni elementi $\partial\varphi/\partial u_e$ opisuju prijelaze među elektronskim stanjima tj. elektron-fonon interakcija. Ti članovi daju popravke u 2. redu računa smetnje. Time je objašnjena adijabatska aproksimacija.

Kako gibanje elektrona utječe na ionski potencijal?

Promjena položaja iona uzrokuje da se elektronski plin tako pomakne da zasjeni novonastalo ionsko polje. Time se anulira dugodosežnost ionskog polja ↦ ono postoje kratkodoženo => to uvjetuje linearnost disperzijske relacije fonona s malim $\vec{k}$ (to smo u biti željeli postići da opravdamo „model opruga", $m\,\text{\textasciitilde}\,M\,\text{\textasciitilde}\,m$)

Proračun ionske frekvencije: Uvedimo neki vanjski potencijal (to je pojednostavljenje da ne moramo voditi računa o diskretnosti rešetke i simetriji v.v. u $\vec{k}$ prostoru) → elektroni ga zasjene za $1/\varepsilon(k)$ → elektronska dielektrična konstanta.

Frekvenciju koju smo dobili iz normalnih modova „ionske plazme" naprosto zasjenimo:

$$\Omega_p^2 = \frac{Zm}{M}\omega_p^2 \longrightarrow \frac{Zm}{M}\frac{\omega_p^2}{\varepsilon(k)}$$

To je OK jer je $\omega^2(k) \sim$ sili tj. polju, a ono je zasjenjeno.

Za $k \to 0$

$$\varepsilon(\vec{k}) = 1 + \frac{k_{TF}^2}{k^2} \qquad \text{(statički slučaj, } \omega \ll q v_F)$$

$$\omega(\vec{k}) \simeq \underbrace{\sqrt{\frac{Zm}{M}\frac{\omega_p^2}{k_{TF}^2}}}_{\text{brzina zvuka } = v_s} \cdot |\vec{k}|$$ linearno u $|\vec{k}|$! tj. $\omega = v_F \cdot k$

$v_F = \frac{\hbar k_F}{m}$ $\quad n_F = \frac{m k_F}{\hbar^2 \pi^2}$

$k_{TF}^2 = \frac{4\pi e^2 m k_F}{\hbar^2 \pi^2}$, $\quad n_e = \frac{k_F^3}{3\pi^2}$ ($= \varrho_e$), $\quad v_s^2 = \frac{1}{3} Z \frac{m}{M} \cdot v_F^2$

Bohm-Staverova relacija

Iz ovog možemo procijeniti i omjer:

$$\frac{\vartheta_D}{T_F} = \frac{\hbar v_s k_D / k_B}{\frac{1}{2}\hbar k_F v_F / k_B} = \frac{2k_D}{k_F}\frac{v_s}{v_F} \simeq \frac{v_s}{v_F}$$

$\vartheta_D \to$ sobna temp

$T_F \sim 10^4$ K

↑ to su temp. na kojima vrijedi ta relacija

Proračun dielektrične konstante

Sada vanjski potencijal zasjenjuju i ioni i elektroni.

$$\phi^{ukupni} = \frac{\phi^{ext}}{\varepsilon} \Rightarrow \phi^{ext} = \underset{\text{ukupna dielektrična konstanta}}{\varepsilon} \cdot \phi^{ukupni} \quad (*)$$

↳ to je definicija totalne diel. funkcije: ε je faktor proporcionalnosti između totalnog polja u metalu i vanjskog polja.

Povezujemo ε - ukupnu dielektričnu konstantu sa ε^{el} (el. plin) ↑ elektroni

ε^{ion} ili ε^{ion}_{zas}

↳ goli ioni ↳ zasjenjeni ioni

Promatramo kao da su u metalu samo elektroni stavljeni u dva eksterna potencijala: vanjski + ionski

$$\delta\varrho^{el} = \left(\frac{1}{\varepsilon^{el}} - 1\right)\left(\varrho^{ext} + \delta\varrho^{ion}\right)$$ → ukupna vanjska gustoća koju elektroni vide (smetnja + inducirana ionska)

$$\delta\varrho^{ion} = \left(\frac{1}{\varepsilon^{ion}} - 1\right)\left(\varrho^{ext} + \delta\varrho^{el}\right)$$

$$\delta\varrho^{ukupni} = \delta\varrho^{el} + \delta\varrho^{ion} = \left(\frac{1}{\varepsilon^{ukupni}} - 1\right)\varrho^{ext}$$

$$\varepsilon^{el}\phi^{ukupni} \equiv \phi^{ext} + \phi^{ion} \quad (1)$$

promatramo same ione: $\quad \varepsilon^{ion}\phi^{ukupni} = \phi^{ext} + \phi^{el} \quad (2)$

Zbrojimo (1) i (2) i uključimo (*):

$$\begin{aligned} &\varepsilon^{ion}\phi^{ukupni} = \phi^{ext} + \phi^{el} \\ +\ &\varepsilon^{el}\phi^{ukupni} = \phi^{ext} + \phi^{ion} \\ -\ &\varepsilon\phi^{ukupni} = \phi^{ext} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow (\varepsilon^{el} + \varepsilon^{ion} - \varepsilon)\phi^{ukupni} = \underbrace{\phi^{ext} + \phi^{el} + \phi^{ion}}_{\text{to je po def.} = \phi^{ukupni}}$$

$$\Rightarrow \boxed{\varepsilon = \varepsilon^{el} + \varepsilon^{ion} - 1}$$

- u smislu polarizabilnosti $\alpha = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi}$ ovo znači da je ukupna polarizabilnost jednaka polarizabilnosti pojedinih nosilaca.

Ako prethodno želimo izraziti preko ε^{ion}_{zasj}:

Ta konstanta predstavlja totalni potencijal koji daju ioni zasjenjeni elektronima => to je već elektronski zasjenjeni ionski potencijal.

Znači odgovor metala gledamo kao odgovor „zasjenjenih" iona na elektronski zasjenjeni vanjski potencijal:

$$\phi^{tot} = \overbrace{\frac{1}{\varepsilon^{ion}_{zasj}}}^{\text{odgovor iona na elektronski zasjenjen pot.}} \underbrace{\boxed{\frac{1}{\varepsilon^{el}}\phi^{ext}}}_{\text{elektronski zasjenjeni potencijal}}$$

↳ to znači da ioni vide vanjski potencijal zasjenjen elektronima ($\frac{\phi^{ext}}{\varepsilon^{el}}$) i onda ga oni zasjene svojim $1/\varepsilon^{ion}_{zasj}$.

Ako to usporedimo s općom relacijom $\varepsilon\phi^{tot}=\phi^{ext}$

$$\Rightarrow \frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon^{ion}_{zasj}}\frac{1}{\varepsilon^{el}} \quad \text{tj} \quad \frac{\varepsilon}{\varepsilon^{ion}_{zasj}\cdot\varepsilon^{el}}=1$$

(I) i (II) moraju biti ekvivalentni

$$\Rightarrow \frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon^{el}}\frac{1}{1+\left(\frac{\varepsilon^{ion}-1}{\varepsilon^{el}}\right)} \quad i \quad \frac{1}{\varepsilon}=\frac{1}{\varepsilon^{ion}_{zasj}}\frac{1}{\varepsilon^{el}}$$

$$\mathcal{L} = \frac{\varepsilon-1}{4\pi}$$

$$\Rightarrow \left[\varepsilon^{ion}_{zasj} = 1+\frac{1}{\varepsilon^{el}}(\varepsilon^{ion}-1)\right] \Rightarrow \left[\mathcal{L}^{ion}_{zasj} = \frac{\mathcal{L}^{ion}}{\varepsilon^{el}}\right]$$

Fizikalno značenje formule:

Pretpostavke: ε^{el} uzimamo u statičkoj aproksimaciji tj. gledamo promjene $\vec q$ za koje je $\omega \ll v_F q$

(*) $\varepsilon^{ion} = 1-\frac{\Omega_p^2}{\omega^2}$ → taj izraz slijedi iz Maxwellovih jednadžbi

tj. $-\nabla^2\vec E = \frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon(\omega)\vec E$ ← aprox. gole ionske plazme.

$\varepsilon(0,\omega>v_F q)$ $\quad \left(\varepsilon_\infty \frac{\omega_L^2-\omega^2}{\omega_T^2-\omega^2}\right)$

Važno je uočiti da izraz (*) ne sadrži ovisnost o $\vec q$. To je OK ako je karakteristična brzina čestica toka da čestica prevali udaljenost < od λ smetnje dok traje smetnja.

↳ matematički: $\frac{v}{\omega} \ll \frac{1}{q}$ tj $v \ll \frac{\omega}{q}$

$V_s \ll V_F$ => Zato postoji velik opseg frekvencija i valnih vektora za koje se može uzeti:

$$\left[\begin{array}{ll}\varepsilon(\vec q,\omega) \simeq \varepsilon(\vec q, \omega=0) & \text{za elektrone} \quad \text{„adijabatska aprox."} \\ \varepsilon(\vec q,\omega)\simeq \varepsilon(\vec q=0,\omega) & \text{za ione.}\end{array}\right.$$

$\omega \lesssim \omega_p$

Nas posebno (dodatno) još zanima $\omega<\Omega_p$ koje zadovoljavaju gornji uvjet.

Uz te zahtjeve:

$\varepsilon^{el}\simeq 1+\frac{k_{TF}^2}{q^2}$ Thomas - Fermi (elektroni ω=0 stat. granica)

$\varepsilon^{ion}\simeq 1-\frac{\Omega_{pl}^2}{\omega^2}$ (ioni, q → 0 dinamički limes => ionska plazma s frekvencijom plazme $\Omega_p = \frac{4\pi e^2 \varrho_0}{M}$)

u području $\omega \ll \omega_p$ ($\Omega_p \ll \omega_p$)

↳ rezultat je dobiven tako da smo uzeli formulu za elektronsku plazmu i formalno zamjenili $\omega_p \to \omega$

Imamo:

$$\varepsilon = \varepsilon^{el}+\varepsilon^{ion}-1$$

$$\varepsilon = \varepsilon^{el}_{(\omega=0)} - \frac{\Omega_{pl}^2}{\omega^2} = 1+\frac{k_{TF}^2}{q^2}-\frac{\Omega_p^2}{\omega^2}$$

$$\frac1\varepsilon = \frac{1}{\varepsilon^{el}_{(\omega=0)}}\frac{1}{1-\underbrace{\boxed{\frac{\Omega_p^2}{\varepsilon^{el}_{(\omega=0)}}}}_{\omega^2(q)}\frac{1}{\omega^2}} \Rightarrow \frac1\varepsilon = \frac{1}{\varepsilon^{el}_{(\omega=0)}}\frac{\omega^2}{\omega^2-\omega^2(q)};$$

$$\omega^2(q)\equiv\frac{\Omega_p^2}{\varepsilon^{el}_{(\omega=0)}}\sim q^2$$

$$\Rightarrow V_q(\omega) = \frac1\varepsilon\frac{4\pi e^2}{q^2} = \underbrace{\frac{4\pi e^2}{\varepsilon^{el}_{(\omega=0)}q^2}}_{\text{elektronski dio}}\underbrace{\frac{\omega^2}{\omega^2-\omega^2(q)}}_{\text{korekcija zbog ionskog dijela}}$$

Za zasjenjene ione (druga formulacija)

$$\varepsilon^{ion}_{zasj} = 1+\frac{\varepsilon^{ion}-1}{\varepsilon_{el}} = 1-\underbrace{\boxed{\frac{\Omega_p^2}{\varepsilon^{el}_{(\omega=0)}}}}_{\equiv\,\omega^2(q)}\frac{1}{\omega^2} \equiv 1-\frac{\omega^2(q)}{\omega^2}$$

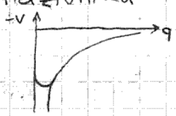
=> Efektivna elektron-elektron interakcija

Koliko elektroni zasjenjuju ionsku interakciju toliko ioni zasjenjuju elektronsku.

Coulombovski potencijal: $\frac{4\pi e^2}{q^2}$

1. - sama elektronska plazma: $\frac{4\pi e^2}{q^2}\longmapsto\frac{4\pi e^2}{q^2\varepsilon^{el}} = \frac{4\pi e^2}{\underbrace{q^2\left(1+\frac{k_{TF}^2}{q^2}\right)}_{\frac{q^2+k_{TF}^2}{q^2}}} = \frac{4\pi e^2}{q^2+k_{TF}^2}$

→ elektronsko zasjenjenje, k_{TF}^2 u nazivniku uklanja divergenciju za q = 0



2. elektronska + ionska plazma

$$\frac{4\pi e^2}{q^2}\longmapsto\frac{4\pi e^2}{q^2\varepsilon} = \frac{4\pi e^2}{\varepsilon^{el}\cdot q^2}\frac{\omega^2}{\omega^2-\omega^2(q)} = \frac{4\pi e^2}{\frac{q^2+k_{TF}^2}{q^2}\cdot q^2}\frac{\omega^2-\omega^2(q)+\omega^2(q)}{\omega^2-\omega^2(q)}$$

$$= \frac{4\pi e^2}{q^2+k_{TF}^2}\left(1+\frac{\omega^2(q)}{\omega^2-\omega^2(q)}\right)$$

Dakle, efektivna elektron - elektron interakcija za elektrone impulsa $\vec{k}$ i $\vec{k}'$ i energija $E_{\vec{k}}$ i $E_{\vec{k}'}$

$$V(\vec{q},\omega) = \frac{1}{\varepsilon^{el}_{(\omega=0)}} \frac{4\pi e^2}{q^2}\left(1 + \frac{\omega^2(q)}{\omega^2-\omega^2(q)}\right)$$

$$= \underbrace{\frac{4\pi e^2}{q^2+k_{TF}^2}}_{\text{„elektronski dio"}} \underbrace{\left(1 + \frac{\omega^2(q)}{\omega^2-\omega^2(q)}\right)}_{\text{ionska korekcija}}$$

$\vec{q} = \vec{k}-\vec{k}'$
$\omega = \frac{1}{\hbar}(E_{\vec{k}}-E_{\vec{k}'})$

da je trenutan $\Rightarrow \delta(t) \Rightarrow$ F.t. δ - funkcije je const $\Rightarrow$ ne bismo imali ovisnost od ω.

- Ionska korekcija sadrži član ovisan o $\vec{q}$ i ω. Ovisnost o ω: efekt zasjenjenja ionima nije trenutan, nego je limitiran brzinom propagacije elektronskih valova u rešetki $\Rightarrow$ efektivna elektron-elektron interakcija je RETARDIRANA $\Rightarrow$ elektron biva uvučen u područje kojim je drugi elektron prošao prije.

