

Teorija kondenzovanog stanja

Fizički fakultet, Univerzitet u Beogradu

predavanja

Darko Tanasković

računske vežbe

Veljko Janković

Srđan Stavrić

Ova beleške su nastale u periodu od 2018. do 2020. godine tokom kojih smo predavali Teoriju kondenzovanog stanja na četvrtoj godini studija fizike, smera Teorijska i eksperimentalna fizika, na Fizičkom fakultetu Univerziteta u Beogradu. Napominjemo da su predavanja zajednička sa predmetom Fizika kondenzovanog stanja, uz razliku da studenti na ovom predmetu pohađaju eksperimentalne umesto računskih vežbi.

Knjiga sadrži najvažnije lekcije i najilustrativnije primere iz osnova fizike čvrstog stanja po izboru autora. Obradene teme čine minimalan teorijski okvir koji moraju dobro da poznaju i istraživači u eksperimentalnoj fizici kondenzovane materije, kao i u nauci o materijalima, odnosno tehnologiji. Sadržaj predavanja nužno obuhvata dosta proračuna, međutim oni su jednostavni i predstavljaju primenu elementarne kvantne mehanike i statističke fizike na periodične sisteme, odnosno kristale. Po mišljenju autora, atraktivnost ovog predmeta je upravo u primeni na realne fizičke sisteme gradiva koje savladano na trećoj godini studija.

U pripremi predavanja najviše smo se oslanjali na sjajan kurs Stiva Sajmona: S. Simon, *The Oxford Solid State Basics*. Literatura je naravno veoma brojna. Pored standardnih udžbenika N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* i C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, navešćemo još tri knjige iz oksfordske serije - M. Fox, *Optical Properties of Solids*, J. Singleton, *Band Theory and Electronic Properties of Solids* i S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, kao i veoma pristupačna predavanja sa nekoliko univerziteta - M. Sigrist, *Solid State Theory* (ETH), D. M. Broun, *Introduction to Solid State Physics* (SFU), D. Tong, *Applications of Quantum Mechanics* (Cambridge) i C. Timm, *Theory of Magnetism* (TU Dresden).

Zadaci sa računskih vežbi su odabrani tako da prate i prošire gradivo obrađeno na predavanjima. Zadaci su najvećim delom preuzeti iz udžbenika N. W. Ashcrofta i N. D. Mermina, iz zbirke L. Mihály and M. C. Martin, *Solid State Physics: Problems and Solutions*, kao i iz udžbenika C. Kittel, *Elementary Solid State Physics: A Short Course*. Našu zbirku zadataka je formirao Srđan Stavrić tokom nekoliko godina držanja računskih vežbi, dok je Veljko Janković tokom prolećnog semestra akademske 2019/20. godine korigovao pojedine formulacije zadataka i pripremio rešenja za neke od njih.

Ova knjiga se sastoji iz dva dela. Prvi deo čine beleške sa predavanja, zajedno sa dodatkom koji sadrži ispitna pitanja, testove sa parcijalnih ispita i domaće zadatke. Domaći zadaci za samostalan rad su navedeni sa ciljem da pomognu da se pređeno gradivo kvalitetnije usvoji. Drugi deo knjige sadrži rešene zadatke sa računskih vežbi, kao i zadatke sa pismenog dela ispita sa nekoliko ispitnih rokova.

Zahvaljujemo se kolegama sa Fizičkog fakulteta koji su nam omogućili da učestvujemo u nastavi, a posebno prof. Zoranu Radoviću na čiji predlog smo se uključili u nastavni proces. Takođe se zahvaljujemo Svetislavu Mijatoviću koji je tokom izvođenja nastave računskih vežbi u akademskoj 2020/21. godini uneo niz ispravki u tekst.

U Beogradu, 31. 1. 2021.

Darko Tanasković, Institut za fiziku u Beogradu, Fizički fakultet
Veljko Janković, Institut za fiziku u Beogradu
Srđan Stavrić, Institut za nuklearne nauke "Vinča"

I. Beleške sa predavanja

1	Uvod	1
2	Drudeova teorija metala	2
2.1	Drudeova provodnost	2
2.2	Holov efekat	3
2.3	Optička provodnost	4
2.4	Plazmena frekvenca	7
2.5	Termalna provodnost	8
3	Zomerfeldova teorija slobodnog elektronskog gasa	9
3.1	Fermi-Dirakova raspodela i Fermijeva energija	9
3.2	Gustina stanja	11
3.3	Toplotni kapacitet	11
3.4	Spinska susceptibilnost	12
3.5	Nedostaci Zomerfeldove teorije	13
4	Tipovi hemijske veze	15
4.1	Jonska veza	15
4.2	Kovalentna veza	15
4.3	Dipolna (van der Valsova) veza	18
4.4	Metalna veza	18
4.5	Vodonična veza	18
5	Kristalna struktura i rasejanje X-zraka	19
5.1	Kristalna rešetka	19
5.2	Recipročna rešetka i Milerovi indeksi	22
5.3	Rasejanje X-zraka i neutrona	25
6	Zonska teorija	30
6.1	Blohova teorema	30
6.2	Elektroni u slabom periodičnom potencijalu	33
6.3	Zonska struktura u aproksimaciji jake veze	35
6.3.1	Jedna orbitala po jediničnoj ćeliji	36
6.3.2	Dva atoma u jediničnoj ćeliji	38
6.4	Primeri aproksimacije jake veze	38
6.5	Gustina elektronskih stanja	40
6.6	Primeri zonske strukture	41
6.7	Optička svojstva izolatora i metala	45
6.8	Eksperimentalno određivanje zonske strukture	48

7	Semiklasična dinamika elektrona	50
7.1	Brzina Blohovog elektrona	50
7.2	Jednačine semiklasične dinamike	50
7.3	Primer: Blohove oscilacije	52
7.4	Elektroni i šupljine	53
7.5	Semiklasične jednačine kretanja i ciklotronska frekvencija	54
7.6	Oscilatorni efekti u homogenom magnetnom polju	56
7.6.1	Landauovi nivoi za slobodne elektrone	56
7.6.2	Landauovi nivoi u periodičnom potencijalu	57
7.6.3	de Has - van Alfenov efekat i određivanje Fermijeve površi	58
8	Poluprovodnici i p-n spoj	60
8.1	Dopirani poluprovodnici	60
8.2	<i>p-n</i> spoj	61
8.3	MOSFET tranzistor	63
9	Electron-elektron interakcija i numerički proračun zonske strukture	64
9.1	Hartri-Fokova aproksimacija	64
9.1.1	Hartrijeva aproksimacija	65
9.1.2	Hartri-Fokova aproksimacija	66
9.1.3	Hartri-Fokova teorija elektronskog gasa	67
9.2	Ekraniranje naelektrisanja	69
9.2.1	Susceptibilnost i dielektrična konstanta	69
9.2.2	Tomas-Fermijeva aproksimacija	70
9.2.3	Frekventno zavisna susceptibilnost i Lindhardova funkcija	70
9.3	Landauove kvazičestice	71
9.4	Teorija funkcionala gustine	71
9.4.1	Hohenberg-Konove teoreme	72
9.4.2	Kon-Šamove jednačine	73
9.4.3	Lokalna aproksimacija izmensko-korelacionog funkcionala	73
9.4.4	DFT algoritam	74
10	Vibracije rešetke	76
10.1	Specifična toplota kristala	76
10.1.1	Ajnštajnov model	77
10.1.2	Debajev model	78
10.2	Vibracije monoatomske lanca u jednoj dimenziji	80
10.3	Vibracije dvoatomske lanca u jednoj dimenziji	82
10.4	Dinamika rešetke u trodimenzionim materijalima	84
10.5	Elektron-fonon interakcija	85
11	Magnetizam	86
11.1	Poreklo magnetnih momenata i Hundova pravila	86
11.2	Paramagnetizam i dijamagnetizam atoma	87
11.3	Magnetni momenti u metalima i izolatorima	88
11.4	Izmenska interakcija	90
11.4.1	Direktna feromagnetna izmenska interakcija	90
11.4.2	Kinetička antiferomagnetna izmenska interakcija	91
11.5	Tipovi magnetnog uređenja	93
11.6	Magnetni domeni i histerezis	94

11.7 Vajsova teorija srednjeg polja	97
11.8 Stonerov kriterijum za feromagnetizam u metalima	99
A Pitanja za usmeni deo ispita	i
B Kolokvijum (parcijalni ispit), 25. 4. 2019.	iii
C Kolokvijum (parcijalni ispit), 8. 6. 2020.	iv
D Domaći zadaci	v
Literatura	vii

1. Uvod

Fizika kondenzovane materije se bavi fundamentalnim pitanjima u oblasti fizike interagujućih mnogočestičnih sistema, kao i sintezom i karakterizacijom novih materijala. Pored proučavanja čvrstih tela (kristala, stakla, kvazikristala) i meke materije poput tečnosti, tečnih kristala i biomaterije, fizika kondenzovane materije obuhvata i superfluidnost, superprovodnost, kvantni Holov efekat, fiziku Boze-Ajnštajn kondenzata i laserski hlađenih atoma. Osobine meke materije (*soft condensed matter*) najčešće možemo odlično da objasnimo koristeći okvir klasične mehanike i statističke fizike, dok nam je kvantna mehanika neophodna da bi razumeli termodinamičke i transportne osobine kristala.

Makroskopske osobine materije često ne možemo ni da pretpostavimo samo znajući njene osnovne konstituente. Interakcije u mnogočestičnim sistemima ponekad dovode do potpuno neočekivanih osobina poput superfluidnosti ili superprovodnosti. Jedan od ciljeva fizike kondenzovane materije je otkrivanje novih faza materije i razvijanje metoda za njihovo proučavanje. Drugi veliki cilj je, naravno, sinteza novih materijala i nanostrukture za primene u elektronici, kao i proizvodnji, skladištenju i transportu energije.

Sa stanovišta fundamentalne fizike, sistemi kondenzovane materije nam daju priliku da u laboratoriji testiramo hipoteze statističke fizike i kvantne mehanike. Takođe treba reći da su mnogi opšti koncepti i metode savremene fizike najpre, ili paralelno razvijani u fizici kondenzovane materije. Na primer, teorija faznih prelaza, Anderson-Higsov mehanizam narušenja simetrije, metod Fajnmanovih dijagrama, Vilsonova teorija renormalizacione grupe, itd. Pojedine savremene teme od potencijalno ogromnog značaja, poput kvantnog računarstva, se takođe u velikoj meri proučavaju u okviru naučne zajednice koja se bavi fizikom kondenzovane materije.