Pogledajmo kako efektivna interakcija ovisi o kvantnim brojevima para elektrona tj. kako $\vec{q}$ i ω ovise o njima:

Samo elektronsko zasjenjenje $\rightarrow \vec{q}$ = razlici valnih vektora 2 elektronske nivoa (jer nema frekventne ovisnosti)
Ukupno zasjenjenje $\rightarrow \vec{q} = \vec{k}-\vec{k}'$, $\omega = \frac{E_{\vec{k}}-E_{\vec{k}'}}{\hbar}$
$V(\vec{q},\omega)$

Svojstva efektivnog potencijala:

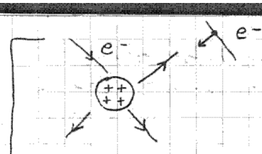
① Slučaj $\omega=0$ (za vrlo slabo varirajuće smetnje, npr. neki elektron koji skoro miruje u jelliumu), ioni se mogu prilagoditi i potpuno anulirati polje elektrona (ukupni pot $V(\vec{q},\omega=0)=0$)
To je posljedica zanemarenja struktura iona i elektrona (elektroni su točkasti, a ioni imaju „neprobojan" volumen). Znači da model prikazuje nerealnu situaciju. To bi se riješilo da smo u ionsku dielektričnu konstantu ε^{ion} uveli konačne dimenzije iona.

② Zasjenjena fononska frekvencija $\omega(q)$ je reda veličine ω_D ($\lesssim \omega_D$). Kod je razlika energije dva elektrona (k i $\vec{k}'$) $\omega = \frac{1}{\hbar}(E_{\vec{k}}-E_{\vec{k}'})$ mnogo veća od tog iznosa slijedi $\omega \gg \omega_D$ ($\omega \gg \omega(q)$) $\Rightarrow$ fononska frekvencija je mala $\rightarrow V_q \simeq \frac{4\pi e^2}{\varepsilon^{el} q^2}$
Elektronske energije su u opsegu $(10^2 \div 10^3)$ & $\omega_D \sim E_F \Rightarrow$ samo elektroni s jako bliskim energijama će „osjećati" fonone tj. oni za koje je ω iznimno mali (reda veličine ω_D)

③ Za $\omega < \omega_D \Rightarrow$ fononski doprinos je suprotnog predznaka od elektronskog i većeg je modula (misli se na zasjenjenje) $\Rightarrow V(\vec{q},\omega) < 0$ (suprotni predznak!) $\Rightarrow$ to je tzv. „OVERSCREENING" $\Rightarrow$ vodi na SUPRAVODLJIVOST.

$$V(\vec{q},\omega) = \frac{4\pi e^2}{\varepsilon^{el} q^2}\Bigg(1 + \overbrace{\frac{\omega^2(q)}{\underbrace{\omega^2}_{<\omega_D^2}-\underbrace{\omega^2(q)}_{\sim\omega_D^2}}}^{<-1}\Bigg) \Rightarrow V(\vec{q},\omega) < 0 \Rightarrow$$
interakcija između 2 elektrona postaje privlačna!

187



↳ pobudi fonon (izazove zgušnjavanje ⊕ naboja) što ovaj drugi iskoristi i pomakne se

Vanjski elektron (smetnja $\vec{q},\omega$) i elektron u jelliumu se međusobno privlače izmjenom fonona, potencijalom $V(\vec{q},\omega) < 0$.

U $(\vec{q},\omega)$ prostoru našli smo područje gdje je $e^- - e^-$ potencijal atraktivan. Može složiti kolektivno stanje koje u faznom području koristi to područje potencijala - SUPRAVODLJIVOST.

! Tu vidimo kako isti proces (elektron-fonon interakcija) može voditi na dva potpuno suprotna efekta:
- otpor
- supravodljivost

Fenomenološko objašnjenje supravodljivosti

Bardeen-Cooper-Schrieffer 1957 (BCS-teorija)

↳ počinje od ukupnog privlačnog potencijala dva elektrona blizu Fermijeve površine
Ionskim gibanjem moguće je „prezasjeniti" (overscreen) repulzivnu interakciju!
Dokaz za nužnost ionskog gibanja: efekt izotopa:
(kritična temperatura različitih metalnih izotopa varira (približno) $\sim \frac{1}{\sqrt{M_{ion}}}$)

$$V^{eff}(\vec{k},\vec{k}') = \frac{4\pi e^2}{q^2+k_{TF}^2} \frac{\omega^2}{\omega^2-\omega^2(q)}$$

par elektrona; $(\vec{k}-\vec{k}')^2$; frekvencija fonona valnog vektora $\vec{q}$

↦ uvjet na energije $E_{\vec{k}}$ i $E_{\vec{k}'}$ da $e^- - e^-$ interakcija bude privlačna ($V^{eff}<0$): $\hbar\omega \equiv E_{\vec{k}}-E_{\vec{k}'} < \hbar\omega_D$

Ovo omogućuje stvaranje vezanih stanja parova elektrona (slaba interakcija je privlačna) i Paulijev princip ne dopušta vezanje više elektrona $\Rightarrow$ COOPEROV PAR

To je smjela pretpostavka jer vezano stanje zahtjeva da čestice interagiraju nekom minimalnom jačinom koja je velika u odnosu na slabu interakciju pa je pitanje kako je vezano stanje moguće s obzirom da je jama zasjenjenog potencijala „preplitka".

Cooper: Utjecaj ostalih N-2 elektrona kroz Paulijev princip omogućuje to stanje!
Utjecaj Fermijeve sfere ostalih elektrona svodi se da na $T=0$ (ustvari $T \ll$) ona ne dopušta da ta dvojica zauzmu neke nivoe s $\vec{k} < \vec{k}_F \Rightarrow$ mogući nivoi njihovih stanja sačinjeni su od ravnih valova s valnim vektorima $k \geq k_F$ (stanja para)

Tako je pokazao da nije potrebna tolika minimalna jakost interakcije i objasnio fenomen niskih temperatura => njegovi proračuni su dali $E_{vezanja} \ll E_{pot}$ (atrakcije) čak i za slabu atrakciju jer elektronski par Paulijev princip (zbog utjecaja ostalih) dodatno „tjera u vezu".

BCS - teorija daje ključan daljnji korak: predviđa sve elektrone u parovima → svaki elektron služi za provođenje Paulijevog principa (tj. ograničava valni vektor) tj. vezanje ostalih parova, a i sam se veže u par!

=> valna funkcija sustava: $\frac{N}{2}$ identičnih 2-elektronskih valnih funkcija, još i antisimetrizirana

=> valna funkcija para: singletna stanja (superpozicija 1el. nivoa, $E \sim E_F$)

=> doseg te valne funkcije $\gg r_s$ - udaljenost među elektronima (10^3 Å)

→ Iz toga slijedi da će se u području prostiranja jednog para naći centri mnogih parova => parovi se ne mogu tretirati kao nezavisne čestice [članovi parova stalno se izmjenjuju].

Iz toga proizlaze i osnovna svojstva:

- na $T \neq 0$ parovi su djelomično odvojeni (termalno)!
- gustoća supravodljivih elektrona = gustoći ostalih (cijelih) parova → to ukazuje da valna funkcija para ovisi o T!

Zašto nema otpora?

Kad elektron naleti na nečistoću on se sudari ali drugi e- iz para ga zadrži da se ne rasprši!
Elektroni su kolektivizirani - nema pojedinačnih raspršenja

• Elektron- fonon vezanje u granici čvrste veze

U granici čvrste veze Wannierove funkcije možemo zamijeniti atomskim

$$|\psi\rangle = \sum_j \tilde{a}_j\, |W(\vec{r}-\vec{R}_j)\rangle \qquad H^\circ_{eff} - E_0\left(\vec{k} \to -i\frac{\partial}{\partial \vec{R}_i} - \frac{e}{\hbar c}\vec{A}(\vec{R}_i)\right)$$

$$[H^\circ_{eff} + V(\vec{R}_i)]\,\tilde{a}_i = E\cdot\tilde{a}_i \qquad H^\circ_{jj'} = \langle d_j | V_j | d_{j'}\rangle$$

=> integral preklapanja matrični element kratkog dosega => očekujemo da zbog kratkodosežnosti nema u derivaciji singulariteta u Fourierovom prostoru (kao kod Coulombovskih sila npr)

$H_{eff} = H^\circ_{eff}$ + korekcija ↳ zbog termalnog gibanja (fononi)

matrični element preskoka:

$$t(\vec{R}_s) = t(\vec{R}_j - \vec{R}_i) = t(\underbrace{\vec{R}_j^\circ - \vec{R}_i^\circ}_{\vec{R}_s^\circ} + \underbrace{\vec{u}_j - \vec{u}_i}_{\vec{s}}) \cong t(\vec{R}_s^\circ) + \underbrace{(\vec{u}_j - \vec{u}_i)\frac{\partial t}{\partial \vec{R}_s}}_{\text{korekcija}}$$

korekcija - to se može gledati kao perturbacija, koja uzrokuje skokove između Blochovih stanja i time smanjuje struju

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

$$\Rightarrow \quad \delta H^\circ_{jj'} = \frac{\partial H^\circ_{jj'}}{\partial \vec{R}_s}\,\vec{s}$$ => korekcija je linearna u pomaku

$$H^\circ_{jj'} = \langle d_j | H^\circ | d_{j'}\rangle \qquad H^\circ|\psi_0\rangle = E^\circ|\psi_0\rangle$$

$$|\psi_0\rangle = \sum_i a_i |d_i\rangle$$

$$H = H^\circ + V(\vec{r}) \qquad H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

$$|\psi\rangle = \sum_i \tilde{a}_i |d_i\rangle$$

$t \sim e^{-q_0 R} \simeq e^{-\frac{R}{a_H}}$ ($\sim \frac{1}{V}$ brzina skakanja el. s mjesta na mjesto)

$d(\vec{r}) \sim e^{-\frac{r}{a_H}}$

$$\Rightarrow \frac{\partial t}{\partial R_s} \sim \frac{t}{a_H} \quad \to \quad t(\vec{R}_s) \simeq t(\vec{R}_s^\circ) + \frac{(\vec{u}_j - \vec{u}_i)}{a_H}\, t(\vec{R}_s)$$

↳ korigirani matrični element prijelaza

=> Elektron - fonon vezanje uvjetuje da se integrali preklapanja mijenjaju duž preklopa transverzalnim pomakom

Zbog toga su u metalima jače vezani L fononi od T fonona, (a kod prijelaznih metala ne) jer je korekcija koja povećava matrični element t( ) „u smjeru $\vec{q}$". Naša idealna teorija u stvari uopće niti ne predviđa vezanje T- fonona na el. plin (jellium, vezani samo L fononi)

Utjecaj na energiju: $\sum_{\vec{k}} V_{eff}(|\vec{k}'-\vec{k}|)\, f(\vec{k})$

HF član:

$$\Delta E_k = -\int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \frac{4\pi e^2}{|\vec{k}'-\vec{k}|^2} f(\vec{k})$$

↑ nezasjenjeni

- zasjenjenje je vidljivo i u HF članu:

↓ zasjenjeni

$$\Delta E_k = -\int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \frac{4\pi e^2}{|\vec{k}'-\vec{k}|^2 + k_{TF}^2} \left\{ 1 + \frac{\omega(\vec{k}'-\vec{k})^2}{([E_{k'}-E_k]/\hbar)^2 - \omega(\vec{k}'-\vec{k})^2} \right\} \cdot f(\vec{k})$$

Integral aproksimiramo uz $\hbar\omega(\vec{k}'-\vec{k}) \ll E_F$

Svojstva korigirane energije:

① E_F i oblik F. plohe ostaju isti (ako zanemarimo 2. član)
② za $E_k \simeq E_F$

$$E_k - E_F = \frac{E^{TF} - E^F}{1+\lambda} \quad \text{itd.}$$

- energija korekcija je linearna u pomacima
- frekvencija skakanja elektrona << frekvencija vrtnje na mjestu
- kratkodosežnost ⇒ nema više singulariteta

pomak jezgre

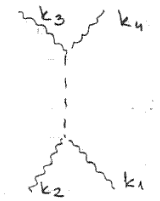
$$\delta H^{o}_{jj'} = \frac{\partial H^{o}_{jj'}}{\partial \vec{R}} \, \delta_{\vec{R}}$$
$\hookrightarrow (\vec{u}_{j'} - \vec{u}_j)$

$\hookrightarrow$ s obzirom na kruženje e^-

$(H^{o}_{jj'})^{-1}$ = brzina skakanja s mjesta na mjesto

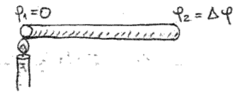
- RPA

Zaključak: Formiranje vrpci znači samo el. vodljivost, a ne el. otpor. Električni otpor je sumarni efekt odstupanja od translacione invarijantnosti. (zbog fononskih excitacija (raspršenja), nečistoća itd.) Fononi su značajni i za mogućnost potpunog otklanjanja el. otpora – kolektivno stanje elektrona – supravodljivost.
Kod imamo vrpce sačuvanje impulsa nije isto što i sačuvanje brzine!
∃ elektron-elektron raspršenje doprinosi otporu ako je Umklapp karaktera (tj. kristalna rešetka kupi dio momenta)



$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3 + \vec{k}_4 + \vec{G}$$

Termalna vodljivost



- u sustavu u kojem ∃ električna polja i gradijent temperature
$\hookrightarrow$ prilikom transporta naboja i topline

za $\Delta\varphi = 0$ (razlika potencijala na krajevima vodiča = 0)

$$\vec{j} = L_{11}\left[-\frac{1}{T}\,\text{grad}\,\mu + \frac{\mu}{T^2}\,\text{grad}\,T\right] + L_{12}\left[-\frac{1}{T^2}\,\text{grad}\,T\right]$$

$\hookrightarrow$ struja čestica (ako množimo sa e struja naboja)

$\hookrightarrow$ (struju tjera (sili) i električno polje i gradijent temperature)

$$\vec{w} = L_{21}\left[-\frac{1}{T}\,\text{grad}\,\mu + \frac{\mu}{T^2}\,\text{grad}\,T\right] + L_{22}\left[-\frac{1}{T^2}\,\text{grad}\,T\right]$$

$\hookrightarrow$ struja topline

$\hookrightarrow$ generalna termodinamička teorija vođenja

* Dodatok: – je li ovo važno uopće?

Izvod prethodnih relacija: Jednadžbe transporta

Krećemo od termodinamike: $\frac{dN}{da\,dt}\hat{\ } = \frac{dN}{da\,dx}\frac{dx}{dt}$ površina

$dQ = T\,dS \quad / : dt \;;\; \text{grad}$

$\vec{w} = T\,\vec{j}_S \longrightarrow \vec{w} = \vec{j}_\varepsilon - \mu \vec{j}_N$

↑ struja topline ↑ struja entropije

(vrijedi $\vec{j} = e \cdot \vec{j}_N$) $\hookrightarrow$ električna struja!

$T\,dS = dU - \mu\,dN$ → ovo nam je rad

$\Rightarrow T\,\vec{j}_S = \vec{j}_\varepsilon - \mu\,\vec{j}_N$

struja energije; struja čestica

$$\vec{j}_\varepsilon = 2 \sum_n {\sum_{\vec{k}}}' \tilde{\mathcal{E}}_n(\vec{k})\,\vec{v}_n(\vec{k})\,f_n(\vec{k})$$
$\hookrightarrow$ od spina; $\tilde{\mathcal{E}}_n(\vec{k}) = \frac{\mathcal{E}_n(\vec{k})}{V}$ → energija po jedinici volumena

$$= \cancel{2} \sum_n \frac{\cancel{V}}{(2\pi)^3_{4\pi^3}} \int d^3k\, \frac{\mathcal{E}_n(\vec{k})}{\cancel{V}}\, \vec{v}_n(\vec{k})\, f_n(\vec{k})$$

$$= \sum_n \int \frac{d^3k}{4\pi^3}\, \mathcal{E}_n(\vec{k})\, \vec{v}_n(\vec{k})\, f_n(\vec{k})$$

$$\vec{j}_N = 2 \sum_n \sum_{\vec{k}} \vec{v}_n(\vec{k})\, \frac{f_n(\vec{k})}{V} = 2 \sum_n \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3}\, \vec{v}_n(\vec{k})\, f_n(\vec{k})$$

$$= \sum_n \int \frac{d^3k}{4\pi^3}\, \vec{v}_n(\vec{k})\, f_n(\vec{k})$$

za ovaj dio $\int$ iščezava: $f^{o}_n(\vec{k}) + g_n(\vec{k})$

$$\Rightarrow \vec{w} = \sum_n \int \frac{d^3k}{4\pi^3} \left[\mathcal{E}_n(\vec{k}) - \mu\right] \vec{v}_n(\vec{k})\, \underline{f_n(\vec{k})}$$

funkcija raspodjele u neravnotežnim uvjetima

Ashcroft/Mermin str. 254

$$f(\vec{k}) = f^{o}(\vec{k}) + \tau(\mathcal{E}(\vec{k}))\left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}\right)\vec{v}(\vec{k}) \cdot \left[-e\vec{\mathcal{E}} + \frac{\mathcal{E}(\vec{k}) - \mu}{T}(-\nabla T)\right]$$

$$\vec{\mathcal{E}} = \vec{E} + \frac{\vec{\nabla}\mu}{e}$$

↙ iz toga konstruiramo struje

← dio $\sim \vec{\mathcal{E}}$ i dio $\sim (-\nabla T)$

$$\left.\begin{aligned} \vec{j} &= L^{11}\vec{\mathcal{E}} + L^{12}(-\vec{\nabla}T) \\ \vec{w} &= L^{21}\vec{\mathcal{E}} + L^{22}(-\vec{\nabla}T) \end{aligned}\right\} *$$

$$\mathcal{L}^{(\alpha)} = e^2 \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3}\left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}\right)\tau(\mathcal{E}(\vec{k}))\,\vec{v}(\vec{k})\,\vec{v}(\vec{k})\,(\mathcal{E}(\vec{k}) - \mu)^\alpha$$

$L^{11} = \mathcal{L}^{(0)} \qquad L^{21} = T\,L^{12} = -\frac{1}{e}\mathcal{L}^{(1)}$

$L^{22} = \frac{1}{e^2 T}\mathcal{L}^{(2)}$

J. H. Ziman : Principles of the Theory of Solids
(poglavlje 7, Transport Properties, str. 211)

Transportna svojstva

• Boltzmannova jednodžba

- na nosioce u metalima i poluvodičima može se utjecati vanjskim poljima i temperaturnim gradijentom.
- oni također trpe gubitke energije i momenta raspršenjem na nečistoćama, fononima itd.
- ti procesi (raspršenja i akceleracija elektrona vanjskim poljem) se moraju nekako međusobno uravnotežiti
- razmatramo transportna svojstva pod utjecajem konstantnih polja
- transportna jednodžba je Boltzmanova jednodžba
- veličina koju promatramo je $f_{\vec{k}}(\vec{r})$: lokalna koncentracija nosilaca u stanju stanju $\vec{k}$ u okolini točke $\vec{r}$ u prostoru

Razmotrimo kako se $f_{\vec{k}}(\vec{r})$ može mijenjati u vremenu.
Postoje tri tipa efekata:

(i) Nosioci ulaze u područje oko $\vec{r}$ i izlaze iz njega.
Pretpostavimo da je $\vec{v}_{\vec{k}}$ brzina nosioca u stanju $\vec{k}$.
U vremenskom intervalu t on će preći udaljenost $t\vec{v}_{\vec{k}}$.
Pod pp valjanosti Liouvilleovog tm. (invarijantnost volumena okupiranog u faznom prostoru) broj nosilaca u okolici $\vec{r}$ u vremenu t jednak je broju nosilaca u okolici $\vec{r}-t\vec{v}_k$ u vremenu 0:

$$f_{\vec{k}}(\vec{r},t) = f_{\vec{k}}(\vec{r}-t\vec{v}_k, 0) = f_{\vec{k}}(\vec{r},0) - t\vec{v}_{\vec{k}}\frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial \vec{r}} + \dots$$

=> promjena distribucije u vremenu zbog difuzije jest:

$$\left.\frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial t}\right|_{diff} = -\vec{v}_{\vec{k}}\frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial \vec{r}} = -\vec{v}_k \vec{\nabla} f_{\vec{k}}$$

(ii) vanjska polja mijenjaju valni vektor svakog nosioca

$$\dot{\vec{k}} = \frac{e}{\hbar}\left(\vec{E} + \frac{1}{c}\vec{v}_k \times \vec{H}\right)$$

→ možemo to razmatrati kao i brzinu u k-prostoru

↳ analognim razmatranjem kao pod (i):

$$f_{\vec{k}}(\vec{r},t) = f_{\vec{k}-\dot{\vec{k}}t}(\vec{r},0)$$

=> distribucija se zbog polja mijenja na sljedeći način:

$$\left.\frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial t}\right|_{field} = -\dot{\vec{k}}\frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial \vec{k}} = -\frac{e}{\hbar}\left(\vec{E} + \frac{1}{c}\vec{v}_k \times \vec{H}\right)\frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial \vec{k}}$$

$$\frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial \vec{k}} = \nabla_{\vec{k}} f_{\vec{k}}$$

(iii) Efekti raspršenja su nešto kompliciraniji, pa ćemo se mi većinom ograničiti na elastična raspršenja.

$$\left.\frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial t}\right|_{scatt.} = \int \left\{ f_{\vec{k}'}(1-f_{\vec{k}}) - f_{\vec{k}}(1-f_{\vec{k}'})\right\} Q(\vec{k},\vec{k}')\, d\vec{k}'$$

Proces raspršenja iz $\vec{k}$ u $\vec{k}'$ smanjuje $f_{\vec{k}}$. Vjerojatnost tok procesa ovisi o $f_{\vec{k}}$ - broju nosilaca u stanju $\vec{k}$ i o $(1-f_{\vec{k}'})$ - broju vakancija (šupljina) dostupnih u konačnom stanju. Također postoji i inverzni proces $\vec{k}' \to \vec{k}$ koji povećava $f_{\vec{k}}$ a koji ima težinu $f_{\vec{k}'}(1-f_{\vec{k}})$.
Sumira se preko svih ostalih mogućih stanja $\vec{k}'$.
Za svaku vrijednost $\vec{k}$ i $\vec{k}'$ $\exists$ bazična vjerojatnost prijelaza $Q(\vec{k},\vec{k}')$ koja mjeri vjerojatnost prijelaza u jedinici vremena ako znamo da je $\vec{k}$ stanje okupirano a $\vec{k}'$ prazno. Princip mikroskopske reverzibilnosti nam kaže da je ta veličina ista i za prelaz iz $\vec{k}'$ u $\vec{k}$.

Boltzmannova jednodžba nam kaže da je u bilo kojoj točki i za bilo koju vrijednost $\vec{k}$ netto promjena od $f_{\vec{k}}(\vec{r}) = 0$ tj.:

BOLTZMANOVA JEDNADŽBA

$$\left.\frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial t}\right|_{scatt} + \left.\frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial t}\right|_{field} + \left.\frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial t}\right|_{diff.} = 0$$

Primijetimo da je to stacionarno stanje, a ne ravnotežno stanje koje označavamo sa $f_{\vec{k}}^0$ i koje vrijedi kod su polja i temperaturni gradijenti odsutni.

Ako i samo vanjsko polje varira u vremenu onda se ova tri člana moraju dodati vremenskoj varijaciji $f_{\vec{k}}$ u odgovoru na tu silu.

Ali, mi pretpostavljamo da se stacionarna raspodjela ne razlikuje puno od ravnotežne, pa pišemo:

$$g_{\vec{k}} = f_{\vec{k}} - f_{\vec{k}}^0$$

gdje je:

$$f_{\vec{k}}^0 = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_{\vec{k}}-\mu}{k_B T}} + 1} = f^0(\varepsilon_{\vec{k}}) \qquad (*)$$

Ovdje moramo biti oprezni, kako je $f_{\vec{k}}^0$ definiran kod temperatura varira iz točke u točku?
Pp. da postoji dobro definirana temperatura $T(\vec{r})$ u svakoj točki i pišemo:

$$g_{\vec{k}}(\vec{r}) = f_{\vec{k}}(\vec{r}) - f_{\vec{k}}^0\{T(\vec{r})\}$$

Ako imamo poteškoća u otkrivanju kako treba izgledati $T(\vec{r})$ možemo zahtijevati da konačno rješenje zadovoljava neki dodatni uvjet npr.

$$\int g_{\vec{k}}(\vec{r})\, d\vec{k} = 0$$

$$\overline{\alpha_i \alpha_j} = -\sum_k g^{ik}\,\overline{X_k \alpha_j} = g^{ij}$$

Zbog invarijantnosti jednodžbi gibanja na vremenski obrat korelaciona funkcija mora imati svojstvo:

$$\overline{\alpha_i(t)\,\alpha_j(t+\tau)} = \overline{\alpha_i(t)\,\alpha_j(t-\tau)} \qquad \text{tj. alternativno}$$

$$\overline{\alpha_i(t)\,\alpha_j(t+\tau)} = \overline{\alpha_i(t+\tau)\,\alpha_j(t)}$$

$$\Rightarrow \quad \overline{\alpha_i(t)\left[\alpha_j(t+\tau)-\alpha_j(t)\right]} = \overline{\alpha_j(t)\left[\alpha_i(t+\tau)-\alpha_i(t)\right]}$$

Sada pretpostavljamo da regresija raspada fluktuacija slijedi ordinarne fenomenološke makroskopske zakone kao što su:

$$\vec{j}_e = \sigma\cdot\vec{E} \quad ; \quad \vec{j}_Q = -K\,\underbrace{\frac{d\tau}{d\vec{x}}}_{k_B\nabla T} \quad (\tau = k_B T) \quad ; \quad \vec{j}_n = -D\,\overbrace{\frac{dn}{dx}}^{\nabla n}$$

Ohmov zakon (gustoća električne struje)

Fourierov zakon (gustoća termalne struje)

Fickov zakon (gustoća struje čestica)

Pretpostavljamo egzistenciju linearnih relacija oblika:

$$\overline{d\alpha_i/dt} = \sum c_{ij}\alpha_j \qquad \alpha_i = -\sum g^{ik}X_k$$

ili

$$\boxed{J_i = \overline{d\alpha_i/dt} = \sum L_{ij}X_j}$$

Ovdje je:
$$\overline{d\alpha_i/dt} = \tau^{-1}\left[\alpha_i(t+\tau)-\alpha_i(t)\right]$$

τ se uzima da je duže od vremena sudara za individualni proces i kraće od vremena raspada makroskopske fluktuacije.

Kombiniranjem relacija:
$$X_i = \frac{\partial\sigma}{\partial\alpha_i} = -\sum g_{ik}\alpha_k \quad ; \quad J_i = \frac{d\alpha_i}{dt} = \sum L_{ij}X_j$$

dobivamo:
$$\frac{d\sigma}{dt} = \sum X_i J_i$$

$$\Rightarrow \quad \overline{\alpha_i(t)\sum_k L_{jk}X_k} = \overline{\alpha_j(t)\sum_k L_{ik}X_k}$$

$$\Rightarrow \quad -\sum_k L_{jk}\delta_{ki} = -\sum_k L_{ik}\delta_{kj}$$

ili $\boxed{L_{ji} = L_{ij}}$ Onsagerova relacija

$$X_2 = -\frac{\Delta\varphi}{\tau} - \frac{\Delta\tau}{q}\frac{\partial}{\partial\tau}\left(\frac{\mu}{\tau}\right)$$ → generalizirana sila za električnu struju

Označimo sa $\alpha_1,\dots,\alpha_n$ odstupanja (devijacije) određenih fizikalnih parametara od njihovih ravnotežnih vrijednosti

$$\Rightarrow \quad \Delta\sigma = -\frac{1}{2}\sum g_{ik}\alpha_i\alpha_k$$

pozitivno definitna jer se pomicanjem od ravnoteže σ smanjuje (u ravnoteži max.)

$$\Delta\sigma = \sigma(\alpha_1^0,\dots,\alpha_n^0) - \sigma(\alpha_1^0+\alpha_1,\dots,\alpha_n^0+\alpha_n)$$
$$= \sigma(\alpha_1^0,\dots,\alpha_n^0) - \sigma(\alpha_1^0,\dots,\alpha_n^0) - \underbrace{\sum_{i=1}^{n}\frac{\partial\sigma}{\partial\alpha_i^0}\cdot\alpha_i}_{=0} - \frac{1}{2}\sum_{i,k}\overbrace{\frac{\partial^2\sigma}{\partial\alpha_i^0\partial\alpha_k^0}}^{g_{ik}}\alpha_i\alpha_k - \dots$$

jer je entropija max u ravnotežnom stanju pa $\frac{\partial\sigma}{\partial\alpha_i^0} = 0 \;\forall i$

$$\Rightarrow \quad \Delta\sigma \cong -\frac{1}{2}\sum_{i,k} g_{ik}\alpha_i\alpha_k \qquad \text{(u najnižem redu)}$$

Uvodimo veličinu:

$$X_i = \frac{\partial\sigma}{\partial\alpha_i} = \frac{\partial}{\partial\alpha_i}\left[-\frac{1}{2}\sum_{jk} g_{jk}\alpha_j\alpha_k\right] = -\frac{1}{2}\left[\sum_{jk} g_{jk}\delta_{ji}\alpha_k\right] - \frac{1}{2}\left[\sum_{jk} g_{jk}\alpha_j\delta_{ik}\right]$$

$$= -\frac{1}{2}\sum_{k} g_{ik}\alpha_k - \frac{1}{2}\sum_{j}\underbrace{g_{ji}}_{=g_{ij}}\alpha_j = -\sum g_{ik}\alpha_k$$

$$X_i = -\sum g_{ik}\alpha_k$$ → koja djeluje kao sila za ireverzibilni ili transportni proces

↳ X_i nazivamo generalizirana sila

Ako je g^{ik} recipročna matrica od g_{ik} onda imamo:

$$\alpha_i = -\sum g^{ik}X_k$$

$\sigma = \log\Delta\Gamma$ ⇒ vjerojatnost nalaženja sistema sa parametrima u intervalu $\vec\alpha, \vec\alpha + d\vec\alpha$ je:

$$P(\vec\alpha)\,d\vec\alpha = \frac{e^{\sigma}d\vec\alpha}{\int e^{\sigma}d\vec\alpha}$$

$$\overline{\alpha_i X_j} = \int \alpha_i X_j P\,d\vec\alpha = \int \alpha_i \frac{\partial P}{\partial\alpha_j}\,d\vec\alpha$$