Ova knjiga predstavlja uvodni kurs iz fizike kondenzovane materije i bavi se pre svega osobinama kristala - čvrstih tela čiji atomi formiraju periodičnu strukturu. Obradene teme daju odgovor na bazična pitanja: zašto su neki materijali izolatori, a drugi metali; otkuda visoka provodnost metala i pored jake interakcije elektrona sa jonima i jake elektron-elektron interakcije; zašto izgleda da su nosioci naelektrisanja u pojedinim materijalima pozitivni; kako na osnovu rasejanja X-zraka određujemo kristalnu strukturu; kako postojanje fonona kao osnovnih kolektivnih ekscitacija koje nastaju vibracijom rešetke objašnjava temperaturnu zavisnost toplotnog kapaciteta; kako Kulonova interakcija i Paulijev princip objašnjavaju formiranje magnetnih momenata u atomima, kao i postojanje dugodometnog magnetnog uređenja.

2. Drudeova teorija metala

Prvu teoriju transporta naelektrisanja u metalima razvio je Drude (*P. Drude*) 1900. godine. To je bilo neposredno nakon otkrića elektrona (*J. J. Thomson*, 1897) kada je postalo jasno da se kristali sastoje od negativno naelektrisanih elektrona i pozitivno naelektrisanih jona. Drude je razvio teoriju klasičnog elektronskog gasa po analogiji sa Bolcmanovom (*Ludwig Boltzmann*) kinetičkom teorijom gasova.

2.1 Drudeova provodnost

Pretpostavke Drudeove teorije su sledeće:

(i) Elektroni se rasejavaju na jonima rešetke. Definišemo vreme rasejanja τ (*scattering, relaxation, collision time*) tako da je verovatnoća rasejanja u intervalu dt jednaka dt/τ . Vreme τ uvodimo kao fenomenološki parametar, a iz navedene definicije sledi da je τ jednako srednjem vremenu između dva rasejanja.

(ii) Nakon sudara je vektorski usrednjena brzina elektrona $\mathbf{v} \equiv \langle \mathbf{v} \rangle$ jednaka nuli.

(iii) Elektroni se između sudara sa jonima kreću slobodno pod uticajem spoljašnje Lorenzove sile $\mathbf{F} = -e\mathbf{E} - e\mathbf{v} \times \mathbf{B}$.

Pogledaćemo sada kako se menja (vektorski usrednjena) brzina, odnosno impuls $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$. U trenutku $t + dt$ impuls je jednak

$$\mathbf{p}(t + dt) = \left(1 - \frac{dt}{\tau}\right) (\mathbf{p}(t) + \mathbf{F}dt) + \mathcal{O}(dt^2). \quad (2.1)$$

$1 - dt/\tau$ je verovatnoća da elektron ne bude rasejan u intervalu $(t, t + dt)$ pri čemu se on kreće slobodno pod dejstvom spoljašnje Lorenzove sile. Doprinos srednjem impulsu od elektrona koji su se rasejali u ovom intervalu je reda $(dt)^2$. Izvesli smo, dakle, Drudeovu jednačinu kretanja

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -e\mathbf{E} - e\mathbf{v} \times \mathbf{B} - \frac{\mathbf{p}}{\tau}. \quad (2.2)$$

Pogledaćemo najpre izraz za provodnost (*conductivity*) u stacionarnom električnom polju. Pošto je $d\mathbf{p}/dt = 0$, jednačina kretanja je $\mathbf{p} = m\mathbf{v} = -e\tau\mathbf{E}$. Nakon što iskoristimo izraz za gustine struje $\mathbf{j} = -en\mathbf{v}$, dobija se

$$\mathbf{j} = \frac{ne^2\tau}{m}\mathbf{E}. \quad (2.3)$$

Provodnost, definisana izrazom $\mathbf{j} = \sigma\mathbf{E}$, je jednaka

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}. \quad (2.4)$$

Otpornost (*resistivity*) definišemo kao $\rho = \sigma^{-1}$. Po Omovom zakonu $V = IR$, gde je $V = EL$ i $I = jS$. Otpor sistema (*resistance*) je jednak $R = \rho L/S$.

Koliko iznosi tipično vreme rasejanja elektrona u metalu? Vreme τ možemo da procenimo iz vrednosti za otpornost ρ i koncentraciju n čije vrednosti možemo da uzmemo iz eksperimenta (odnosno da očitamo iz tablica). Koncentraciju elektrona možemo da odredimo po formuli $n = N_A Z \rho_m / A$, gde je N_A Avogadrov broj, Z je broj valentnih (slobodnih, slabo vezanih) elektrona, ρ_m je gustina mase, A je maseni broj (masa po molu).¹ Iz tabličnih (eksperimentalnih) vrednosti dobijamo da je tipična koncentracija valentnih elektrona $n \sim 10^{22} - 10^{23}$ po cm^3 . Pošto je tipična otpornost metala $\rho \sim 1 \mu\Omega\text{cm}$, tipično vreme rasejanja je $\tau = \frac{m}{ne^2\rho} \sim 10^{-14} - 10^{-15}$ s.

Srednji slobodni put (*mean free path, scattering length*) elektrona je $l = \langle v \rangle \tau$, gde je $\langle v \rangle$ srednja vrednost intenziteta brzine. U Drudeovoj teoriji brzinu $\langle v \rangle$ određujemo isto kao u kinetičkoj teoriji gasova, kao srednju brzinu termalnog kretanja elektrona. Po Boltzmanovoj teoriji

$$\frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{3}{2}k_B T. \quad (2.5)$$

Srednja vrednost $\langle v \rangle = \sqrt{8k_B T / (\pi m)} \approx \sqrt{3k_B T / m}$. Na sobnoj temperaturi $\langle v \rangle \sim 10^7 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$, pa je $l \sim 10^7 \frac{\text{cm}}{\text{s}} \times 10^{-14} \text{s} \sim 10^{-7} \text{cm} \sim 10 \text{ \AA}$. Ova procena za $\langle v \rangle$ zapravo nije dobra pošto ne uzima u obzir kvantnu statistiku fermiona. Brzina valentnih elektrona u metalu odgovara Fermijevoj brzini $v_F \sim 10^8 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$ koja je približno je 10 puta veća od brzine koju je procenio Drude. Otuda je u realnim metalima $l \gtrsim 100 \text{ \AA}$. Ovako dugačak slobodni put je posledica kvantne mehanike, kao što ćemo videti u nastavku knjige.

2.2 Holov efekat

Holov efekat (*E. Hall 1879*) označava pojavu razlike potencijala koja je ortogonalna kako na spoljašnje električno polje, tako i na njemu poprečno magnetno polje. Električno polje \mathbf{E} ćemo usmeriti duž x -ose, a magnetno polje \mathbf{B} duž z -ose. Poprečna razlika potencijala se javlja duž y -ose.

Poći ćemo od Drudeove jednačine kretanja (2.2). U stacionarnom režimu $d\mathbf{p}/dt = 0$. Kada uvrstimo u Drudeovu jednačinu izraz za gustinu struje $\mathbf{j} = -en\mathbf{v} = -en\mathbf{p}/m$, dobija se

$$\mathbf{E} = \frac{1}{ne} \mathbf{j} \times \mathbf{B} + \frac{m}{ne^2\tau} \mathbf{j}. \quad (2.6)$$

Tenzor otpornosti $\hat{\rho}$, koji je definisan relacijom $\mathbf{E} = \hat{\rho}\mathbf{j}$, ima i vandijagonalne komponente u $x - y$ ravni. Prethodnu jednačinu možemo da napišemo u matričnom obliku

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \rho_{xx} & \rho_{xy} \\ \rho_{yx} & \rho_{yy} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_x \\ j_y \end{pmatrix}, \quad (2.7)$$

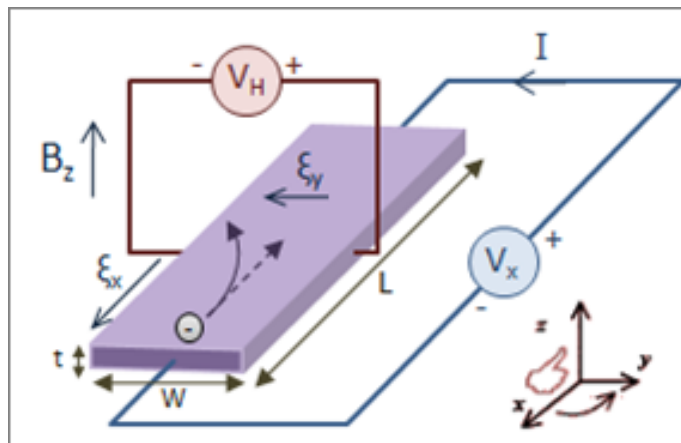
gde je $\rho_{xx} = \rho_{yy} = \frac{m}{ne^2\tau} = \rho_0$, dok su vandijagonalni članovi $\rho_{xy} = -\rho_{yx} = \frac{B}{ne}$ i njih nazivamo Holova otpornost. Holov koeficijent R_H je definisan sa

$$R_H = \frac{\rho_{yx}}{B} = -\frac{1}{ne}. \quad (2.8)$$

Za $j_y = 0$ nalazimo da je $R_H = \frac{1}{B} \frac{E_y}{j_x}$. Holov koeficijent u Drudeovoj teoriji zavisi samo od koncentracije i znaka nosilaca naelektrisanja.

U alkalnim metalima je izmereni Holov koeficijent u skladu sa Drudeovim predviđanjima, ali u dvovalentnim i trovalentnim metalima R_H može da bude pozitivan, Tabela 2.1. Dakle,

¹Zgodno je definisati r_s broj koji je dat poluprečnikom sfere čija zapremine odgovara zapremini po valentnom elektronu u sistemu. r_s je dat izrazom $V/N = 1/n = 4\pi r_s^3/3$, odnosno $r_s = (3/(4\pi n))^{1/3}$. U metalima je $r_s/a_0 \sim 2 - 3$, gde je $a_0 = 0.529 \times 10^{-10}$ m Borov radijus (*Niels Bohr*).



Slika 2.1: Šematski prikaz merenja Holovog efekta.

izgleda kao da su nosioci naelektrisanja pozitivno naelektrisani. Objašnjenje ove pojave ćemo dobiti u zonskoj teoriji metala.²

	$1/(-eR_H n_{atomic})$	Z
Li	0.8	1
Na	1.2	1
K	1.1	1
Cu	1.5	1
Be	-0.2	2
Mg	-0.4	2
Ca	1.5	2

Tabela 2.1: Izraz $1/(-eR_H n_{atomic})$ treba da odgovara valenci Z , posto je n_{atomic} koncentracija atoma. Vidimo da je za Be i Mg predviđanje Drudeove teorije potpuno pogrešno.