Parcijalnom integracijom:

$$\overline{\alpha_i X_j} = -\int P\,\delta_{ij}\,d\vec\alpha = -\delta_{ij}$$

$$\overline{X_i X_j} = -\sum_k g_{ik}\,\overline{\alpha_k X_j} = g_{ij}$$

$$\Rightarrow \quad d\sigma = \frac{dU}{\tau} + \frac{1}{\tau}\sum_\nu X_\nu dx_\nu - \frac{1}{\tau}\sum \mu_i dN_i$$

tj.

$$dU = \tau\, d\sigma - \sum X_\nu dx_\nu + \sum \mu_i dN_i$$

$$d\sigma = \frac{đQ}{\tau} \qquad dS = \frac{đQ}{T} \quad \Rightarrow \quad S = k\sigma$$

1: T, 0
2: $T+\Delta T$, $\Delta\varphi$

$n = -n_1 = n_2$
↳ broj elektrona naboja q koji pređu iz 1 u 2

Transfer energije:

$$\Delta U = -\Delta U_1 = \Delta U_2$$

$$\Delta\sigma_1 = -\frac{\Delta U}{\tau} + \left[\frac{\mu}{\tau}\right] n \qquad \mu(\tau)$$

$\mu \to$ kemijski potencijal (Fermi nivo) za $\varphi = 0$.

$$\Delta\sigma_2 = \frac{\Delta U}{\tau+\Delta\tau} - \left[\frac{\mu(\tau+\Delta\tau) + q\Delta\varphi}{\tau+\Delta\tau}\right] n$$

$$\Delta\sigma = \Delta\sigma_1 + \Delta\sigma_2 = \Delta U\left[\frac{1}{\tau+\Delta\tau} - \frac{1}{\tau}\right] - n\left[\frac{\mu(\tau+\Delta\tau)}{\tau+\Delta\tau} - \frac{\mu}{\tau} + \frac{q\Delta\varphi}{\tau+\Delta\tau}\right]$$

$$\frac{1}{\tau+\Delta\tau} = \frac{1}{\tau}\,\frac{1}{1+\frac{\Delta\tau}{\tau}} = \frac{1}{\tau}\left[1 - \frac{\Delta\tau}{\tau} + \dots\right]$$

$$\mu(\tau+\Delta\tau) = \mu(\tau) + \Delta\tau\,\frac{\partial\mu}{\partial\tau} + \dots$$

$$\Rightarrow \quad \frac{\mu(\tau+\Delta\tau)}{\tau+\Delta\tau} \cong \left[\mu(\tau) + \Delta\tau\frac{\partial\mu}{\partial\tau}\right]\left[\frac{1}{\tau} - \frac{\Delta\tau}{\tau^2}\right]$$

$$\cong \frac{\mu(\tau)}{\tau} - \mu\frac{\Delta\tau}{\tau^2} + \frac{\Delta\tau}{\tau}\frac{\partial\mu}{\partial\tau} = \frac{\mu}{\tau} + \Delta\tau\frac{\partial}{\partial\tau}\left(\frac{\mu}{\tau}\right)$$

↳ zadržavamo članove linearne u $\Delta\tau$

$$\frac{q\Delta\varphi}{\tau+\Delta\tau} \simeq q\Delta\varphi\left[\frac{1}{\tau} - \frac{\Delta\tau}{\tau^2}\right] \simeq \frac{q\Delta\varphi}{\tau}$$

$\Delta\varphi\cdot\Delta\tau$
↳ zanemarimo

$$\Rightarrow \quad \Delta\sigma \cong \Delta U\left[-\frac{\Delta\tau}{\tau^2}\right] - nq\left[\frac{\Delta\tau}{q}\frac{\partial}{\partial\tau}\left(\frac{\mu}{\tau}\right) + \frac{\Delta\varphi}{\tau}\right] \qquad \Big/ \frac{d}{dt}$$

$$\frac{d\Delta\sigma}{dt} = \frac{d(\Delta U)}{dt}\left(-\frac{\Delta\tau}{\tau^2}\right) - q\frac{dn}{dt}\left[\frac{\Delta\varphi}{\tau} + \frac{\Delta\tau}{q}\frac{\partial}{\partial\tau}\left(\frac{\mu}{\tau}\right)\right]$$

$$= \sum_i J_i X_i$$

$J_1 = \frac{d(\Delta U)}{dt}$ = struja energije (termalna) $= W$

$X_1 = \left(-\frac{\Delta\tau}{\tau^2}\right)$ = generalizirana sila za struju energije

$J_2 = q\frac{dn}{dt}$ = električna struja $= I$

Općeniti transportni koeficijenti

→ pp imamo temperaturni gradijent i električno polje
→ ako zanemarimo efekte oblika i veličine Boltzmanova jednadžba je:

$$\left(-\frac{\partial f^\circ}{\partial\varepsilon}\right)\vec{v}_k\left\{\frac{\varepsilon(\vec{k})-\mu}{T}(-\nabla T) + e\left(\vec{E} - \frac{1}{e}\nabla\mu\right)\right\} = -\frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial t}\Big|_{scatt.}$$

$\Rightarrow$ rješenje:

$$f_{\vec{k}} - f_{\vec{k}}^\circ = \left(-\frac{\partial f^\circ}{\partial\varepsilon}\right)\tau\,\vec{v}_{\vec{k}}\cdot\left[e\left(\vec{E} - \frac{1}{e}\nabla\mu\right) + \frac{\varepsilon(\vec{k})-\mu}{T}(-\nabla T)\right]$$

$\Rightarrow$ Flux energije po jedinici volumena:

$$\vec{U} = 2\int f_{\vec{k}}\{\varepsilon(\vec{k}) - \mu\}\,\vec{v}_{\vec{k}}\,d\vec{k}$$

$\vec{U} = \vec{W}$

tenzori K_0, K_1, K_2

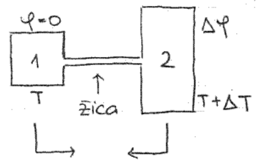
$$\Rightarrow \quad \vec{j} = e^2 K_0\cdot\vec{E} + \frac{e}{T}K_1(-\nabla T)$$

$$\vec{W} = eK_1\vec{E} + \frac{1}{T}K_2(-\nabla T)$$

Termalna vodljivost:

$$f_{\vec{k}} - f_{\vec{k}}^\circ = \left(-\frac{\partial f^\circ}{\partial\varepsilon}\right)\left(\frac{\varepsilon-\mu}{T}\right)\tau\,\vec{v}_k(-\nabla T)$$

Kittel: "Elementary Statistical Physics" (poglavlje 34) (str. 163)



toplinski spremnici

Električna struja I i struja topline W u homogenom vodiču su vezane s razlikom potencijala $\Delta\varphi$ i temperature ΔT na krajevima vodiča preko relacija oblika:

$$I = l_{11}\Delta\varphi + l_{12}\Delta T$$

$$W = l_{21}\Delta\varphi + l_{22}\Delta T$$

↳ prijenos energije i naboja kroz žicu

Uzmimo $\sigma = \sigma(U, x_\nu, N_i)$

→ npr. V.

U - unutrašnja energija
x_ν - set vanjskih parametara koji opisuju sistem
N_i - broj molekula i-te vrste

$$d\sigma = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial U}\right)dU + \sum_\nu\left(\frac{\partial\sigma}{\partial x_\nu}\right)dx_\nu + \sum_i\left(\frac{\partial\sigma}{\partial N_i}\right)dN_i$$

$$\frac{\partial\sigma}{\partial U} = \frac{1}{\tau} \qquad \tau = k_B T$$

$$\Rightarrow \quad g_k = \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right) \tau \vec{v}_k \cdot e\vec{E}$$

$$\vec{j} = 2\int e \vec{v}_k f_k \, d\vec{k} = 2\int e \vec{v}_k g_k \, d\vec{k} \qquad \left(\text{jer } \int e\vec{v}_k f_k^0 d\vec{k} = 0\right)$$

$$= \frac{1}{4\pi^3} \iint e^2 \tau \vec{v}_k (\vec{v}_k \vec{E}) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right) \frac{dS}{\hbar v_k} \cdot d\varepsilon$$

u metalima $\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}$ ponaša se kao δ-funkcija na fermi nivou.

↳ prebacujemo se na integraciju preko površine konstantne energije

$$\vec{j} = \frac{1}{4\pi^3} \frac{e^2\tau}{\hbar} \int \frac{\vec{v}_k \cdot \vec{v}_k \, dS_F}{v_k} \vec{E} = \sigma \cdot \vec{E}$$

$$\sigma = \frac{1}{4\pi^3} \frac{e^2 \tau}{\hbar} \int \frac{\vec{v}_k \vec{v}_k \, dS_F}{v_k} \qquad \text{tenzor vodljivosti}$$

Kubični kristali $\mapsto$ σ skalar ; slučaj $\vec{E}, \vec{j}$ u x-smjeru:

$$(\vec{v}_k \cdot \vec{v}_k \cdot \vec{E})_x = v_x^2 E = \frac{1}{3} v^2 E$$

$$\sigma = \frac{1}{4\pi^3} \frac{e^2\tau}{\hbar} \frac{1}{3} \int v \, dS_F = \frac{1}{4\pi^3} \frac{e^2}{\hbar} \frac{1}{3} \int \Lambda \, dS_F$$

$\Lambda = \tau v$ srednji slobodni put

$$f_k = f_k^0 - \frac{\partial f_k^0}{\partial \varepsilon(\vec{k})} \frac{\partial \varepsilon(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \cdot \frac{e\tau}{\hbar} \vec{E} = f^0\left(\vec{k} - \frac{e\tau}{\hbar}\vec{E}\right)$$

(Taylor)

$\Rightarrow$ Fermi površina se miče za iznos $(e\tau/\hbar)\vec{E}$ u $\vec{k}$-prostoru

$$f_k = f^0(\varepsilon_k - e\tau \vec{v}_k \cdot \vec{E}) \qquad \delta \varepsilon_k = e\tau \vec{v}_k \cdot \vec{E}$$

Driftna brzina $\delta\vec{v}$:

$$\delta \vec{v} \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial \vec{v}} = e \vec{v}\, \vec{E} \cdot \tau \qquad \delta\vec{v} = \frac{e\tau v}{m v} \vec{E} \quad (*)$$

(**) $\vec{j} = n e \, \delta\vec{v}$ $\qquad$ $n \to$ broj čestica po jedinici volumena

$$\Rightarrow \quad \sigma = \frac{ne^2\tau}{m} = n|e|\mu$$

Definira se mobilnost nosilaca: $\mu = \frac{|e|\tau}{m}$

$$\sigma = n_e |e| \mu_e + n_h |e| \mu_h$$

μ_h ↳ mobilnost šupljina

μ_e ↳ mobilnost elektrona

itd.

$\Rightarrow$ Boltzmannova jednadžba postoje:

$$-\vec{v}_k \frac{\partial f_k}{\partial \vec{r}} - \frac{e}{\hbar}\left(\vec{E} + \frac{1}{c}\vec{v}_k \times \vec{H}\right) \cdot \frac{\partial f_k}{\partial \vec{k}} = -\frac{\partial f_k}{\partial t}\Big|_{scatt.}$$

tj.

$$-\vec{v}_k \frac{\partial f_k^0}{\partial T} \nabla T - \frac{e}{\hbar}\left(\vec{E} + \frac{1}{c}\vec{v}_k \times \vec{H}\right) \frac{\partial f_k^0}{\partial \vec{k}}$$

$$= -\frac{\partial f_k}{\partial t}\Big|_{scatt.} + \vec{v}_k \frac{\partial g_k}{\partial \vec{r}} + \frac{e}{\hbar}\left(\vec{E} + \frac{1}{c}\vec{v}_k \times \vec{H}\right) \frac{\partial g_k}{\partial \vec{k}}$$

Uvrštavanjem (*) i kinematičkog principa:

$$\vec{v}_k = \nabla_k \nu_k = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon(\vec{k})}{\partial \vec{k}}$$

dobivamo:

$$\left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right) \vec{v}_k \cdot \left\{-\frac{\varepsilon(\vec{k}) - \mu}{T} \nabla T + e\left(\vec{E} - \frac{1}{e}\nabla \mu\right)\right\}$$

$$= -\frac{\partial f_k}{\partial t}\Big|_{scatt} + \vec{v}_k \frac{\partial g_k}{\partial \vec{r}} + \frac{e}{\hbar c}(\vec{v}_k \times \vec{H}) \cdot \frac{\partial g_k}{\partial \vec{k}}$$

↳ To je linearizirana Boltzmannova jednadžba (ispustili smo član $\vec{E} \cdot \frac{\partial g_k}{\partial \vec{k}}$ koji je reda E^2 i odgovara odstupanjima od Ohmovog zakona. Također član $\vec{v}_k \cdot (\vec{v}_k \times \vec{H})$ identički iščezava.

Ako uvrstimo izraz za $\frac{\partial f_k}{\partial t}\Big|_{scatt}$ vidimo da je Boltzmannova jednadžba linearna integro-diferencijalna jednadžba za $g_k(\vec{r})$ (odstupanje od ravnotežne distribucije).

Električna vodljivost

pp: imamo samo električno polje $\vec{E}$ u „beskonačnom" mediju koji držimo na konstantnoj temperaturi

$\Rightarrow$ jednadžba postoje: $\qquad$ homogen medij: $\nabla_r \ldots = 0$

$$\left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right) \vec{v}_k \cdot e\vec{E} = -\frac{\partial f_k}{\partial t}\Big|_{scatt.} = \int (f_k - f_{k'}) Q(\vec{k}, \vec{k}') \, d\vec{k}'$$

$$= \int (g_k - g_{k'}) Q(\vec{k}, \vec{k}') \, d\vec{k}'$$

Umjesto da jednadžbu rješavamo direktno uvodimo fenomenološku pretpostavku:

$$-\frac{\partial f_k}{\partial t}\Big|_{scatt} = \frac{1}{\tau} g_k \qquad \text{tj. uvodimo vrijeme relaksacije } \tau.$$

Ako isključimo polje onda će se g_k raspodati u nulu prema zakonu:

$$-\frac{\partial g_k}{\partial t} = \frac{g_k}{\tau}$$

$$g_k(t) = g_k(0)\, e^{-t/\tau}$$

Kod na naš problem homogenog vodiča primjenimo relaciju

$J_i = \sum_j L_{ij} X_j$ gdje L_{ij} zadovoljavaju Onsagerovu relaciju $L_{12}=L_{21}$

dobivamo : $\nearrow \tau = k_B T$

$$I = L_{11}\left[-\frac{\Delta\varphi}{\tau} - \frac{\Delta\tau}{q}\frac{\partial}{\partial\tau}\left(\frac{\mu}{\tau}\right)\right] + L_{12}\left(-\frac{\Delta\tau}{\tau^2}\right)$$

$$W = L_{21}\left[-\frac{\Delta\varphi}{\tau} - \frac{\Delta\tau}{q}\frac{\partial}{\partial\tau}\left(\frac{\mu}{\tau}\right)\right] + L_{22}\left(-\frac{\Delta\tau}{\tau^2}\right)$$

Ili u našem zapisu : ↓ ako imamo samo ΔT, a ne i $\Delta\varphi$,

$$\vec{j} = L_{11}\left[-\frac{1}{T}\vec{\nabla}\mu + \frac{\mu}{T^2}\vec{\nabla}T\right] + L_{12}\left[-\frac{1}{T^2}\vec{\nabla}T\right]$$

$$\vec{w} = L_{21}\left[-\frac{1}{T}\vec{\nabla}\mu + \frac{\mu}{T^2}\vec{\nabla}T\right] + L_{22}\left[-\frac{1}{T^2}\vec{\nabla}T\right]$$

$$I = \frac{\Delta Q}{\Delta t}$$

$$\vec{j} = \underbrace{\frac{\Delta Q}{\Delta V}}_{g_Q} \cdot \frac{\Delta\vec{r}}{\Delta t} = I \cdot \frac{\Delta\vec{r}}{\Delta V}$$

-> vidi se da struja naboja nastaje i zbog $\vec{\nabla}T$, a struja topline i zbog $\vec{\nabla}\mu$ (kemijski potencijal)
- u svakoj struji $\vec{\nabla}\mu$ i $\vec{\nabla}T$ imaju ulogu!