2.3 Optička provodnost

Optička, odnosno frekventno zavisna provodnost (*ac conductivity, optical conductivity*) određuje odgovor sistema na vremenski promenljivo spoljašnje električno polje. Pretpostavićemo da je talasna dužina elektromagnetnog talasa mnogo veća od rastojanja između elektrona odnosno jona, $\lambda \gg r_s$, što nam omogućava da zanemarimo prostornu zavisnost električnog polja. (Za vidljivi deo spektra $\lambda \sim 500 \text{ nm} \gg r_s$. Napominjemo da frekvencija ω nije ograničena na vidljiv deo spektra i da pokriva sve talasne dužine.)

Posmatraćemo harmonijsko električno polje

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E} \cos(\omega t) = \text{Re} [\mathbf{E}(\omega) e^{-i\omega t}]. \quad (2.9)$$

Lakše nam je da koristimo zapis sa eksponencijalnom funkcijom nego da radimo sa kosinusima i sinusima, a uzimanje realnog dela se podrazumeva ako nije eksplicitno navedeno.

²U dvodimenzionom elektronskom gasu na niskim temperaturama u jakom magnetnom polju Holova otpornost je kvantovana i uzima vrednosti $\rho_{xy} = \frac{1}{\nu} \frac{h}{e^2}$ (*Klaus von Klitzing, 1980*). Ovo je egzaktna relacija koja ne zavisi od detalja pripreme uzorka i predstavlja jedan od makroskopskih kvantnih fenomena.

Impuls, odnosno gustinu struje, tražimo u obliku $\mathbf{p}(t) = \text{Re} [\mathbf{p}(\omega)e^{-i\omega t}]$ i $\mathbf{j}(t) = -en\frac{\mathbf{p}(t)}{m} = \text{Re} [\mathbf{j}(\omega)e^{-i\omega t}]$. Optička provodnost $\sigma(\omega)$ je definisana izrazom

$$\mathbf{j}(\omega) = \sigma(\omega)\mathbf{E}(\omega). \quad (2.10)$$

Kada uvrstimo izraze za gustinu struje i jačinu polja u jednačinu kretanja

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -e\mathbf{E} - \frac{\mathbf{p}}{\tau}, \quad (2.11)$$

dobijamo Drudeov izraz za optičku provodnost u metalima

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau}. \quad (2.12)$$

Sa $\sigma_0 = ne^2\tau/m$ smo označili provodnost u konstantnom električnom polju, odnosno dc provodnost.

Pod izrazom za optičku provodnost često podrazumevamo realni deo formule (2.12)

$$\text{Re}\sigma(\omega) \equiv \sigma'(\omega) \equiv \sigma_1(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (2.13)$$

Prepoznavamo da $\sigma_1(\omega)$ ima oblik Lorencijana poluširine τ^{-1} . Realni i imaginarni deo $\sigma(\omega)$ su povezani Kramers-Kronig transformacijama.³ Na niskim frekvencama optička provodnost je i u realnim materijalima opisana Lorencijanom, odnosno Drudeovim pikom (*Drude peak*).

Optička provodnost je neposredno povezana sa dielektričnom konstantom, koja će nam dati odgovor na pitanje da li je metal transparentan za svetlost zadate frekvence. Iz Maksvelovih jednačina dobijamo talasnu jednačinu⁴

$$-\nabla^2\mathbf{E} = \frac{\omega^2}{c^2}\epsilon(\omega)\mathbf{E}, \quad (2.14)$$

gde $\epsilon(\omega)$ označava kompleksnu dielektričnu konstantu koja je jednaka

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{i\sigma(\omega)}{\epsilon_0\omega}. \quad (2.15)$$

Istražićemo detaljnije slučaj $\omega\tau \gg 1$. Napominjemo da je ovaj limes obično ispunjen već za vidljivi deo spektra. Podsetimo se, vidljivi deo spektra odgovara talasnim dužinama 400-750 nm, odnosno ugaonoj frekvenci $\omega = 2\pi c/\lambda \sim 5 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$, dok je $\tau \sim 10^{-14} \text{ s}$ u dobrim metalima. Za $\omega\tau \gg 1$ imamo

$$\sigma(\omega) \approx \frac{\sigma_0}{-i\omega\tau}, \quad (2.16)$$

pa dobijamo da je

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad (2.17)$$

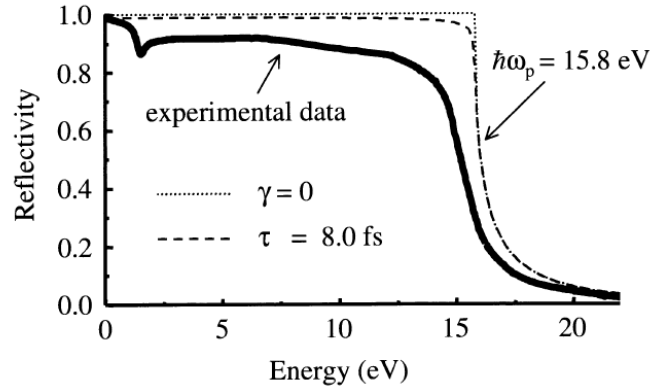
gde je $\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m}}$. Kao što ćemo videti, ω_p odgovara plazmenoj frekvenci.

³Kramers-Kronig transformacije za optičku provodnost su date izrazima

$$\begin{aligned} \sigma_1(\omega) &= \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\sigma_2(\omega')}{\omega' - \omega}, \\ \sigma_2(\omega) &= -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\sigma_1(\omega')}{\omega' - \omega}. \end{aligned}$$

Slične relacije se uvek pojavljuju kao posledica kauzalnosti, odnosno analitičkih osobina korelacionih funkcija i funkcija odziva.

⁴Talasnu jednačinu možemo da izvedemo tako što delujemo operatorom ∇ na drugu Maksvelovu jednačinu $\nabla \times \mathbf{E} = -\partial\mathbf{B}/\partial t$ i potom iskoristimo četvrtu Maksvelovu jednačinu $\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0\mathbf{j} + \mu_0\epsilon_0\partial\mathbf{E}/\partial t$.



Slika 2.2: Koeficijent refleksije. Puna linija odgovara eksperimentalnoj krivi za Al. Isprekidane linije su rezultati Drudeove teorije za $\gamma = \tau^{-1} = 0$ i $\tau = 8 \times 10^{-15}$ s. (Phys. Rev. **132**, 1918 (1962))

Šta se dešava sa ravnim monohromatskim talasom $\mathbf{E}(x, t) = \mathbf{E}_0 e^{ikx - i\omega t}$ kada dođe do površine kristala? Diferenciranjem dobijamo $-d^2 E/dx^2 = k^2 E$, pa iz talasne jednačine (2.14) nalazimo da je talasni vektor jednak

$$k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon}. \quad (2.18)$$

Za $\omega < \omega_p$ talasni vektor $k \sim \sqrt{\epsilon}$ ima imaginarnu komponentu, pa u tom slučaju postoji prigušenje talasa. U metalima je prigušenje talasa praćeno jakom refleksijom. Ako je $\sqrt{\epsilon}$ realno, tj. za $\epsilon > 0 \Leftrightarrow \omega > \omega_p$, nema prigušenja talasa i metal je transparentan.

Granica transparentnosti ω_p izračunata u okviru Drudeove teorije se odlično slaže sa eksperimentalnim rezultatima na alkalnim atomima, Tabela 2.2. Možemo da primetimo da se plazmena frekvencija nalazi u ultraljubičastom delu spektra.

	λ^{theory} [nm]	λ^{exp} [nm]
Li	150	200
Na	200	210
K	280	310
Rb	310	360
Cs	350	400

Tabela 2.2: Granična talasna dužina za transparentnost svetlosti za alkalne metale u Drudeovoj teoriji i u eksperimentu.

Napomenimo još da dielektrična konstanta određuje kompleksni indeks prelamanja $\tilde{n} = \sqrt{\epsilon}$ (*complex refractive index*), a preko njega i koeficijent refleksije (*reflectivity*)

$$R = \left| \frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n} + 1} \right|^2. \quad (2.19)$$

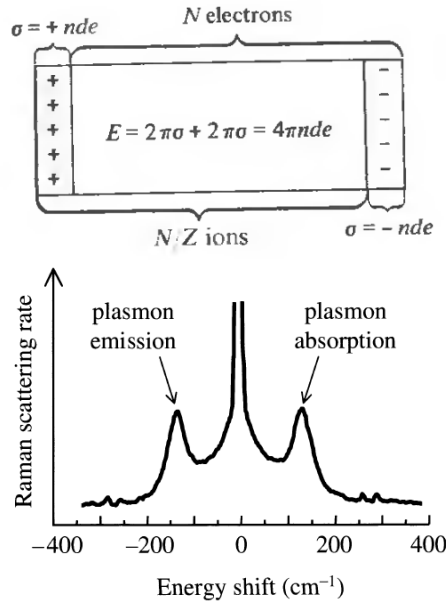
Na Slici 2.2 je prikazan koeficijent refleksije za aluminijum koji je u prilično dobrom slaganju sa rezultatom iz fenomenološke Drudeove teorije. Primećujemo da aluminijum odlično reflektuje sve talasne dužine iz vidljivog dela spektra i otuda je aluminijum bele boje.

2.4 Plazmena frekvenca

Plazmena frekvenca ω_p je frekvenca kolektivnih oscilacija elektronskog gasa. Ovu frekvencu možemo da odredimo iz veoma jednostavnog klasičnog razmatranja, Slika 2.3(a). Pretpostavimo da su elektroni kolektivno izmešteni za rastojanje d . Tada se na krajevima sistema pojavljuje naelektrisanje koje nije kompenzovano naelektrisanjem jona. Ako sa d označimo pomeraaj elektronskog gasa, nastaje električno polje $E = nde/\epsilon_0$ kao u kondenzatoru. Ovde nde odgovara površinskoj gustini naelektrisanja. Jednačina kretanja je data sa $m\ddot{d} = -eE = -\frac{ne^2}{\epsilon_0}d$, odakle dobijamo plazmenu frekvencu

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m}}. \quad (2.20)$$

Plazmene oscilacije su kvantovane.⁵ Plazmone - kvante plazmenih oscilacija možemo u metalima da detektujemo pomoću rasejanja elektrona energije ~ 2 keV (*electron energy loss spectroscopy*). Rasejani elektroni imaju energiju umanjenu za $n\hbar\omega_p$. U dopiranim poluprovodnicima je koncentracija elektrona pa samim tim i plazmena frekvenca mnogo manja, pa ona može da se odredi pomoću neelastičnog rasejanja svetlosti - Ramanove spektroskopije, Slika 2.3(b).