To opisuju koeficijenti L_{12} i L_{21} (Onsagerove relacije simetričnosti)

L_{ij} : ONSAGER-ovi koeficijenti : 3 nezavisna transportna koeficijenta jer vrijedi

$\boxed{L_{12} = L_{21}}$ Onsagerova relacija (vrijedi uz ovakav izbor)

↳ posljedica činjenice da su korelacijske funkcije za fluktuiranje brzina (naboja..) invarijantne obzirom na izmjenu predznaka vremena (ako su sile u hamiltonijanu tokve

↳ to uopće nije trivijalno

Mi se bavimo ireverzibilnom termodinamikom

=> jednadžba : $\dot{v} = -\frac{1}{\tau}v$ nije dobra (jer nije invarijantna s obzirom na $t \to -t$) ($\frac{1}{\tau}$ → to znači da teži nuli, ali ne ide od nule)

→ treba dodati stohastičku silu

$$\dot{v} = -\frac{1}{\tau}v + \xi(t)$$

invar. obzirom na inverziju vremena: fluktuacije od ravnoteže jednako su vjerojatne kao fluktuacije prema ravnoteži (oko je neko gibanje moguće u jednom smjeru moguće i u drugom)

↳ ~~stoji ∀ interakcije Brownove čestice sa okolinom (okolnim česticama)~~ sistematska sila (sila otpora proporcionalna brzini)

ali i kod se čestica zaustavi molekule „ju je kljucaju"

- ne pojavljuje se strelica vremena.

22.5.2002.

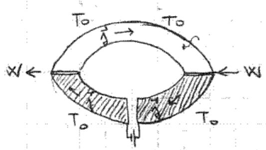
$L_{21} = L_{12}$ → proizlazi iz invarijantnosti jednadžbi gibanja na inverziju vremena

$\vec{j}, \vec{w}$ → drugačijim grupiranjem simetrija ne bi bila slomljena već „sakrivena" (ne bi se ovako lijepo vidjela)

Peltierov efekt

- bimetalni spoj
- kroz njega puštamo struju, a da ga cijelog održimo na konst. T moramo jedan kraj zagrijavati, a drugi hladiti jer i struja elektrona ($\vec{j}$) nosi toplinu.

To nam pokazuje da je izotermna električna struja u metalu praćena termalnom strujom $\vec{w} = \Pi \cdot \vec{j}$, Π - Peltierov koeficijent.



- Krugom teče konstantna struja, ali Π se razlikuje za različite metale => stvara se razlika $\vec{w}$: da bi održali temperaturu konstantnom (T_0) moramo grijati jedan, a hladiti drugi kraj!
↳ jer je izotermalna električna struja u metalu popraćena termalnom strujom

Ako namjestimo $\boxed{\vec{\nabla}T \text{ na } 0}$

Drugačija konstrukcija : (relacije (*))

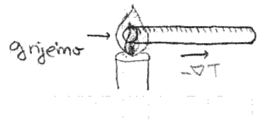
$$\vec{j} = L^{11}\frac{\vec{\nabla}\mu}{e} + L^{12}(-\vec{\nabla}T) \qquad \vec{\mathcal{E}} = \vec{E} + \frac{\vec{\nabla}\mu}{e}$$

$$\vec{w} = L^{21}\frac{\vec{\nabla}\mu}{e} + L^{22}(-\vec{\nabla}T) \qquad \vec{E} = Q\nabla T = 0$$

$\vec{\nabla}T = 0 \Rightarrow \Pi = \frac{L^{21}}{L^{11}} \equiv T \cdot Q$ → Kelvinova relacija (Lord Kelvin)

$Q = \frac{1}{e}\frac{\partial\mu}{\partial T}$? → termoelektrična snaga

Možemo napraviti i „otvoreni krug" ($\vec{j} = 0$ - ne teče električna struja) :



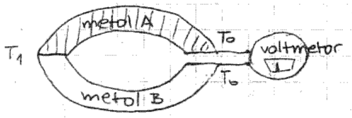
$\vec{j} = 0 \Rightarrow \vec{\nabla}\mu \sim \vec{\nabla}T$

(postoji gradijent kem. potencijala iako je $\vec{j} = 0$)

(Seebeck efekt)

Ashcroft / Mermin (str. 256.)

- **Termoelektrična snoga:**



→ ∃ gradijent temperature
→ ne dozvoljava se tok električne struje
→ ∃ razlika elektrostatskih potencijala između područja metala na višoj i nižoj temperaturi
↳ Seebeck effect

↳ krug za mjerenje razlike termoelektričnih napona nastalih u dva različita metala, gdje u svakom od njih temperatura varira od T_0 do T_1 (izravno mjerenje). Točke u krugu između kojih je postavljen voltmetar imaju različite elektrostatske i kemijske potencijale (iako će elektroni teći iz jednog u drugi metal da izjednače kemijske potencijale u točkama kontakta još uvijek ∃ razlika kemijskih potencijala između točaka na koje je priključen voltmetar jer je temperaturna ovisnost kemijskog potencijala različita u različitim metalima)

Voltmetar očitava veličinu $I \cdot R$ gdje je I mala struja koja teče kroz veliki otpor R. Esencijalno je uočiti da el. struja ne teče samo zbog električnog polja $\vec{E}$, nego zbog $\vec{\mathcal{E}} = \vec{E} + (1/e)\vec{\nabla}\mu$ jer gradijent kemijskog potencijala vodi na difuzijsku struju (uz struju koja se mehanički pokreće električnim poljem). Kao rezultat voltmetar će očitavati $-\int \vec{\mathcal{E}}\, d\vec{\ell}$, a ne $-\int \vec{E}\, d\vec{\ell}$ (kombinacija gradijenata električnog potencijala i kemijskog potencijala)

$$(\vec{E} = -\nabla V_{el.}(\vec{r}) \rightarrow V_{el}(\vec{r}) = -\int \vec{E}\, d\vec{\ell})$$

Termoelektrična snaga metala (termosnaga) Q definira se kao:

$$-\int \vec{\mathcal{E}}\, d\vec{\ell} = Q \Delta T \quad \text{ili} \quad \vec{\mathcal{E}} = Q \vec{\nabla} T$$

$$\vec{j} = L^{11}\vec{\mathcal{E}} + L^{12}(-\nabla T)$$

$$\vec{w} = L^{21}\vec{\mathcal{E}} + L^{22}(-\nabla T)$$

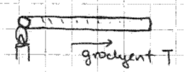
→ teče zanemariva električna struja

$$\Rightarrow L^{11}\vec{\mathcal{E}} = L^{12}\nabla T$$

$$\Rightarrow Q = \frac{L^{12}}{L^{11}}$$

- Seebeck effect

∃ temperaturni gradijent u dugom i tankom vodiču:



→ taj gradijent bi trebao biti popraćen električnim poljem u suprotnom smjeru.

$$\vec{E} = Q \nabla T$$

↳ termoelektrično polje

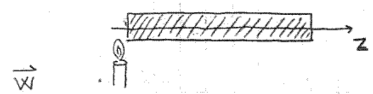
$$\vec{j} = 0$$

$$0 = L^{11}\vec{E} + L^{12}(-\nabla T)$$

$$\Rightarrow Q = \frac{L^{12}}{L^{11}}$$

Termalna vodljivost

- gledamo eksperimentalnu situaciju u kojoj je struja čestica nula.



$\vec{j} = 0$ globalno
(globalno struje nema, lokalna izmjena čestica)

grad $\mu \sim$ grad T
(termoel. modovi)

- gledamo metal u kojem T slabo varira

Termalna energija „teče" u smjeru suprotnom od $\vec{\nabla} T$. Ako topliji kraj metala konstantno grijemo (istom brzinom kojom T otječe) dobivamo ravnotežno stanje u kojem su prisutni $\vec{\nabla} T$ i uniformni tok - termalna struja ⇒ vektor ∥ smjeru toka T.

$$\text{vrijednost } \vec{w} = \frac{\text{termalna energija}}{\text{jedinica vremena} \times \text{jedinica površine} \perp \text{na tok}}$$

⇒ definirana je analogno struji

Za male temperaturne gradijente vrijedi:

$$\vec{\nabla} T \ll \quad \Rightarrow \quad \boxed{\vec{W}_{(z)} = K \cdot \vec{\nabla}_z T}$$

↳ termalna vodljivost

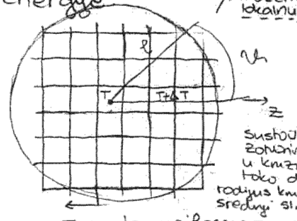
$$\vec{\nabla}_z = \frac{\partial}{\partial z}\hat{z}$$

$$\Rightarrow w = K \frac{dT}{dz}$$

jednadžba za vođenje topline

Proračun K

Neki sustav podijelimo na podsustave različite temperature i energije
↗ možemo def. lokalnu $T, S, \dots$



Sustav zatvorimo u kružnicu tako da je radijus kružnice = srednji sl. put ($\vec{e} - \vec{v} \cdot \vec{\tau}$)

T pada uniformno (čestice nose više termalne energije udesno nego ulijevo)

izmjena se vrši samo preko dimenzija sr. slob. puta!

- centralno možemo definirati lokalnu ravnotežu, možemo definirati lokalnu T, S, E u podsistemu koji je numeriran svojom pozicijom
- između podsistema se izmjenjuju čestice
- nose različitu unutrašnju energiju
- čestice imaju različitu energiju pa se energija širi s jedne strane
- sistem dijelimo na podsisteme koji su svi u ravnoteži → lokalna ravnoteža

- **pretpostavke modela:**

- zanemarimo razlike u raspodjeli temperature u kockicama T i $T + \Delta T$
- pretpostavimo neke čestice koje su nosioci topline
- isti broj čestica je s brzinama $\vec{v}$ i $-\vec{v}$.
- poslije svakog sudara čestica ima temperaturu u skladu s [illegible]

$W_z = \sum_{\vec v} n(\vec v) v_z \cdot [e(T+\Delta T) - e(T)]$

↳ Termalna energija / čestici

↳ suma po raspodjelama brzina

- dva podsistema izmjenjuju čestice - one su različitih energija
1.) - aproksimacija - dva podsistema imaju iste raspodjele po brzinama
2.) - još jedna pp - en. se širi kondukcijom, a ne konvekcijom (sudarima na površini)

- nismo pokazali da je izmjena čestica glavni proces širenja energije ali jest (u plinu)

Srednji slobodni put $\vec l = \vec v \cdot \tau$ pp. da je promjena temperature na $\vec l$ mala.

→ raspodjela normirana na 1.

$n(\vec v) = \rho_0 f(\vec v)$

↳ „gustoća čestica"

l - srednji slobodni put kinetička teorija plinova → izmjena čestica (en.) ograničena je na kuglu radijusa srednjeg sl. puta

$$\Delta T = \frac{dT}{dz} \underbrace{l\cos\vartheta}_{=l_z} = \frac{dT}{dz}(\tau v_z)$$

→ jer je promjena samo u smjeru z

$$W_z = \sum_{\vec v} n(\vec v)\, v_z [e(T+\Delta T) - e(T)] \simeq \sum_{\vec v} n(\vec v) v_z \Delta T \left(\frac{\partial e}{\partial T}\right)$$ po jed. volumenu

$$e(T_0+\Delta T) = e(T_0) + \Delta T \frac{\partial e}{\partial T}\Big|_{T_0} + \dots$$

$$= \sum_{\vec v} n(\vec v) v_z^2 \tau \frac{dT}{dz} \cdot C_v^{1\,\check{c}est.}$$

→ toplinski kapacitet po jedinici volumena i po čestici

$$W_z = C_v^{u\check{z}} \frac{dT}{dz} \cdot \tau \underbrace{\sum v_z^2 n(\vec v)}_{} = \underset{C_v^{\check{c}} \cdot \rho_0}{C_v} \frac{dT}{dz} \tau \cdot \underbrace{\sum v_z^2 f(\vec v)}_{}$$

korelaciona funkcija brzina-brzina u nesmetanom sistemu ↳ javlja se i kod električnog otpora

transportno relaksacijsko vrijeme (relaksacijsko vrijeme za brzinu jer se radi o kondukciji)

→ prijelaz na 3D:

$\langle v_x^2\rangle = \langle v_y^2\rangle = \langle v_z^2\rangle = \frac{1}{3}\overline{v^2}$

→ ovdje smo pp da je u ravnoteži raspodjela brzina izotropna, tj. korekcije zbog ∇T su vrlo male

$$\rightarrow W_z = \underbrace{C_v \frac{1}{3}\overline{v^2}\tau}_{K} \frac{dT}{dz}$$

Kondukcija - prijenos energije česticama (isto kao prijenos naboja)

196

→ Izrazili smo termalni koeficijent preko $\overline{v^2}$ → kaže da se radi o kondukciji; ograničena relaks. vremenom τ.

$$\vec W = \frac{1}{3}\overline{v^2}\tau C_v^{(p.vol)} \cdot \nabla T = K \nabla T \qquad C_v^{(p.vol)} \to \frac{C_v}{V}$$

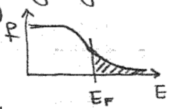
$K = \frac{1}{3}\tau \overline{v^2} C_v$

↳ sadrži svojstva sustava u term. ekvilibriju C_v i $\overline{v^2}$ te transportna svojstva τ

Posebni slučajevi:

a) Elektroni (fononi mogu nositi toplinu kondukcijom ali ne mogu električni naboj)

$\overline{v^2} = v_F^2$ jer su aktivni samo e^- na Fermijevoj površini ($\overline{v^2} \doteq v_F^2$ jer pretpostavljamo da sudjeluju samo elektroni s Fermi površine)



↳ (mala prijevara)

$$K_{el} = \frac{\pi^2 \rho_0 k_B^2 T}{3m^*}\tau$$

u aprox efektivne mase

„$\forall T$" $C_{el} \sim T$ jer se stalno nalazimo ispod T_F koja je

$$C_v = \frac{N\pi^2 k_B^2}{2\mu_0} T = \frac{N\pi^2 k_B^2 T m^*}{\hbar^2 k_F^2}$$

$2\varepsilon_F = \frac{k_F^2\hbar^2}{2m}$ $\quad v_F = \frac{\hbar k_F}{m^*}$ $\quad \mu_0 = \varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m^*}$

Termalna svojstva slobodnog elektronskog plina

$\varepsilon(\vec k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ Fermi Dirac: $\lim_{T\to 0} f_{\vec k s} = 1 \quad \varepsilon(\vec k) < \mu$

$= 0 \quad \varepsilon(\vec k) > \mu$

Za $T = 0$ $\quad f_{\vec k s} = 1 \quad \varepsilon(\vec k) < \varepsilon_F$

$= 0 \quad \varepsilon(\vec k) > \varepsilon_F$

Elektronski doprinos toplinskom kapacitetu pri konstantnom volumenu

$$c_v = \frac{T}{V}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V \qquad u = \frac{U}{V}$$

$$U = 2\sum_{\vec k} \varepsilon(\vec k) f(\varepsilon(\vec k))$$

u aprox. nezavisnih e^- ukupna unutrašnja energija je suma preko jednoelektronskih nivoa $\varepsilon(\vec k)$ ($\times$ br. e^- na nivou)

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_BT} + 1}$$

$$u = \int \frac{d\vec k}{4\pi^3}\varepsilon(\vec k) f(\varepsilon(\vec k)) = \int_0^\infty \frac{k^2 dk}{\pi^2}\varepsilon(k) f(\varepsilon(k)) = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon\, g(\varepsilon)\,\varepsilon f(\varepsilon)$$

$$g(\varepsilon) = \frac{m}{\hbar^2\pi^2}\sqrt{\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}} \quad \varepsilon > 0$$

$= 0 \quad \varepsilon < 0$

gustoća stanja

$g(\varepsilon)d\varepsilon = \left(\frac{1}{V}\right) \cdot$ [broj jednoelektronskih nivoa u intervalu $\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon$]

$$g(\varepsilon) = \frac{3}{2}\frac{m}{\varepsilon_F}\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_F}\right)^{1/2} \quad \varepsilon > 0$$

$= 0 \quad \varepsilon < 0$

ε_F, k_F definirani na $T = 0$

$$u = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon\, g(\varepsilon)\,\varepsilon\, f(\varepsilon) \qquad n = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon\, g(\varepsilon)\, f(\varepsilon)$$

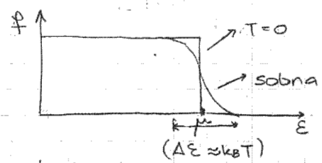
$N \to$ br. čestica
$V \to$ po jedinici volumena
$\to$ isto $\forall\, T$

$$g(\varepsilon_F) = \frac{3}{2}\frac{n}{\varepsilon_F} = \frac{\cancel{3}}{\cancel{2}}\frac{\cancel{2}m}{\hbar^2 k_F^2}\cdot\frac{k_F^{\cancel{3}}}{\cancel{3}\pi^2} = \frac{m k_F}{\hbar^2\pi^2} \;//$$

$$n = \int_0^{\varepsilon_F} \frac{m}{\hbar^2\pi^2}\sqrt{\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}}\, d\varepsilon = \frac{m}{\hbar^2\pi^2}\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}}\int_0^{\varepsilon_F}\sqrt{\varepsilon}\, d\varepsilon = \frac{2}{3}\frac{m}{\hbar^2\pi^2}\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}}\,\varepsilon_F^{3/2}$$

$$\varepsilon_F^{3/2} = \frac{\hbar^3 k_F^3}{2^{3/2} m^{3/2}}$$

$$\Rightarrow n = \frac{2}{3}\frac{\cancel{m^{3/2}}\, 2^{1/2}}{\cancel{\hbar^3}\,\pi^2}\cdot\frac{\cancel{\hbar^3} k_F^3}{2^{3/2}\cancel{m^{3/2}}} = \frac{k_F^3}{3\pi^2}$$



↳ f se razlikuje od svoje vrijednosti na $T=0$ samo u malom području oko μ širine k_BT

Integrali oblika $\int_{-\infty}^{\infty} H(\varepsilon) f(\varepsilon)\, d\varepsilon$ razlikuju se od svoje vrijednosti na temperaturi $T=0$ $\int_{-\infty}^{\varepsilon_F} H(\varepsilon)\, d\varepsilon$. Ta razlika je u potpunosti određena oblikom $H(\varepsilon)$ blizu $\varepsilon=\mu$.

$\Rightarrow$ Taylorov razvoj $H(\varepsilon)$ oko $\varepsilon=\mu$:

$$H(\varepsilon) = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{d^n}{d\varepsilon^n}H(\varepsilon)\Big|_{\varepsilon=\mu}\frac{(\varepsilon-\mu)^n}{n!}$$

$$\Rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} H(\varepsilon) f(\varepsilon)\, d\varepsilon = \int_{-\infty}^{\mu} H(\varepsilon)\, d\varepsilon + \sum_{n=1}^{\infty}(k_BT)^{2n} a_n \frac{d^{2n-1}}{d\varepsilon^{2n-1}}H(\varepsilon)\Big|_{\varepsilon=\mu}$$

(Sommerfeldov razvoj $\mapsto$ izvod AM Appendix C)

$$\Rightarrow u = \int_0^{\mu} \varepsilon\, g(\varepsilon)\, d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}(k_BT)^2\left[\mu g'(\mu) + g(\mu)\right] + O(T^4)$$

$$n = \int_0^{\mu} g(\varepsilon)\, d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}(k_BT)^2 g'(\mu) + O(T^4) \qquad \mu(T=0) = \varepsilon_F$$

$$\Rightarrow u = \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon\, g(\varepsilon)\, d\varepsilon + \varepsilon_F\left\{(\mu-\varepsilon_F)g(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6}(k_BT)^2 g'(\varepsilon_F)\right\} + \frac{\pi^2}{6}(k_BT)^2 g(\varepsilon_F) + O(T^4)$$

$$n = \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon)\, d\varepsilon + \left\{(\mu-\varepsilon_F)g(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6}(k_BT)^2 g'(\varepsilon_F)\right\}$$

n neovisno o temperaturi $\Rightarrow$ $(\mu-\varepsilon_F)g(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6}(k_BT)^2 g'(\varepsilon_F) = 0$

$$\Rightarrow \mu = \varepsilon_F\left[1 - \frac{1}{3}\left(\frac{\pi k_BT}{2\varepsilon_F}\right)^2\right]$$

$$\Rightarrow u = u_0 + \frac{\pi^2}{6}(k_BT)^2 g(\varepsilon_F)$$

$$\Rightarrow c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_n = \frac{\pi^2}{3}k_B^2\, T\, g(\varepsilon_F) = \frac{\pi^2}{2}\left(\frac{k_BT}{\varepsilon_F}\right) n k_B$$

za sl. e^-

$$\Rightarrow c_v = \frac{\pi^2 k_B^2 n}{2\varepsilon_F}T$$

Imamamo dakle:

$$c_v = \frac{\pi^2 k_B^2 n}{2\varepsilon_F}T = \frac{\pi^2 k_B^2 n\, m^*}{\hbar^2 k_F^2}T, \qquad n = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \qquad \overline{v^2} = v_F^2 \qquad v_F = \frac{\hbar k_F}{m^*}$$

$n \equiv \varrho_0$

$$K_{el} = \frac{1}{3}\overline{v^2}\, c_v\, \tau = \frac{1}{3}\frac{\cancel{\hbar^2 k_F^2}}{m^{*2}}\cdot\frac{\pi^2 k_B^2 \varrho_0 \cancel{m^*}}{\cancel{\hbar^2 k_F^2}}T\cdot\tau = \frac{\pi^2 k_B^2 \varrho_0 T}{3m^*}\cdot\tau$$

$$\Rightarrow \boxed{K_{el} = \frac{\pi^2 \varrho_0 k_B^2 T}{3m^*}\tau}$$

Widman-Franzov zakon
Wiederman
WIEDERMANN-FRANZOV ZAKON

Izveli smo ranije:

$$\sigma = \frac{\varrho_0 e^2}{m^*}\tau \sim \tau$$

$\to$ karakterizira materijal
↳ u aprox. efektivne mase

$$\boxed{\frac{K_{el}}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{k_B}{e}\right)^2 \equiv \mathcal{L}}$$

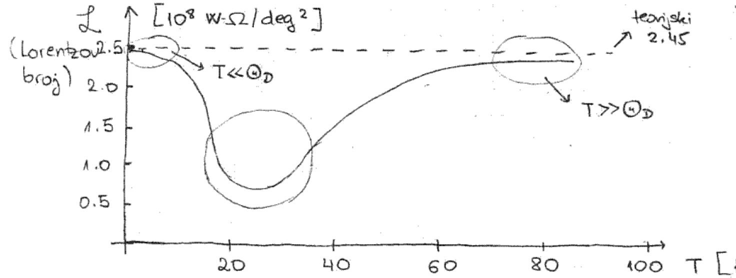
$\to$ Lorentzov broj $= 2.45\cdot 10^{-8}$ WΩ/deg² ↳ „stupanj"
$\to$ dobili smo nešto neovisno o materijalu (fundamentalan omjer)
$\left(\frac{k_B}{e}\right)$ fundamentalna konstanta

- Lorentzov broj ne ovisi o T — tvrdnja da je Lor. br. neovisan o temp. i bilo čem drugom

$\to$ isti procesi su uključeni u vođenje struje topline i struje čestica (naboja).

$\to$ teorija predviđa da bi trebao biti isti za sve metale koji se mogu opisati aproksimacijom efekfektivne mase! (to je Widman-Franzov zakon).

Ali eksperiment: Kako to izgleda u bakru (Cu):

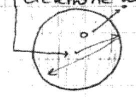


↳ iako je dosta teško ekstrahirati elektronski doprinos bakra

- na visokim i niskim temperaturama se slaže, a u sredini odstupa. Zašto?!
(naša teorija je dobra za male temp. - blizu apsolutne nule i za temperature dalje od 80 K)

Naša teorija vrijedi u području do 20°K, a u području oko 20 K $\exists$ procesi gdje elektroni predaju energiju fononima (neelastični procesi) koju oni dalje nose $\to$ ali ti procesi ne relaksiraju ujedno elektronsku brzinu
($\Rightarrow$ odstupanja - kondukcija niža dolina u području $T < 80$ K)

njezin doprinos za el. rospr. je za elektrone koji se vraćaju unatrag



e^- se promijeni moment ⇒ mijenja se energija (oni prvi procesi - mijenja se brzina ali ne i energija)

bitna promjena energije praktički bez promjene impulsa ↓ fermia razmazan malo ispod i iznad Fermi površine

↳ Fermi kugla → procesi u kojima elektroni ne mijenjaju brzinu, ali mijenjaju energiju

→ tu nastaju odstupanja

$$\frac{1}{\tau_{tot}^{el}} = \underbrace{\frac{1}{\tau_R}}_{\text{elastična raspršenja na nečistoćama}} + \underbrace{\frac{1}{\tau_{ph}^{el,tot}}}_{\text{e-ph interakcija}}$$

→ i elastična i neelastična raspršenja na fononima

e^- vidi rešetku kao statički nered

Dakle, rezultat je dobar na visokim i niskim T.
Očito je stvar u mehanizmima vodljivosti: da li su oni isti za električnu i termičku vodljivost ⇒ oni se očituju u relaksacijskim procesima ⇒ τ! [Naša pp je bila najgrublja $\vec{\varepsilon} = \vec{v} \cdot \tau$ tj. elektron se svakim sudarom (za τ vremena) potpuno relaksira).

τ_{el} je pretpostavljeno vrijeme relaksacije ukupnog momenta gibanja ⇒ prilikom relaksacije ukupna energija CM pretvara se u toplinu, pretpostavljeni proci su elastični ⇐ elektron se odbija na nečistoći ili fononu)

$$\frac{1}{\tau} = \underbrace{\frac{1}{\tau_{neč.}}}_{\text{ne ovisi o T}} + \frac{1}{\tau_{ph}^{elast.}}$$

⇒ Widermannov zakon je OK.
→ elektron - fonon interakcija

U struju topline ulaze i neelastični procesi: neelastično raspršenje na fononu → elektron predaje fononu dio energije, a fonon je vodi dalje (preko fonona „curi" energija iz elektronskog podsistema)

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{nečist.}} + \frac{1}{\tau_{ph}^{elast}} + \underbrace{\frac{1}{\tau_{ph}^{neel.}}}_{\text{ova stvara odstupanja}}$$

(- tu se energija bitno mijenja a moment je gotovo sačuvan - energija više ne putuje brzinom v_F)

Eksperiment nam govori da neelastični procesi nisu važni na visokim i niskim T, a važni su na srednjim ($T \sim \Theta_D$).

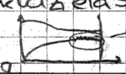
Zašto?

1) $T \ll \Theta_D$ ($T \to 0$) fonona nema ($N_{ph} \to 0$), pa raspršenja na fononima ni nema ⇒ ostaje samo raspršenje na nečistoćama ⇒ vrati priču na Lorentzov broj samo τ_R

$\frac{1}{\tau_{ph}} \ll \frac{1}{\tau_R}$ zanemarivo

2) $T \gg \Theta_D$ svi procesi su kvazielastični (dominiraju elastični procesi)

$\frac{1}{\tau_{ph}^{el}} \gg \frac{1}{\tau_{ph}^{neel.}}$



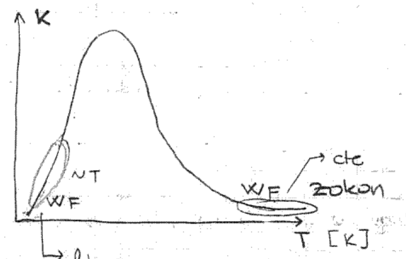
→ okruženi su ovi fononi

Na visokim temperaturama elektroni se raspršuju elastično (e- ide brzo i vidi rešetku kao statički nered).