Slika 2.3: (a) Jednostavan model plazmenih oscilacija. (b) Ramanovo rasejanje na dopiranom GaAs ($n = 1.75 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$). Po zakonu održanja energije, energija izlaznog fotona mora da zadovoljava $\hbar\omega_{out} = \hbar\omega_{in} \pm \hbar\omega_p$, gde je $\hbar\omega_{in}$ energija upadnog fotona. (preuzeto iz [4])

⁵Slično kao što su kvantovane vibracije rešetke.

2.5 Termalna provodnost

Postojanje gradijenta temperature dovodi do transporta toplote kroz sistem. Posmatramo sistem koji se nalazi u otvorenom strujnom kolu tako da nema transporta naelektrisanja ($\mathbf{j} = 0$). Termalna provodnost κ je definisana sa

$$\mathbf{j}_q = -\kappa \nabla T, \quad (2.21)$$

gde je \mathbf{j}_q gustina termalne struje. Po kinetičkoj teoriji termalna provodnost je jednaka⁶

$$\kappa = \frac{1}{3} n v^2 \tau c_v, \quad (2.22)$$

gde je c_v toplotni kapacitet po čestici, a v označava srednju brzinu.⁷ Koristeći izraze iz Bolcmanove teorije gasova $c_v = \frac{3}{2} k_B$ i $m v^2 / 2 = 3 k_B T / 2$, dobijamo da je $\kappa = 3 n k_B^2 \tau T / 2 m$, pa se za količnik termalne i električne provodnosti dobija

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T \approx 10^{-8} \frac{\text{W}\Omega}{\text{K}^2}. \quad (2.23)$$

Dobili smo da je $\kappa/\sigma \propto T$, što je u skladu sa Videman-Francovim zakonom (*Wiedemann-Franz, 1853*). Čak je i brojna vrednost slična kao u eksperimentima (razlikuje se za prefaktor ~ 2). Drugeov izraz je u ovom slučaju ipak fundamentalno pogrešan jer je dobijen iz pogrešne procene brzine termalnog kretanja $v^{cl} \sim 0.1 v_F$ (v_F je Fermijeva brzina) i toplotnog kapaciteta $c_v^{cl} \sim 100 c_v$ na sobnoj temperaturi (sa c_v smo ovde označili toplotni kapacitet kada se uzme u obzir Fermi statistika, a indeks *cl* označava da se radi o rezultatu dobijenom iz zakona klasične fizike). Čistom slučajnošću su se pogrešne procene za v^2 i c_v praktično pokratile.

⁶Termalnu struju, odnosno energiju koja se u jedinici vremena prenese kroz jedinični poprečni presek, možemo da izrazimo kao

$$j_q(x) = \frac{n}{2} v_x \mathcal{E}(T(x - v_x \tau)) - \frac{n}{2} v_x \mathcal{E}(T(x + v_x \tau)).$$

Posmatramo struju duž x -ose. Pretpostavljamo da se polovina elektrona kreće udesno, a polovina ulevo. Radi preglednijeg zapisa smo izostavili oznaku za srednju vrednost brzine. \mathcal{E} označava energiju po čestici. Pretpostavljamo da su pre prolaska kroz poprečni presek sa koordinatom x elektroni poslednji sudar imali na poziciji $x \pm v_x \tau$. Energija zavisi od temperature u koordinati $x \pm v_x \tau$. Struju možemo da prikažemo preko izvoda

$$j_q(x) = -\frac{n}{2} v_x d\mathcal{E} = -\frac{n}{2} v_x \frac{d\mathcal{E}}{dT} dT = -\frac{n}{2} v_x \frac{d\mathcal{E}}{dT} \frac{dT}{dx} (2v_x \tau) = -n v_x^2 \tau c_v \frac{dT}{dx}.$$

Kada stavimo $v_x^2 = v^2/3$, dolazimo do tražene relacije za termalnu provodnost.

⁷Obratite pažnju na razliku između srednje brzine usmerenog kretanja (brzine drifta) i srednje brzine (termalnog) kretanja.

3. Zomerfeldova teorija slobodnog elektronskog gasa

Zomerfeld (*Arnold Sommerfeld*, 1927) je uzeo u obzir postulate tek zasnovane kvantne mehanike i time otklonio osnovne nedostatke Drudeove teorije metala. Zomerfeldova teorija, koja uzima u obzir Paulijev princip (*Wolfgang Pauli*) i Fermi-Dirakovu statistiku (*Enriko Fermi*, *Paul Dirac*), ispravno opisuje osnovna fizička svojstva metala, poput toplotnog kapaciteta na niskoj temperaturi i spinske susceptibilnosti. Zomerfeldova teorija opisuje pojednostavljen model elektrona u metalu u kome su zanemarene interakcije između elektrona, a jedini efekat jona je da obezbedi ukupnu neutralnost sistema.

3.1 Fermi-Dirakova raspodela i Fermijeva energija

Fermi-Dirakova (odnosno Fermijeva) raspodela¹ određuje srednju popunjenost jednočestičnog stanja energije ϵ na temperaturi T za sistem neinteragujućih fermiona (Slika 3.1)

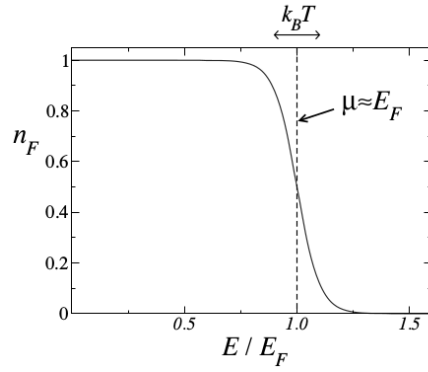
$$n_F(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1}, \quad (3.1)$$

gde je $\beta = \frac{1}{k_B T}$. Hemijski potencijal na nultoj temperaturi se naziva Fermijeva energija, $\mu(T = 0) \equiv \epsilon_F$, dok je Fermijeva temperatura definisana sa $T_F = \epsilon_F/k_B$. Na $T = 0$ Fermijeva raspodela postaje step-funkcija, $n_F(\epsilon) = \Theta(\epsilon_F - \epsilon)$. Granica između popunjenih i praznih energijskih nivoa u \mathbf{k} -prostoru se naziva Fermijeva površ. Popunjena stanja unutar Fermijeve površi nazivamo Fermijevo more.

Koliko iznosi Fermijeva energija pri zadatoj koncentraciji elektrona? Da bi odgovorili na ovo pitanje, polazimo od talasnih funkcija slobodnih elektrona $\psi_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ u sistemu sa periodičnim (Born-fon Karmanovim, *Born-von Karman*) graničnim uslovima. Izračunate fizičke veličine neće da zavise od graničnih uslova pošto posmatramo osobine makroskopskih (*bulk*) sistema. Periodični granični uslov u jednoj dimenziji je dat sa $\psi_k(x + L) = \psi_k(x)$, pa je $e^{ikL} = 1$, odnosno $k = 2\pi n/L$, gde je n ceo broj, a L dužina sistema. Razmak između nivoa u inverznom prostoru (\mathbf{k} -prostoru) $\Delta k = 2\pi/L$ ide u nulu u termodinamičkom limesu,

¹Izraz za Fermi-Dirakovu raspodelu možemo da dobijemo na veoma jednostavan način posmatrajući sistem sa svega jednim energijskim nivoom ϵ , odnosno jednom orbitalom. Statistička težina, odnosno verovatnoća svojstvenog stanja i u velikom kanonskom ansamblu je $p_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}$, gde je N_i broj čestica, a E_i energija svojstvenog stanja. $Z = \sum_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}$ označava partionu funkciju. Za srednju vrednost broja čestica u sistemu sa samo jednim energijskim nivoom ϵ dobijamo $\langle N \rangle = n = \sum_i N_i p_i = 0 + \frac{1}{Z} e^{-\beta(\epsilon - \mu)} = \frac{e^{-\beta(\epsilon - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\epsilon - \mu)}} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1}$. Traženu relaciju smo mogli da dobijemo i koristeći $\langle N \rangle = \frac{1}{\beta Z} \frac{\partial Z}{\partial \mu}$. Fermi-Dirakova raspodela važi i kada je generalizujemo na mnogočestični sistem neinteragujućih fermiona.

Podsetimo se još da je, u opštem slučaju, srednja vrednost operatora \hat{A} u velikom kanonskom ansamblu data sa $\langle \hat{A} \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i \langle i | \hat{A} | i \rangle e^{-\beta(E_i - \mu N_i)} = \frac{1}{Z} \text{Tr}(\hat{A} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})}) = \text{Tr}(\hat{A} \hat{\rho})$. Ovde smo sumirali po svim čistim stanjima $|i\rangle$ mnogočestičnog sistema, partiona funkcija je $Z = \text{Tr}(e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})})$, a $\hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})}$ označava statistički operator, odnosno matricu gustine (*statistical operator*, *density matrix*).



Slika 3.1: Fermi-Dirakova raspodela.

pa sa sumiranja po svojstvenim stanjima možemo da pređemo na integral

$$\sum_k \rightarrow \frac{L}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk,$$

odnosno u tri dimenzije

$$\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{k}.$$

Za slobodne elektrone $\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, pa je ukupan broj elektrona na $T = 0$ jednak

$$N = 2 \sum_{\mathbf{k}} n_F(\varepsilon(\mathbf{k})) = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \Theta(\varepsilon_F - \varepsilon(\mathbf{k})) = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^{k_F} dk k^2 = V \frac{k_F^3}{3\pi^2},$$

gde je k_F Fermijev talasni vektor definisan relacijom $\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$. Ovim smo dobili tražene izraze za talasni vektor

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}, \quad (3.2)$$

i Fermijevu energiju

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 (3\pi^2 n)^{2/3}}{2m}. \quad (3.3)$$

U realnim metalima Fermijeva temperatura je nekoliko desetina hiljada kelvina. Na primer, za bakar $T_F \approx 80000 \text{ K} \approx 7 \text{ eV}/k_B$, a za natrijum $T_F \approx 27000 \text{ K} = 3.2 \text{ eV}/k_B$. Iskoristili smo da je $1 \text{ eV}/k_B = 1.16 \times 10^4 \text{ K}$. Dakle, Fermi temperatura je mnogo veća od sobne temperature T_{room} . Ova činjenica je od velikog značaja za razumevanje fizike metala: najveći broj elektronskih stanja je daleko ispod Fermijevog energijskog nivoa i ti elektroni ne mogu da budu pobuđeni termalno, niti primenom električnog ili magnetnog polja uobičajene jačine. Transportne i termodinamičke osobine sistema su dakle određene procesima u kojima učestvuju samo elektroni iz okoline Fermijeve površi.

Iako živimo u trodimenzionalnom svetu, kretanje elektrona možemo da ograničimo na dve, ili na jednu dimenziju. Dvodimenzionalni elektronski gas možemo da realizujemo na granici između dva pogodno izabrana poluprovodnika (GaAs/AlGaAs heterostrukture) ili u MOSFETima. Elektroni se tada nalaze u kvantnoj jami, recimo duž z -ose, dok se slobodno kreću u $x - y$ ravni. Energijski nivoi od kretanja duž z -pravca su diskretni. Ako je koncentracija elektrona (ili šupljina) i temperatura dovoljno niska (tipično je potrebno $T \lesssim 1 \text{ K}$), samo najniži energijski nivo je popunjen i elektroni imaju slobodu kretanja samo u poprečnoj $x - y$ ravni. Komponenta talasne funkcije duž z -pravca je lokalizovana

na spoju. Elektroni tada “ne vide” dimenziju prostora duž z -ose i elektronski gas je čisto dvodimenzionalan. U dve dimezije je $N = \frac{2S}{(2\pi)^2} \int d\mathbf{k} \Theta(\varepsilon_F - \varepsilon(\mathbf{k})) = \frac{2S}{2\pi} \int_0^{k_F} dk k = \frac{S}{2\pi} k_F^2$, pa je $k_F = \sqrt{2\pi n}$ i $\varepsilon_F = \frac{\pi\hbar^2}{m} n$, gde je $n = N/S$ površinska koncentracija elektrona.

U poluprovodničkim nanostrukturama je moguće fino podešavanje koncentracije nosilaca naelektrisanja dopiranjem ili podešavanjem napona na elektrodama (*gate*). U razređenom elektronskom gasu u Si MOSFETima moguće je podesiti da Fermijeva temperatura bude svega nekoliko kelvina. Zanimljivo je primetiti da uticaj Kulonove elektron-elektron interakcije postaje važniji pri niskim koncentracijama elektrona, a često ga možemo zanemariti na visokim koncentracijama ili ga tretirati na jednostavan način metodom srednjeg polja. Naime, Kulonovu interakciju između elektrona E_{e-e} možemo da procenimo sa $E_{e-e} \sim \frac{1}{4\pi\epsilon} e^2 \sqrt{n}$, pa se odnos $E_{e-e}/\varepsilon_F \sim 1/\sqrt{n}$ povećava sa smanjenjem koncentracije.²

3.2 Gustina stanja

Pre nego što izračunamo toplotni kapacitet elektronskog gasa, definisaćemo gustinu elektronskih stanja po jedinici zapremine $g(\varepsilon)$. Izraz $g(\varepsilon)d\varepsilon$ odgovara broju svojstvenih stanja u intervalu energije $(\varepsilon, \varepsilon+d\varepsilon)$. Fizičke veličine veoma često izražavamo preko gustine stanja. Na primer, broj čestica je jednak $N = V \int_0^\infty d\varepsilon g(\varepsilon) n_F(\varepsilon)$, a energija $E = V \int_0^\infty d\varepsilon g(\varepsilon) \varepsilon n_F(\varepsilon)$.

Za slobodan elektronski gas u tri dimenzije, broj stanja u intervalu energije $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$ je jednak

$$Vg(\varepsilon)d\varepsilon = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk = V \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon,$$

gde smo iskoristili $dk = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \frac{1}{2\sqrt{\varepsilon}} d\varepsilon$. Kada iskoristimo izraz (3.3) za Fermi energiju, dobijamo

$$g(\varepsilon) = \frac{3n}{2\varepsilon_F} \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_F}}.$$

Obratite pažnju da je sumiranje po spinu uključeno u definiciju za $g(\varepsilon)$. Gustina stanja na Fermijevom nivou $\varepsilon = \varepsilon_F$ je jednaka $g(\varepsilon_F) = \frac{3n}{2\varepsilon_F}$. Slično se pokazuje da je gustina stanja slobodnih elektrona u dve dimenzije $g_{2d} = \frac{m}{\pi\hbar^2}$, a u jednoj dimenziji $g_{1d} = \frac{\sqrt{2m}}{\pi\hbar} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}$. Primećujemo da je u 2d gustina stanja konstanta, a da u 1d divergira za $\varepsilon \rightarrow 0$.

3.3 Toplotni kapacitet

Toplotni kapacitet $C = \partial E/\partial T|_V$, odnosno njegovu zavisnost od temperature, možemo da odredimo do na prefaktor reda 1 na sledeći veoma jednostavan način. Energija je $E = V \int_0^\infty d\varepsilon g(\varepsilon) \varepsilon n_F(\varepsilon)$. Hemijski potencijal $\mu(T)$ pri zadatoj koncentraciji elektrona $n = N/V$ određujemo iz uslova $n = \int_0^\infty d\varepsilon g(\varepsilon) n_F(\varepsilon)$. U najjednostavnijoj aproksimaciji možemo da zadržimo konstantnu vrednost za μ , $\mu(T) \approx \mu(T=0) = \varepsilon_F$. (U preciznijem računu bi izračunali popravku drugog reda po T , $\mu(T) = \varepsilon_F + \mathcal{O}(T/T_F)^2$). Energiju sistema na $T \ll T_F$ možemo da procenimo (videti Sliku 3.1) sa

$$E(T) \approx E(T=0) + \frac{\tilde{\gamma}}{2} Vg(\varepsilon_F) k_B T \times k_B T. \quad (3.4)$$

$Vg(\varepsilon_F)k_B T$ je broj termalno pobuđenih elektrona, a $k_B T$ je njihova energija ekscitacije do na prefaktore reda 1. Toplotni kapacitet je onda jednak $C = \partial E/\partial T = \tilde{\gamma} Vg(\varepsilon_F) k_B^2 T$,

²Pri veoma malim koncentracijama, u dve dimenzije može čak da dođe do lokalizacije elektrona u tzv. Vignerov (*E. Wigner*) kristal.

odnosno ako uvrstimo izraz $g(\varepsilon_F) = \frac{3n}{2\varepsilon_F}$, dobija se

$$C = \tilde{\gamma} \frac{3Nk_B}{2} \frac{T}{T_F}. \quad (3.5)$$

Koristeći Zomerfeldovov razvoj možemo da nađemo vrednost prefaktora $\tilde{\gamma} = \pi^2/3$.

Pretpostavka $T/T_F \ll 1$ je svakako dobro ispunjena u metalima pošto je tipično $T/T_F \lesssim 0.01$ na sobnoj temperaturi. Izraz (3.5) daje toplotni kapacitet elektrona ~ 100 puta manji nego što predviđa Drudeova teorija elektronskog gasa. U realnim metalima, zavisnost toplotnog kapaciteta od temperature ima oblik $C = \gamma T + \alpha T^3$, gde je član T^3 posledica vibracija rešetke. Koeffcijent γ , izračunat iz koncentracije n u okviru Zomerfeldove teorije, se veoma dobro slaže sa eksperimentalno izmerenim vrednostima za alkalne metale, Tabela 3.1.

	$\gamma_{\text{exp}} \left[10^{-4} \frac{J}{\text{molK}} \right]$	$\gamma_{\text{theory}} \left[10^{-4} \frac{J}{\text{molK}} \right]$
Li	18	7.4
Na	15	11
K	20	17
Cu	7	5
Ag	7	6.4
Be	2	2.5
Bi	1	5
Mn	170	5.2

Tabela 3.1: Poređenje koeffcijenta $\gamma = C/T$ za toplotni kapacitet.

3.4 Spinska susceptibilnost

Posmatramo slobodan elektronski gas u spoljašnjem magnetnom polju koje je kuplovano samo sa spinom elektrona (*Zeeman coupling*). Hamiltonijan je dat sa³

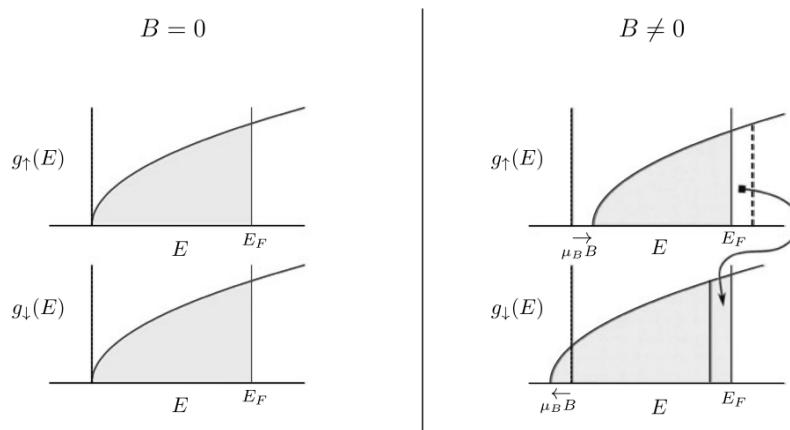
$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B},$$

gde je $\boldsymbol{\mu} = -g\mu_B\boldsymbol{\sigma}$ magnetni moment spina $\mathbf{s} = \hbar\boldsymbol{\sigma}$, a σ uzima vrednosti $\pm 1/2$. Landeov (*Landé*) faktor, odnosno g -factor je približno jednak 2. Borov magneton ima vrednost $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} \approx 0.67k_B \text{ K/T}$. U magnetnom polju B usmerenom duž z -ose elektronima sa spinom gore se povećava energija $\varepsilon_{\mathbf{k}\uparrow} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \mu_B B$, a elektronima sa spinom dole se smanjuje $\varepsilon_{\mathbf{k}\downarrow} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu_B B$. Usled negativnog znaka naelektrisanja, spin elektrona se orijentiše suprotno od magnetnog polja, a spinski magnetni moment je usmeren duž smera polja.