3) $T \sim \Theta_D$ → odstupanja od WF zakona neelastični procesi su komparabilni elastičnima

$$\left(\frac{1}{\tau_{ph}^{elast}} \approx \frac{1}{\tau_{ph}^{neel.}} \right)$$

Termalna vodljivost elektrona (za Cu) K se ponaša analogno kao $\mathcal{L}$:



Vidi se da kod metala na sobnoj temperaturi toplinu vode elektroni

(N_{ph})
$\tau^{-1} \propto$ broju fonona $\propto T$
⇒ $\tau \propto \frac{1}{T}$
ponašanje

Dvije energetske skale: elektronska, fononska (Debye).

$$K_{el} = C \cdot T \cdot \tau$$

$T \ll$ ⇒ $\tau \sim cte.$ ⇒ $K = C \cdot T \cdot \tau \sim T$

$T \gg$ $\tau \sim \frac{1}{T}$ ⇒ $K = C T \cdot \tau \sim cte.$

↳ ovo je linearno u T jer su temp. još uvijek mnogo niže od karakterističnih temperatura za elektrone ($T_F \sim 10^3$ K)

Razjasnimo to malo bolje: (J.H. Ziman, str. 233)

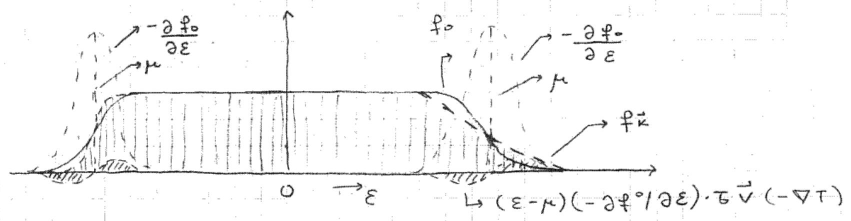
$$\frac{K}{T\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2}{e^2} \qquad \text{Wiedemann - Franz - ov zakon}$$

↳ taj rezultat je lako razumjeti. U električnoj vodljivosti svaki elektron nosi svoj naboj e i na njega djeluje električno polje silom eE. Struja po jedinici polja je proporcionalna sa e^2. ($\vec{j} = \sigma \cdot \vec{E}$, $\sigma \sim e^2$). U termalnoj vodljivosti svaki elektron nosi termalnu energiju $k_B T$ i na njega djeluje termalna sila $k_B \nabla T$. Struja topline po jedinici termalnog gradijenta je proporcionalna $k_B^2 \cdot T$. Omjer ta dva transportna koeficijenta mora biti reda $k_B^2 T / e^2$; faktor $\pi^2/3$ dobazi zbog toga što radimo samo s elektronima na Fermi površini koji poštuju Fermi statistiku.
Taj zakon je jako generalan i vrijedi ako se efekti raspršenja mogu definirati samo pomoću vektora srednjeg slobodnog puta koji varira duž Fermi površine.
Ali to zahtjeva da raspršenje bude elastično.

Da bismo to dokazali pogledajmo funkciju raspodjele u uvjetima termalne vodljivosti:

$$f_{\vec k} - f^\circ_{\vec k} = \left(-\frac{\partial f^\circ}{\partial \varepsilon}\right)\left(\frac{\varepsilon-\mu}{T}\right)\tau \vec v_k \,(-\nabla T)$$

Fermijeva raspodjela u termalnoj vodljivosti



-> distribucija se širi na strani gdje je $\vec v_k(-\nabla T)$ pozitivan i zaoštrava na drugoj strani

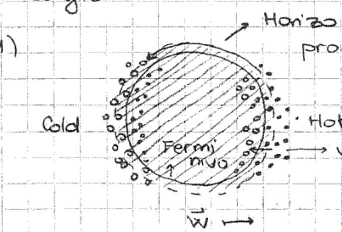
Elektroni koji idu u smjeru gdje je ∇T negativan su „topliji" za iznos:

$$\delta T = -\tau \vec v_{\vec k}\cdot\nabla T$$

Oni koji idu u suprotnom smjeru su „hladniji" od prosječne temperature elektronskog plina.
Elektroni koji stižu u područje temperature T iz smjera $\vec v$ će preći udaljenost $\tau\vec v$. Područje koje ostavljaju tj. područje gdje su zadnji put pretrpili termalizacijski sudar bit će na temperaturi $T+\delta T$. Ti će elektroni stoga biti „topliji" za iznos δT.
U eksperimentu termalne vodljivosti stoga nema netto fluxa elektrona tj. nema netto fluxa naboja. Struja topline postoji zato što imamo „tople" elektrone koji putuju u jednom smjeru i „hladne" elektrone koji putuju u drugom smjeru. To možemo prikazati sljedećom slikom

Elektronska raspodjela i procesi raspršenja u termalnoj vodljivosti:

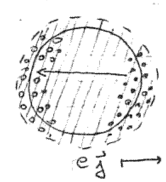
(1)



∃ elektroni excitirani iznad Fermi nivoa na desnoj strani i elektroni kondenzirani ispod Fermi nivoa na lijevoj strani.
Razmotrimo sada načine na koje se distribucija može relaksirati raspršenjem. Možemo raspršivati topli elektron oko Fermi sfere mijenjajući njegov smjer (smjer brzine). To je horizontalni proces.

To je proces raspršenja koji je također efektivan u reduciranju električne vodljivosti. Slika (2).

(2) Elektronska raspodjela i procesi raspršenja u električnoj vodljivosti



Ti procesi su elastični i za njih vrijedi Wiedemann-Franzov zakon.

Međutim, također ∃ vertikalni procesi u kojima „topliji" elektroni gube višak svoje energije i padaju ispod Fermi nivoa.
Takav proces ima malo utjecaja na električnu vodljivost - ali je za termalnu vodljivost važan za reduciranje struje topline. Vertikalni prijelazi su po definiciji neelastični. Ti procesi nisu važni na visokim temperaturama (neel. raspršenje na fononima) jer je maksimalna energija koju elektron gubi ili dobiva jednaka maksimalnoj energiji fonona $k_B\Theta_D$ što je manje od širine k_BT Fermi raspodjele oko Fermi nivoa, pa tu vrijedi WF zakon. Ali, na nižim temperaturama gubitak ili dobitak energije elektrona je reda veličine k_BT što je dovoljno da elektron prođe kroz termalni sloj tj. da se od „toplog" elektrona napravi „hladni."

Račun relaksacijskog vremena:

Imali smo: $$g_{\vec k} = \left(-\frac{\partial f^\circ}{\partial\varepsilon}\right) e\vec E\,\vec\Lambda(\vec k)$$

gdje je $\vec\Lambda(\vec k) = \tau(\vec k)\,\vec V(\vec k)$ sr. slobodni put.
↳ anizotropno relaksacijsko vrijeme koje varira duž Fermi površine:

Za električnu vodljivost:

$$\left(-\frac{\partial f^\circ}{\partial\varepsilon}\right)\cdot\vec v_k\, e\vec E = -\frac{\partial f_{\vec k}}{\partial t}\Big|_{scatt.} = \int (f_{\vec k} - f_{\vec k'})\, Q(\vec k-\vec k')\, d\vec k'$$
$$= \int (g_{\vec k} - g_{\vec k'})\, Q(\vec k-\vec k')\, d\vec k'$$

i uveli smo fenomenološku pp.:

$$-\frac{\partial f_{\vec k}}{\partial t}\Big|_{scatt} = \frac{1}{\tau(\vec k)}\, g_{\vec k}$$

Kad se ugasi polje $g_{\vec k}$ se relaksira prema nuli prema zakonu: $-\frac{\partial g_{\vec k}}{\partial t} = \frac{g_{\vec k}}{\tau(\vec k)}$

$$\Rightarrow \quad g(\vec k) = \left(-\frac{\partial f^\circ}{\partial\varepsilon}\right)\tau(\vec k)\,\vec v_{\vec k}\cdot e\vec E \qquad (*)$$

ne ovisi o $\vec k$

Elementarno rješenje jedn. (*) je ako pišemo $\Lambda(\vec k) = \tau\vec v_{\vec k}$ tj. ako pp. elastično raspršenje tj.

$$Q(\vec{k},\vec{k}')\,d\vec{k}' = \delta(\varepsilon-\varepsilon')\,\mathcal{Q}(\vec{k},\vec{k}')\,d\Omega'\,dE \qquad (\Delta)$$

$\hookrightarrow \sim |\langle \vec{k}|U|\vec{k}'\rangle|^2$ → $U(\vec{r})$ opisuje int. između e^- i nečistoće

$$\Rightarrow \vec{v}_{\vec{k}}\cdot\vec{E} = \tau \int (\vec{v}_{\vec{k}} - \vec{v}_{\vec{k}'})\cdot\vec{E}\; \mathcal{Q}(\vec{k},\vec{k}')\,d\Omega'$$

↳ to treba izvrijedniti preko Fermi površine. To je funkcionalna relacija koja postavlja uvjet na oblik $\mathcal{Q}(\vec{k},\vec{k}')$. Lako je pokazati da ona vrijedi kod imamo sferičnu Fermi površinu sa $|\vec{v}_k| = const$ i kod je $\mathcal{Q}(\vec{k},\vec{k}') = \mathcal{Q}(\Theta)$

$$\Rightarrow \frac{1}{\tau} = \int (1-\cos\Theta)\,\mathcal{Q}(\Theta)\,d\Omega' \qquad (**)$$

Međutim, ovdje treba uzeti u obzir i procese emisije i apsorpcije fonona tj. kad računamo „relaksacijsko vrijeme" kao u $(**)$ ispuštamo faktor $(1-\cos\Theta)$ koji dozvoljava promjenu komponente brzine elektrona duž smjera polja. (ugrubo pp. da je proces jednako efektivan na reduciranje termalne i električne struje)
Nakon računa se dobije:

$$\frac{K_i}{\tau_i T} \propto \left(\frac{T}{\Theta}\right)^2 \Leftarrow \qquad K_i \propto \frac{M\,\Theta^4}{T^2}$$

Analitički je teško pokazati da je uvjet elastičnog raspršenja

$$\int d\vec{k}'\, Q(\vec{k},\vec{k}')\,\varepsilon(\vec{k}')\,g(\vec{k}') = \varepsilon(\vec{k})\int d\vec{k}'\, Q(\vec{k},\vec{k}')\,g(\vec{k}')$$

(to vrijedi ako $Q(\vec{k},\vec{k}') \sim \delta(\varepsilon(\vec{k})-\varepsilon(\vec{k}'))$ ali ne vrijedi ako $Q(\vec{k},\vec{k}')$ ima neiščezavajuće vrijednosti za $\vec{k}$ i $\vec{k}'$ za koje je $\varepsilon(\vec{k}) \neq \varepsilon(\vec{k}')$) dovoljan da osigura Wiedemann-Franzov zakon, ali fizikalne razloge za to nije teško razumjeti. Budući je naboj elektrona stalan jedini način na koji sudari mogu smanjiti električnu struju jest mijenjanjem brzine svakog elektrona. U termalnoj struji umjesto naboja imamo $(\varepsilon-\mu)/T$. Ako energija jest sačuvana u svakom sudaru, a naboj sigurno jest, onda se termalna struja smanjuje na isti način kao i električna. Ako energija nije sačuvana u svakom sudaru onda postoji dodatni mehanizam smanjenja termalne struje koji nema električni analogon: sudari mogu mijenjati energiju elektrona kao i njegovu brzinu. Kako će i neelastični sudari imati različite efekte na termalnu i električnu struju nemamo razloga očekivati da vrijedi jednostavan WF zakon koji povezuje električnu i termalnu vodljivost.
Dakle WF zakon pada ako su prisutni procesi neelastičnog raspršenja jer ∃ procesi raspršenja koji mogu smanjiti termalnu struju bez da smanje električnu struju.

Vjerojatnosti raspršenja na više centara se zbrajaju:

$$W = W^{(1)} + W^{(2)} \quad \text{tj.} \quad Q = Q^{(1)} + Q^{(2)}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau^{(1)}} + \frac{1}{\tau^{(2)}} \qquad (*)$$

pp. $\vec{k}$-neovisno relaksacijsko vrijeme za svaki mehanizam

$$\Rightarrow \rho = \frac{m}{ne^2\tau} = \frac{m}{ne^2}\frac{1}{\tau^{(1)}} + \frac{m}{ne^2}\frac{1}{\tau^{(2)}} = \rho^{(1)} + \rho^{(2)}$$ Matthiessenovo pravilo

Matthiessenovo pravilo ne vrijedi ako τ ovisi o $\vec{k}$

$$\tau \sim \overline{\tau} \;\Rightarrow\; \rho \sim \frac{1}{\overline{\tau}}$$

Matthiessenovo pravilo zahtijeva $1/\overline{\tau} = 1/\overline{\tau}^{(1)} + 1/\overline{\tau}^{(2)}$, a relacija $(*)$ daje:

$$\overline{(1/\tau)} = \overline{(1/\tau^{(1)})} + \overline{(1/\tau^{(2)})} \neq \frac{1}{\overline{\tau}^{(1)}} + \frac{1}{\overline{\tau}^{(2)}}$$

(osim ako su $\tau^{(1)}$ i $\tau^{(2)}$ neovisni od $\vec{k}$)

$$\Rightarrow \rho \geq \rho^{(1)} + \rho^{(2)}$$

proj. ? {τ ovisi o energiji elastična raspr. ⇒ neovisan o $\vec{k}$; neel. ⇒ ovisan o $\vec{k}$}

→ pod aprox. vremena relaksacije
→ jedan mehanizam nije neovisan o prisutnosti drugog.

b) Fononi kao prenositelji topline:

i fononi sami po sebi mogu voditi termalnu struju

$\overline{v^2} = v_s^2$ brzina zvuka v_s

C_v - specifična toplina fonona
τ - karakterizira raspršenje fonona; tražimo procese koji ograničavaju brzinu fonona (i dalje smo u modelu vođenja topline kondukcijom)
- fononi slabo vide nečistoće (za razliku elektrona, koji se elastično vežu na nečistoće)

Fononi nisu nabijeni ⇒ ne mogu nositi električnu struju ali mogu toplinu

$$K_{ph} = \frac{1}{3} C_v \overline{v^2}\,\tau \qquad \overline{v^2} \sim \overline{v_s^2} \sim v_{av}^2$$

v_{sound}

→ neka srednja kvadratna brzina zvuka, doprinose joj akustički fononi različite brzine

$C_v \sim T^3 \quad T \ll$
$C_v = const. \quad T \gg$

Imamo konvekciju topline kvazičesticama (fononima) ⇒ fononi su paketi energije

Kakve fonone tražimo?
↳ lokalizirani su u nekom području → malom u odnosu na dimenzije kristala; → velikom u odnosu na ionski razmak

→ Kako konstruirati takvo stanje?

Normalni mod $\vec{k}$ ne radi jer uključuje gibanje kroz cijeli kristal, a mi trebamo lokalizaciju (dokle treba nam čestica), a to je superpozicija stanja, normalnih modova s bliskim valnim vektorima!
Time smo stvorili fononsku valnu funkciju lokaliziranu u $\Delta x \simeq 1/\Delta k$ => valni paket.

Perfektno harmonički kristal ima ∞ vodljivost $\Leftarrow$ fononska stanja su stacionarna, ali u kristalu $\exists$ nesavršenosti i to vodi na termalni otpor!
Ipak kristali nisu savršeno harmonički zbog:

① - nepravilnosti u rešetki
② - raspršenje fonona od površine

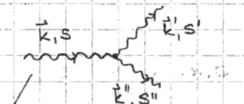
Anharmonički efekti (razvoj pot. energije do viših članova) => vodi na višefononske procese; RASPRŠENJE FONONA NA FONONU!

Pogledajmo sad kako τ utječe na K_{ph} $\mapsto$ τ opisuje procese koji relaksiraju moment. Već smo spomenuli da za opis prijenosa topline u harmonički Hamiltonijan ($\sim \vec{u}^2$) treba uključiti anharmoničke članove $\rightarrow$ uglavnom se njihov doprinos uključuje perturbativno.
Dominantan proces relaksacije je raspršenje fonona na fononu.