Različita energija elektrona sa suprotnim spinom dovodi do razlike u popunjenosti, odnosno koncentraciji. Magnetizacija, odnosno magnetni moment po jedinici zapremine, je jednak

$$M = -\frac{1}{V}(N_{\uparrow} - N_{\downarrow})\mu_B = -(n_{\uparrow} - n_{\downarrow})\mu_B = 2 \times \frac{1}{2}g(\varepsilon_F)\mu_B B \times \mu_B = g(\varepsilon_F)\mu_B^2 B.$$

³Sprezanje orbitalnog kretanja elektrona i magnetnog polja dovodi do dijamagnetnog (Landauovog) doprinosa susceptibilnosti, $\chi_{\text{Landau}} = -\chi_{\text{spin}}/3$.



Slika 3.2: Popunjavanje elektronskih stanja u magnetnom polju. Primetimo da je energijska skala na slici uvećana radi preglednosti. U realnom slučaju je $\mu_B B \ll k_B T_{\text{room}} \ll k_B T_F$.

Ovde smo iskoristili da je $g_{\uparrow}(\varepsilon) = g_{\downarrow}(\varepsilon) \approx g(\varepsilon_F)/2$, videti Sliku 3.2. Susceptibilnost je definisana sa $\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \partial M / \partial H$. Magnetno polje \mathbf{B} je ukupno polje u metalu koje je sa poljem \mathbf{H} povezano relacijom $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$. U paramagnetu je $M \ll H$, pa je $\mathbf{H} \approx \mathbf{B}/\mu_0$. Dakle, $\chi \approx \mu_0 \partial M / \partial B$ pa dobijamo da je

$$\chi = \mu_0 \mu_B^2 g(\varepsilon_F). \quad (3.6)$$

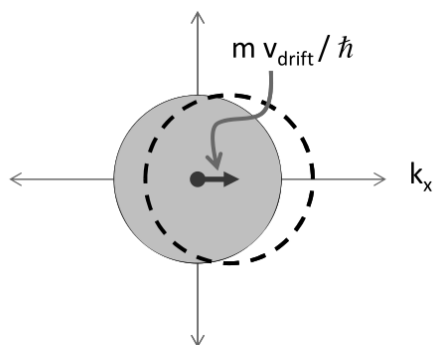
Ovo je traženi izraz za spinsku, odnosno Paulijevu, susceptibilnost. Ako uvrstimo u ovu formulu izraz za gustinu stanja za slobodan elektronski gas izražen preko koncentracije valentnih elektrona, dobijamo solidno slaganja sa eksperimentom, Tabela 3.2. Magnetizam je zasebna tema izložena u Poglavlju 11.

	$\chi_{\text{exp}} [10^{-6}]$	$\chi_{\text{theory}} [10^{-6}]$
Li	3.4	1.0
Na	6.2	6.3
K	5.7	6.7
Cu	-9.6	12
Be	-23	17
Al	21	16

Tabela 3.2: Poređenje izmerene susceptibilnosti sa Zomerfeldovom formulom. Primećujemo da su pojedini metali dijamagnetni što ćemo da objasnimo u Poglavlju 11.

3.5 Nedostaci Zomerfeldove teorije

Drudeova, odnosno Zomerfeldova teorija metala, kao što smo videli, daje prilično dobar opis transporta naelektrisanja i toplote, kao i termodinamičkih osobina poput toplotnog kapaciteta i magnetne susceptibilnosti. Drudeovu jednačinu kretanja $d\mathbf{p}/dt = \mathbf{F} - \mathbf{p}/\tau$ možemo da shvatimo kao jednačinu za srednji impuls svih elektrona koji popunjavaju Fermijevu sferu. Pomerena Fermijeva površ dovodi do nenulte usrednjene brzine elektrona, odnosno brzine drifta v_{drift} , Slika 3.3. Tipično je $v_{\text{drift}} \sim 1 \text{ mm/s}$. Procesi rasejanja



Slika 3.3: Električna struja u Drude-Zommerfeldovoj slici.

utiču samo na elektrone iz blizine Fermijeve površi pošto bi ekscitacije preostalih elektrona zahtevale znatno veću energiju.

Naravno, postoji više značajnih pitanja na koja Zommerfeldova teorije ne može da pruži odgovor. Na primer:

- Srednji slobodni put u dobrim metalima je $l = v_F \tau \sim 1000 \text{ \AA}$. Kako shvatiti ovako veliki srednji slobodni put kada se elektroni nalaze u polju jona, a interaguju i međusobno?
- Zašto su mnoga jedinjenja izolatorska iako elektronske ljuske nisu potpuno popunjene?
- Kako je moguće da je Holov koeficijent $R_H = \frac{1}{nq}$ za pojedine metale pozitivan pa ispada da su nosioci naelektrisanja pozitivni?
- Zašto imamo metale različitih boja? Videli smo da bi po Drudeovoj teoriji svi metali trebalo da budu bele boje.
- Otkuda nastaje T^3 član u toplotnom kapacitetu?
- Kako nastaje magnetizam?
- Zašto ispada da možemo da zanemarimo elektron-elektron interakciju, a da ipak prilično tačno opišemo transport elektrona?

Objašnjenje zašto su pojedina jedinjenja metali, a druga izolatori nam pruža zonska teorija (*band theory*) koja daje kvantno-mehanički opis elektrona u periodičnom potencijalu.

4. Tipovi hemijske veze

U ovom poglavlju ćemo da razmotrimo sa stanovišta fizičara terminologiju koju hemičari često koriste, a koja se upotrebljava za objašnjenje stabilnosti i osobina različitih jedinjenja. U najvažnije tipove hemijske veze ubrajamo jonsku, kovalentnu, van der Valsovu, metalnu i vodoničnu vezu.

4.1 Jonska veza

Jonska veza se najlakše formira između atoma I grupe periodnog sistema (alkalni metali; Li, Na, K, Rb, Cs) i VII grupe (halogeni elementi; F, Cl, Br, I). Posmatraćemo primer NaCl. Elektronska struktura atoma natrijuma je $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, a atoma hlora $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. Formiranje natrijum hlorida možemo da posmatramo iz dva koraka: formiranje razdvojenih jona Na^+ i Cl^- polazeći od atoma Na i Cl, pa potom njihovo privlačenje usled Kulonove interakcije. Uslovi za hemijsku reakciju su povoljni ako se ukupna energija sistema smanjuje. Razliku energija za NaCl možemo da prikažemo kao

$$\Delta E = (E_{\text{Na}^+ + e^-} - E_{\text{Na}}) - (E_{\text{Cl} + e^-} - E_{\text{Cl}^-}) - E_{\text{coh}} = E_{\text{ion}} - E_{\text{aff}} - E_{\text{coh}}.$$

E_{ion} je jonizaciona energija (energija potrebna za jonizaciju Na), E_{aff} elektronski afinitet (energija koja se oslobađa formiranjem Cl^- jona), a E_{coh} je kohezijska energija (energija koja se oslobađa kao posledica Kulonove interakcije između Na^+ i Cl^- jona). Jonizaciona energija i elektronski afinitet su najmanji za atome u prvoj koloni periodnog sistema. Najveći elektronski afinitet imaju halogeni elementi. Za NaCl $E_{\text{ion}} = 5.14$ eV, $E_{\text{aff}} = 3.62$ eV i $E_{\text{coh}} = 4.26$ eV. Ukupna razlika u energiji $\Delta E = E_{\text{ion}} - E_{\text{aff}} - E_{\text{coh}} = -2.74$ eV je negativna, pa dolazi do formiranja jedinjenja NaCl. Jonska jedinjenja se obično rastvaraju u vodi pošto polarni molekuli vode ekraniraju naelektrisane jone.

4.2 Kovalentna veza

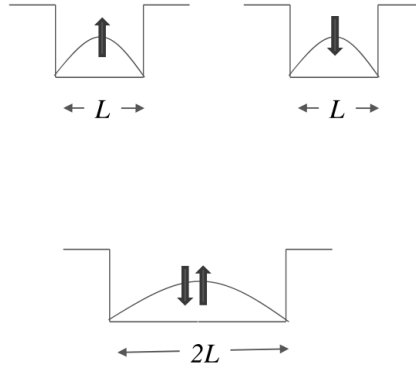
Kovalentna veza je posledica kvantne mehanike. Da bi razumeli zašto nastaje kovalentna veza posmatraćemo najpre iskarikiran primer formiranja molekulske orbitale vodonika.

Posmatramo elektrone u jednodimenzionoj potencijalnoj jami, Slika 4.1. Energija osnovnog stanja u potencijalnoj jami širine L je

$$\varepsilon_0 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}.$$

Ako stavimo da je širina jame od dva "atoma vodonika" jednaka $2L$, energija najniže orbitale, odnosno osnovnog stanja, je jednaka

$$\varepsilon_b = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m(2L)^2}.$$



Slika 4.1: Talasne funkcije čestica u potencijalnoj jami.

Pošto u istu orbitalu možemo da smestimo dva elektrona različite projekcije spina, ukupna energija osnovnog stanja je $2\varepsilon_b$. Dakle, formiranjem molekulske orbitale energija osnovnog stanja je smanjena za $\Delta E = 2\varepsilon_0 - 2\varepsilon_b = \frac{3}{4} \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}$. Ovu orbitalu nazivamo vezujuća (*bonding*) orbitala. Primećujemo da se, kao posledica kvantne mehanike, kinetička energija elektrona smanjila usled delokalizacije talasne funkcije. Sledeća svojstvena talasna funkcija odgovara nevezujućoj (*antibonding*) orbitali koja ima energiju $\varepsilon_a = 2^2 \varepsilon_b = 4\varepsilon_b$. Formiranje molekula helijuma bi zahtevalo popunjavanje i vezujuće i nevezujuće orbitale (Slika 4.2) što u realističnom proračunu ne bi dovelo do snižavanja ukupne energije sistema.

Pogledajmo sada nešto realističniji primer formiranja molekulske orbitale. Posmatramo elektron u potencijalu dva jezgra u položajima \mathbf{R}_1 i \mathbf{R}_2 . Hamiltonijan je dat sa

$$H = K + U_1 + U_2 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\mathbf{r} - \mathbf{R}_1|} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\mathbf{r} - \mathbf{R}_2|}. \quad (4.1)$$

Svojstvene vektore osnovnog stanja izolovanih atoma označićemo sa $|1\rangle$ i $|2\rangle$. Ovi vektori su određeni sa

$$\begin{aligned} (K + U_1)|1\rangle &= \varepsilon_0|1\rangle, \\ (K + U_2)|2\rangle &= \varepsilon_0|2\rangle. \end{aligned}$$

Pretpostavićemo da su $|1\rangle$ i $|2\rangle$ ortogonalni. Pri rešavanju svojstvenog problema Hamiltonijana (4.1) ograničićemo se na potprostor određen ovim vektorima, pa tražimo svojstveni vektor oblika

$$|\psi\rangle = \alpha|1\rangle + \beta|2\rangle.$$

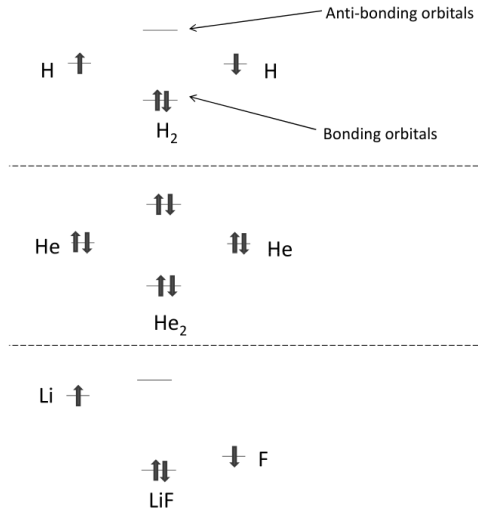
Matrični elementi Hamiltonijana u ovom potprostoru su dati sa $H_{11} = \langle 1|H|1\rangle = \langle 1|K + U_1|1\rangle + \langle 1|U_2|1\rangle = \varepsilon_0 + U_{\text{cross}}$, $H_{22} = H_{11}$, $H_{12} = \langle 1|H|2\rangle = \langle 1|K + U_2|2\rangle + \langle 1|U_1|2\rangle = 0 + \langle 1|U_1|2\rangle = -t$ i $H_{21} = -t^*$. Rešavamo svojstveni problem

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_0 + U_{\text{cross}} & -t \\ -t^* & \varepsilon_0 + U_{\text{cross}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}.$$

Parametar $t = -\langle 1|U_1|2\rangle = -\langle 2|U_1|1\rangle^*$ se naziva hopping parametar (*hopping parameter, transfer integral*), odnosno parametar preskoka ili transfer integral. Ovaj parametar opisuje prelaze elektrona sa jednog atoma na drugi, odnosno kvantne fluktuacije.

Radi određenosti, stavićemo nadalje da je $t > 0$ (što bi bio slučaj ako su $|1\rangle$ i $|2\rangle$ s-orbitale). Svojstvene energije su date sa

$$E_{b/ab} = \varepsilon_0 + U_{\text{cross}} \mp t.$$



Slika 4.2: Formiranjem molekula H_2 se smanjuje ekupna energija, a oba elektrona popunjavaju vezujuću orbitalu. Molekul He_2 se ne formira jer se popunjavanjem i vezujuće i antivezujuće orbitale ne smanjuje energija. LiF formira vezu koja je više jonskog tipa pošto je energija F orbitale znatno niža od energije Cl orbitale.

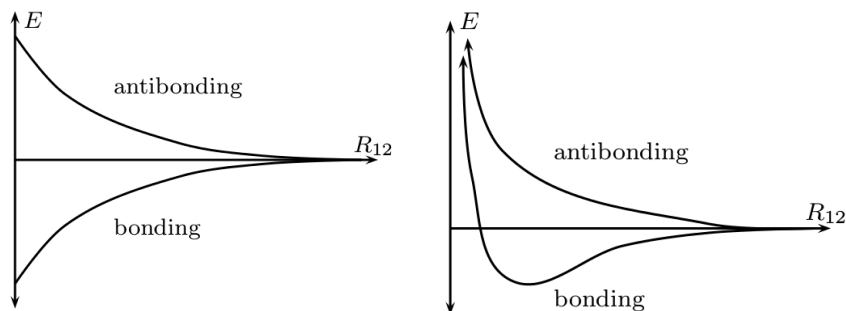
Svojstvena funkcije orbitale niže energije (vezujuće orbitale) je

$$\psi_b = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + |2\rangle),$$

a antivezujuće orbitale

$$\psi_{ab} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle - |2\rangle).$$

Da bi odredili optimalno rastojanje između atoma u molekulu, morali bi da uzmemo u obzir i odbojnu Kulonovu interakciju koja nastaje kada se joni približe, a elektronske talasne funkcije preklope, Slika 4.3.



Slika 4.3: Ako ne bi uzeli u obzir elektron-elektron interakciju i odbojnu interakciju između jona, sa smanjivanjem rastojanja između jona energija bi samo rasla ili se smanjivala. U realnom slučaju postoji optimalno rastojanje između jona koje odgovara minimumu ukupne energije.

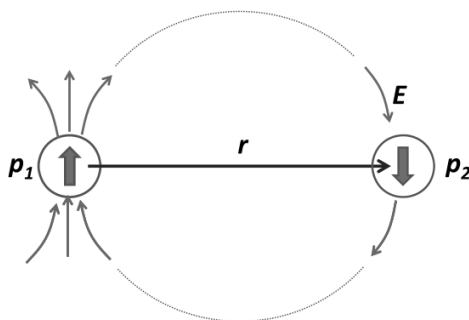
4.3 Dipolna (van der Valsova) veza

Dipolna ili van der Valsova (*J. D. van der Waals*) veza nastaje usled dipol-dipol interakcije. Ovaj tip veze nastaje u tzv. molekularnim kristalima, jedinjenjima gde ne postoji jonska odnosno kovalentna veza. Dipolna veza se tipično javlja između inertnih atoma, poput atoma plemenitih gasova, kao i između inertnih molekula poput N_2 . Iako je u ovim atomima, odnosno molekulima, srednji dipolni moment $\langle \mathbf{p} \rangle = 0$, usled kvantnih fluktuacija $\langle \mathbf{p}^2 \rangle \neq 0$. Nenulti trenutni dipolni moment na jednom atomu polarizuje okolne atome sa kojima onda interaguje preko dipol-dipol interakcije.

Pogledajmo sada kolika je jačina interakcije između dva atoma ili molekula čija je polarizabilnost jednaka χ , Slika 4.4. Uzmimo da je trenutni dipolni moment prvog atoma $p_1 \hat{\mathbf{z}}$. Drugi atom na rastojanju r oseća električno polje $E = p_1 / (4\pi\epsilon_0 r^3)$ koje onda indukuje dipolni moment $\mathbf{p}_2 = \chi \mathbf{E}$. Potencijalna energija interakcije dva dipola je

$$U = -\frac{|p_1||p_2|}{4\pi\epsilon_0 r^3} = -\frac{p_1 \chi E}{4\pi\epsilon_0 r^3} = -\frac{|p_1|^2 \chi}{(4\pi\epsilon_0 r^3)^2}. \quad (4.2)$$

Sila interakcije je privlačna, $F = -dU/dr \propto r^{-7}$. Iako je interakcija između pojedinačnih molekula (atoma) veoma slaba, stabilnost molekularnih kristala nastaje usled toga što je dipol-dipol interakcija dugodometna, pa ovu interakciju oseća veliki broj atoma.



Slika 4.4: Dipol-dipol interakcija.

4.4 Metalna veza

Metalna veza se ostvaruje preko delokalizovanih (valentnih) elektrona u metalima. Formiranje metalne veze se objašnjava na sličan način kao i kovalentne, ali je u slučaju metala talasna funkcija elektrona delokalizovana po celom sistemu (videti Poglavlje 6.3). U Poglavlju 9 ćemo, takođe, da vidimo kako izmehaniizam dovodi do smanjenja potencijalne energije elektrona. Za razliku od jonskih i kovalentnih izolatora koji su kruti pošto su veze orijentisane u zadatim pravcima, metalna veza dovodi do savitljivosti i elastičnosti metala.

4.5 Vodonična veza

Vodonična veza je posebna zbog toga što nakon jonizacije atoma vodonika preostaje samo jezgro sa jednim protonom. Zbog toga nema ekraniranja naelektrisanja jezgra koje onda biva veoma efikasno privučeno od strane drugih jona. Vodonična veza je od izuzetnog značaja za formiranje bioloških molekula.

5. Kristalna struktura i rasejanje X-zraka

Svojstva materijala veoma zavise od kristalne strukture. U ovom odeljku ćemo uvesti nekoliko značajnih definicija vezanih za rešetku u realnom i recipročnom (inverznom) prostoru i objasnićemo kako se određuje kristalna struktura iz spektara rasejanih X-zraka.

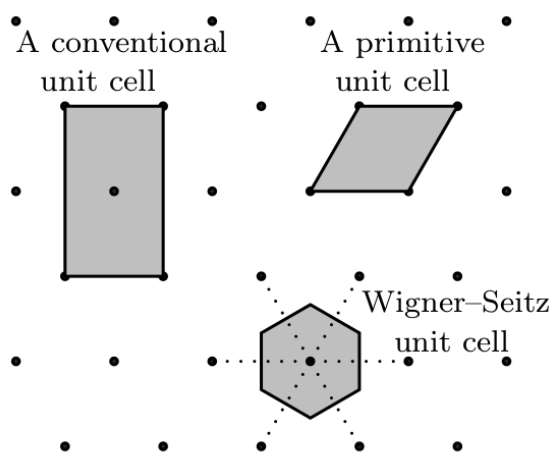
5.1 Kristalna rešetka

Rešetku¹ definišemo kao beskonačan skup tačaka određenih vektorima

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3, \quad (5.1)$$

gde su n_i celi brojevi. \mathbf{a}_i označava primitivne vektore rešetke, odnosno primitivne bazisne vektore. Primitivni vektori zadate rešetke nisu jednoznačno određeni. Ekvivalentno, rešetku možemo da definišemo kao skup tačaka koje imaju isto okruženje.