Ograničenja na τ ne dolaze od nečistoća, mogu doći od sudara; prijelazi:

1. popravka $\sim \vec{u}^3$ → takvi procesi postoje samo oko 3. reda ($\vec{u}$ pomak iona) kristal nema centar inverzije

(ostali mogući procesi: nastajanje ili nestajanje 3 fonona su zabranjeni zbog ZOE)

a) 

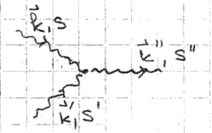
početno → konačno

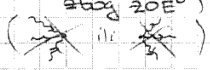
$n_{\vec{k},s} \longmapsto n_{\vec{k},s-1}$

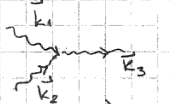
$n_{\vec{k}',s'} \longmapsto n_{\vec{k}',s'+1}$

$n_{\vec{k}'',s''} \longmapsto n_{\vec{k}'',s''+1}$

$\vec{k}$ - impuls
s - grana (disperzije)

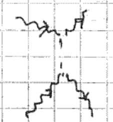
b) 





(normalni proces, moment se nije relaksirao)

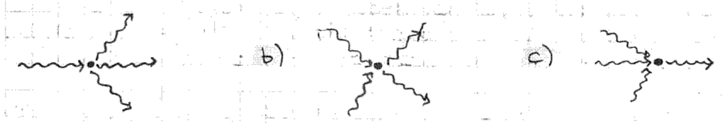
Normalni procesi (N) čuvaju moment i ne relaksiraju brzinu:
$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3$

ili  $\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3 + \vec{k}_4$ (N)

201

- ako ne postoji član $\sim \vec{u}^3$ imamo:

2. popravka $\sim \vec{u}^4$



Ostali doprinosi su zanemarivi u aproksimaciji malih oscilacija. Često se gledaju samo kubične popravke.
Vrijede zakoni očuvanja:

a) energije
$$\sum \hbar \omega_s(\vec{k})\, n_{\vec{k},s} = \sum \hbar \omega_s(\vec{k})\, n'_{\vec{k}s}$$

b) ukupnog kristalnog momenta:
$$\sum \vec{k}\, n_{\vec{k},s} = \sum \vec{k}\, n'_{\vec{k},s} + \vec{G}$$

ovo zovemo „sudarima" ali ustvari to su procesi kreacije i anihilacije

$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3 + \vec{G} \; (+\vec{k}_4)$$ U procesi (Umklapp = preklop)

dominantan proces pri relaksaciji: $\vec{G}$ ↳ vektor recipročne rešetke
- proces predaje impulsa rešetci

$\vec{G} \neq 0$ preda impuls rešetki => ograničava vodljivost

Dva su različita područja za određivanje temperaturne ovisnosti τ:

① $T \gg \Theta_D$

$$n_s(\vec{k}) \simeq \frac{k_B T}{\hbar \omega_s(\vec{k})}$$
(„klasična granica")

$\tau^{-1} \sim n_s(\vec{k}) \sim T^{x}$ ↗ eksperim.

Veća je vjerojatnost da će se fonon raspršiti (ona raste s brojem fonona) na ostalim fononima → τ pada s porastom T!

$\tau \sim \frac{1}{T^x}$ => $K_{ph} = \frac{1}{3} v_{av}^2 C_V \tau$ ($\tau \sim \frac{1}{T^x}$; C_V konst za $T \gg \Theta_D$ (Dulong-Petit))

=> s obzirom da je C_V = const.

$$K_{ph} \sim \frac{1}{T^x}, \quad x \in (1,2) \quad \text{(eksperiment)}$$

↳ ovisno o tome da li prevladavaju kubični ($\sim \vec{u}^3$) ili kvaterni ($\sim \vec{u}^4$) procesi raspršenja

[kubični su jači ali ih zo može jako ograničiti pa i kvaterni dolaze u igru iako su slabiji]

② $T \ll \Theta_D \Rightarrow \omega_s(\vec k) \ll \omega_D$, $k \ll k_D$

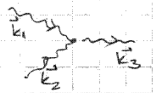
Broj fonona je značajan samo za $\omega_s(\vec k)\hbar \le k_B T$ jer

$n_s(\vec k) \simeq e^{-\frac{\hbar\omega_s(\vec k)}{k_B T}}$ } općenito je na $T \ll \Theta_D$ broj fonona malen

Totalna energija i moment fonona koji se sudaraju $\ll \hbar\omega_D$ i k
Energija mora ostati sačuvana $\Rightarrow$ izlazni fononi $\ll \hbar\omega_D$
To je moguće samo ako je njihov $|\vec k| \ll |\vec k_D|$

$\sum k_{ulazno}$ i $\sum k_{izlazno}$ može biti $< |\vec k_D|$ samo ako je $\vec G = 0$ (iz ZOI), ali je $|\vec G| \sim k_D$

Zato se na nižim T javljaju procesi koji egzaktno čuvaju moment! To su tzv. NORMALNI PROCESI (N):



$\vec k_1 + \vec k_2 = \vec k_3 \Rightarrow$ moment se nije relaksirao

Procesi koji čuvaju moment do na konstantu (tj. procesi koji relaksiraju moment) su UMKLAPP PROCESI (U):

$\vec k_1 + \vec k_2 = \vec k_3 + \vec G \Rightarrow$ MOMENT SE RELAKSIRA $\Rightarrow$ Da bismo uopće pokrenuli τ proces treba bar $\vec k_1 + \vec k_2 = \vec G \Rightarrow k \sim \frac{G}{2}$

Temperaturna ovisnost τ različita je za ove procese.
Može se reći da se na dovoljno niskim T umklapp procesi zamrzavaju $\Rightarrow$ moment je egzaktno očuvan, τ ne ovisi o T. ↳ (jer je broj tokvih fonona $n_s^u(\vec k) \to 0$)

To znači nešto ovako: na toplijem dijelu uzorka stvore se fononi koji „nose" toplinu u hladniji dio gdje nestaju - zračenje topline iz kristala

Nema disipacije momenta, pa niti disipacije struje topline povezane s njim $\Rightarrow$ vodljivost je beskonačna (za N-procese, $T \ll$)

Konačna termalna vodljivost proizlazi iz U-procesa. Na niskim T pak postoji mala vjerojatnost za umklapp proces, pa stoga postoji konačna vodljivost (moraju postojati fononi $|\vec k| \approx |\vec k_D|$ jer je $|\vec G| \sim |\vec k_D|$ i $\hbar\omega_s(\vec k) \approx \hbar\omega_D$);

$\vec k \sim \frac{\vec G}{2}$, $E \sim \frac{k_B \Theta_D}{2}$ → tipične vrijednosti koje nam trebaju

$$n_s(\vec k) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_s(\vec k)}{k_B T}} - 1} \underset{T \ll \Theta_D}{\simeq} \frac{1}{e^{\Theta_D/2T}} \simeq e^{-\frac{\Theta_D}{2T}}$$

broj eksp. pada s porastom $\frac{\Theta_D}{T}$

$$\tau^{-1} \sim n_s(\vec k) \simeq e^{-\frac{\Theta_D}{2T}}$$

Preciznije:

$\tau \sim e^{\frac{T_0}{2T}}$ T_0 je reda veličine Θ_D

Dio momenta koji u U procesima uzme rešetka kompenzira se npr. mehanički.

Dakle:

$\tau^{-1} \sim n_u$ ↗ proporcionalno broju fonona koji mogu ući u umklapp

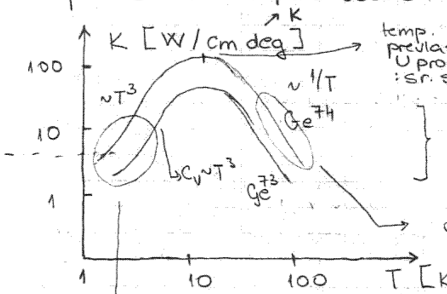
$k_1, k_2 \approx \frac{G}{2}$ moraju biti barem tog reda veličine; fononi sa dosta velikim momentima ↦ pri rubu Brillouinove zone

→ njihova energija je: $\frac{k_B \Theta_D}{2}$

$\tau^{-1} \sim n_u \approx e^{-\frac{\Theta_D}{2T}}$ $T \ll \Theta_D$ (granica malih temperatura) → fononi vide rubove uzorka

$\tau^{-1} \sim T$ $T \gg \Theta_D$ broj fonona $\propto T$ (ekviparticijski zakon, klasično)

Eksperiment: Uzimamo materijal u kojem nema vodljivih (slob.) elektrona na niskim T ($\Rightarrow$ samo fononski doprinos) ↦ poluvodič (PV) Ge (germanij)



temp. prevlasti U procesa : sr. sl. put ph-ph raspr. $\simeq$ sl. put raspršenja na površini

- fononi - slabi vodiči

potvrđeno da sve dolazi od fonona ($\exists$ osjetljivost na izotope)

→ dominacija ph-ph raspršenja (U - procesi)

$K = \frac{1}{3} v_{av}^2 C_v^{ph} \tau$

↳ na vrlo niskim temperaturama ipak prevladava raspršenje fononi na nečem drugom (ne vide nečistoće, ali vide rubove uzorka)

1°) $T \gg \Theta_D \Rightarrow$ ph-ph raspršenje (U-procesi) $\tau^{-1} \sim n_{ph} \sim T$, $C_v \sim$ cte $\Rightarrow K \sim C_v \tau \sim \frac{1}{T}$

2°) $T \ll \Theta_D \Rightarrow \tau \rightarrow$ nema ovisnosti o T, $C_v \sim T^3 \Rightarrow K_i \sim T^3$

→ dominantan doprinos raspršenja na rubovima uzorka! $C_v \sim T^3$
τ ne ovisi o T!!
- trebalo bi biti osjetljivo na izotropni efekt:
↳ $l \approx d$ srednji slobodni put reda veličine dimenzija uzorka.

$l = v\tau$, $\tau = \frac{v}{l}$ $\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{povr}} + \frac{1}{\infty}$ → od norm. procesa → valjda.

$\tau = \tau_{površ.}$ →

U metalima dominira termalna vodljivost koja dolazi od elektrona s tim da je ta vodljivost ograničena raspršenjem na fononima (fononi igraju ulogu raspršivača a ne vodiča topline)

Na sobnoj temperaturi elektroni u metalima nose 10-100 puta više topline od fonona (metali 10-100 puta bolje vode toplinu od izolatora). U izolatorima i poluvodičima toplinu vode fononi. Kod nečistih metala i fononi i elektroni mogu imati podjednaki doprinos.

→ nekristalne čvrste tvari, neuređene čvrste tvari, stakla, tekućine

Amorfne tvari => fononski doprinos ostaje isti jer „dugovalni" zvuk ne vidi amorfnu strukturu. Ako se elektroni nisu lokalizirali zbog amorfnosti i oni vode toplinu.

„Phonon-drag"

- elektron - fonon sustavi ↗ elektroni => nisu u ravnoteži nego vode struju; ↘ fononi => ekvilibrij } →

→ vežu se i izbacuju fonone iz ravnoteže

Ako im je $\vec K_{TOT} \neq 0$, te ako U-procesi ne postoje on će ostati $\vec K_{TOT} \neq 0$ čak i kad maknemo $\vec E$.

Zato sustav ne može ući u ravnotežu e i ph se vežu ostavljajući moment $\neq 0$ i električnu struju $\neq 0$.

To su tzv. koherentna stanja visoke vodljivosti!

→ tad je $\rho \sim e^{-\frac{1}{T}}$, $T \ll \vartheta_D$ (Pierlsov poučak)

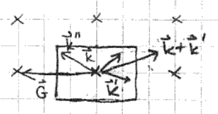
* Dodatak: Kako selektirati N & U procese?

Da li je proces U ili N ovisi o izboru primitivne ćelije u odnosu na koju određujemo $\vec k$.

NPR. → početni fononi $\vec k$ i $\vec k'$ jednoznačno su određeni pri bilo kojem izboru ćelije

Uzmemo 2 različite primitivne ćelije

① 1. B. zona



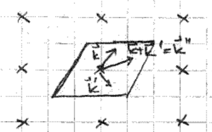
$\vec k + \vec k' = \vec k'' + \vec G$

⇓

U-proces

$\vec k + \vec k' \Rightarrow \vec k''$

2. neki paralelogram



$\vec k + \vec k' = \vec k''$

⇓

N-proces

1°) - Ako su svi $\vec k, \vec k', \vec k''$ specificirani u 1BZ i $\vec k''$ se razlikuje od $\vec k$ i $\vec k'$ za $\vec G$

tj $\vec k + \vec k' = \vec k'' + \vec G \mapsto$ U-proces!

2°) Ako su svi $\vec k$ specificirani u paralelogramu i $\vec k'' = \vec k + \vec k'$ => N-proces!

Ako zadamo primitivnu ćeliju distinkcija između U i N je nedvosmislena jer svaki fononski nivo ima jednoznačan prikaz $\vec k$ u p. ćeliji.

Kako stvoriti N proces?

Izaberemo za pć onu koja sadržava okolinu točke $\vec k = 0$ i koja je dovoljno velika da obuhvati svaki $\vec k$ s energijom $\hbar\omega_s(\vec k) \gg k_B T$. Očigledan izbor je 1BZ.

↑ signifikantan broj fonona

Vraćamo se električnim efektima.

VIII Ponašanje elektrona u magnetskom polju

Jednadžba gibanja u aproksimaciji efektivne mase:

kristal donosi grupnu brzinu

$$\underline{m}\left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau}\right)\vec v = e\left(\vec E + \frac{1}{c}\vec v \times \vec B\right)$$

$e \to$ naboj: $-|e|$ za elektrone, $|e|$ za šupljine

efektivna masa; tu se pojavljuje m^*

→ Newtonovski član

efekt relaksacije brzine (raspršenje na nečemu)

→ pretp. prosječno vrijeme τ za koje se elektron relaxira; prosječna akceleracija je $\frac{\vec v}{\tau}$

efekt magnetskog polja

Jednadžba dobivena iz aproksimacije efektivnog H => toliko je pojednostavljena da je to jednadžba za slob. elektron koji se raspršuje na nečemu.

- To bi se trebalo dobiti iz poluklasičnog opisa

$$H_{eff} = E^0\left(\vec k \to -i\frac{\partial}{\partial \vec R_i} - \frac{e}{\hbar c}\vec A(\vec R_i)\right) + V(\vec R_i) \qquad KH \mapsto QM$$

$$\Rightarrow \quad H_{eff} = H_{eff}\left(-i\frac{\partial}{\partial \vec R_i} - \frac{e}{\hbar c}\vec A \mapsto \vec k\right) \qquad QM \mapsto KH$$

$$\Rightarrow \quad \hbar\dot{\vec k} = e\left(\vec E + \frac{1}{c}\vec v_k \times \vec B\right) \qquad \vec v = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial E_k}{\partial \vec k}$$

U aprox eff. mase $m^*\vec v_k = \hbar\vec k$

$\xi - \xi_0 = \frac{\dot\xi_0}{-i\omega_c}\left[e^{-i\omega_c t} - 1\right]$

$\cos\omega_c t + i\sin\omega_c t - 1$