Jedinična ćelija je deo prostora čijim se translacijama, odnosno ređanjem bez preklapanja, dobija cela periodična struktura. Primitivna jedinična ćelija sadrži tačno jednu tačku (čvor) rešetke, a translacijama za primitivne vektore popunjava ceo prostor bez preklapanja. Primitivna ćelija nije jednoznačna. Možemo da je zadamo preko primitivnih vektora, kao skup tačaka $\mathbf{r} = x_1\mathbf{a}_1 + x_2\mathbf{a}_2 + x_3\mathbf{a}_3$, gde $x_i \in [0, 1)$. Međutim, ovako izabrana primitivna ćelija najčešće ne odražava simetriju rešetke. Stoga je zgodno koristiti Vigner-Zajcovu (*Wigner-Seitz*) jediničnu ćeliju koju definišemo kao skup tačaka koje su najbliže tački u sredini ćelije. Takođe, često je zgodno izabrati jediničnu ćeliju koja u sebi sadrži više od jedne tačke, ali su joj ose ortogonalne. Takva ćelija se naziva konvencionalna jedinična ćelija. Ovo je sve ilustrovano na primeru trougaone rešetke na Slici 5.1.²



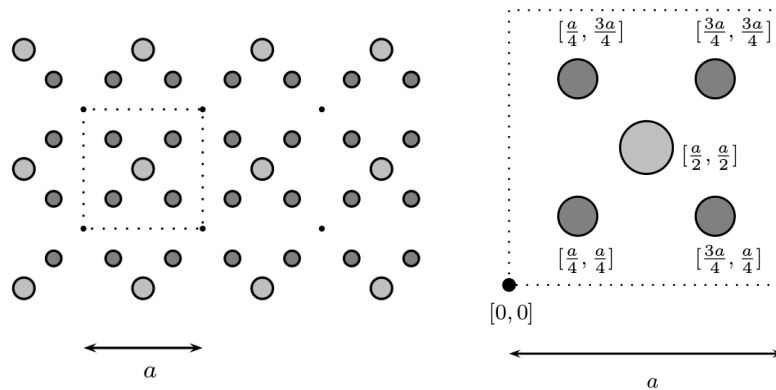
Slika 5.1: Primeri izbora jedinične ćelije za trougaonu rešetku.

¹U terminologije Ashcroft&Mermin knjige, koristi se izraz Bravais (*Bravais*) rešetka za isti pojam.

²Drugi naziv za trougaonu rešetku u dve dimenzije je heksagonalna rešetka.

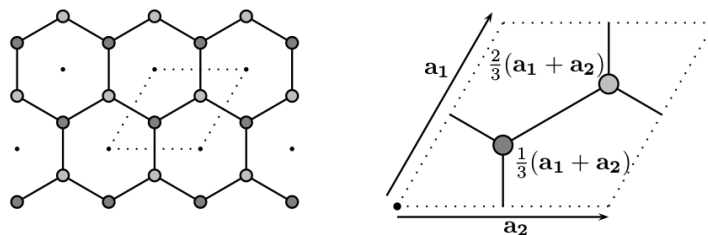
Primitivna jedinična ćelija sadrži samo jednu tačku rešetke. Ako smo jediničnu ćeliju izabrali tako da se u njenim temenima nalaze tačke rešetke, onda pri prebrojavanju treba uzimati frakcioni deo koji se nalazi "unutar" izabrane jedinične ćelije. Na primeru konvencionalne jedinične ćelije sa Slike 5.1, broj tačaka u ćeliji je $4 \times \frac{1}{4} + 1 = 2$, a na susednom primeru sa iste slike imamo $2 \times \frac{1}{3} + 2 \times \frac{1}{6} = 1$. U Vigner-Zajcovoju jediničnoju ćeliji imamo samo jednu tačku u njenoj sredini. Koordinacioni broj z definišemo kao broj najbližih suseda tačke rešetke. Za kvadratnu rešetku $z = 4$, a za trougaonu $z = 6$.

Ako kristal sadrži atome različitih elemenata, ili iste atome na neekvivalentnim pozicijama, onda su položaji atoma unutar jedinične ćelije određeni bazisom ovih atoma u odnosu na izabranu referentnu tačku. Slika 5.2 daje primer izbora bazisa u jediničnoju ćeliji sa 2 tipa atoma.



Slika 5.2: Primer rešetke sa bazisom.

Zanimljiv i važan primer je struktura saća (*honeycomb*) koju formiraju, na primer, atomi grafena. Saće nije rešetka u smislu naše definicije pošto postoje atomi koji imaju dva različita tipa okruženja. Da bi predstavili strukturu saća neophodno je izabrati jediničnu ćeliju sa dva atoma, recimo kao na Slici 5.3. Za primitivne vektore možemo da izaberemo $\mathbf{a}_1 = a\hat{x}$ i $\mathbf{a}_2 = \frac{1}{2}a\hat{x} + \frac{\sqrt{3}}{2}a\hat{y}$. Bazis u odnosu na izabranu referentnu tačku je dat sa $\frac{1}{3}(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)$ i $\frac{2}{3}(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)$.

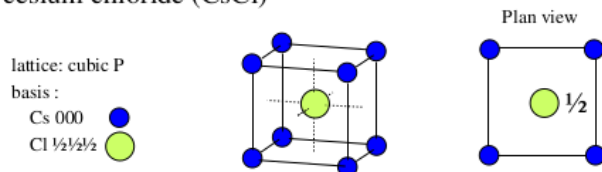


Slika 5.3: Jedinična ćelija za strukturu saća je prikazana isprekidanom linijom.

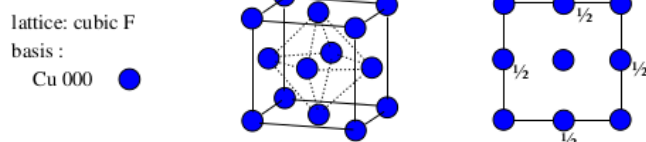
U tri dimenzije postoji 14 tipova rešetke.³ Najjednostavnija rešetka u tri dimenzije je prosta (ili primitivna) kubna rešetka (simple cubic, sc, cubic-P) za čije primitivne vektore možemo da izaberemo $\mathbf{a}_1 = a\hat{x}$, $\mathbf{a}_2 = a\hat{y}$ i $\mathbf{a}_3 = a\hat{z}$. Koordinacioni broj je $z = 6$. Samo polonijum formira prostu kubnu rešetku pošto takva struktura obično nije energijski povoljna zbog puno praznog prostora između temena kocke.

³Kada se uzmu u obzir rešetke sa bazisom, ispostavlja se da kristali mogu da se klasifikuju u ukupno 230 grupa simetrije (videti Ashcroft&Mermin, Ch. 7).

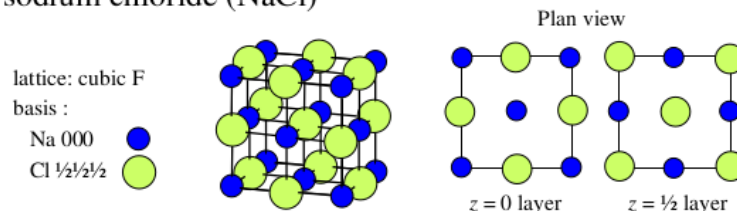
cesium chloride (CsCl)



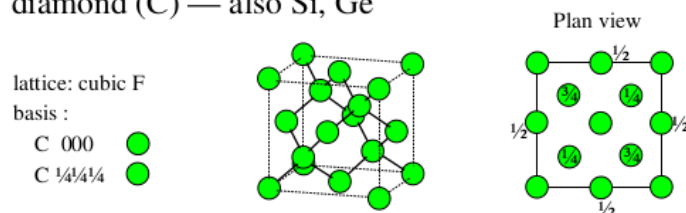
copper (Cu)



sodium chloride (NaCl)



diamond (C) — also Si, Ge



Slika 5.4: Jedinične ćelije nekoliko poznatih jedinjenja.

Zapreminski centrirana kubna rešetka (*body centered cubic, bcc, cubic-I*) ima tačku i u sredini kocke. Bcc rešetku formiraju mnogi monoatomske kristali, na primer Ba, Cr, Fe, K, V, Cs itd. Za primitivne vektore možemo da izaberemo $\mathbf{a}_1 = a\hat{x}$, $\mathbf{a}_2 = a\hat{y}$, $\mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$ ili $\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z} - \hat{x})$, $\mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{z} + \hat{x} - \hat{y})$, $\mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z})$. Koordinacioni broj je $z = 8$. Često je zgodno predstaviti bcc rešetku kao prostu kubnu sa bazisom $[0, 0, 0]$ i $[a/2, a/2, a/2]$ i uzeti kocku stranice a za konvencionalnu jediničnu ćeliju.

Površinski centrirana kubna rešetka (*face centered cubic, fcc, cubic-F*) pored atoma u temenima ima atome i na sredini strana kocke. Fcc rešetku formiraju Ag, Al, Au, Cu, Pb itd. Za primitivne vektore možemo da izaberemo $\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z})$, $\mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{z} + \hat{x})$ i $\mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y})$. Koordinacioni broj je $z = 12$. FCC rešetku možemo da predstavimo kao prostu kubnu sa bazisom $[0, 0, 0]$, $[a/2, a/2, 0]$, $[a/2, 0, a/2]$, $[0, a/2, a/2]$, pri čemu je kocka stranice a konvencionalna jedinična ćelija, slično kao kod bcc rešetke.

Na Slici 5.4 su prikazani primeri jediničnih ćelija nekoliko poznatih jedinjenja. U desnoj koloni su su označeni položaji atoma u okviru konvencionalne jedinične ćelije posmatrano duž z -ose (*plan view*).

5.2 Recipročna rešetka i Milerovi indeksi

Pojam recipročne rešetke se prirodno pojavljuje u uslovu za difrakciju X-zraka, kao i pri Furijevoj (*Fourier*) reprezentaciji periodičnih funkcija, odnosno pri opisivanju talasa u kristalu.

Recipročna rešetka je određena skupom vektora \mathbf{K} koji ispunjavaju uslov⁴

$$e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} = 1. \quad (5.2)$$

Primetimo da talasni vektori \mathbf{K} odgovaraju ravnim talasima koji imaju periodičnost rešetke pošto je $e^{i\mathbf{K}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} = e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$. Primitivne vektore recipročne rešetke možemo da dobijemo iz sledećih relacija

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \\ \mathbf{b}_2 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \\ \mathbf{b}_3 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \end{aligned}$$

gde \mathbf{a}_i označava primitivne vektore rešetke u realnom (direktnom) prostoru. Ekvivalentno, primitivni vektori recipročne rešetke su zadati izrazom

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij}. \quad (5.3)$$

Polazeći od ovih definicija nalazimo da su vektori recipročne rešetke zadati sa $\mathbf{K} = m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2 + m_3\mathbf{b}_3$, gde $m_i \in \mathbb{Z}$. Zaista, da bi relacija $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} = 1$ bila ispunjena za proizvoljnu tačku rešetke $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$, iz izraza

$$e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} = e^{i(m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2 + m_3\mathbf{b}_3) \cdot (n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3)} = e^{2\pi i(n_1m_1 + n_2m_2 + n_3m_3)},$$

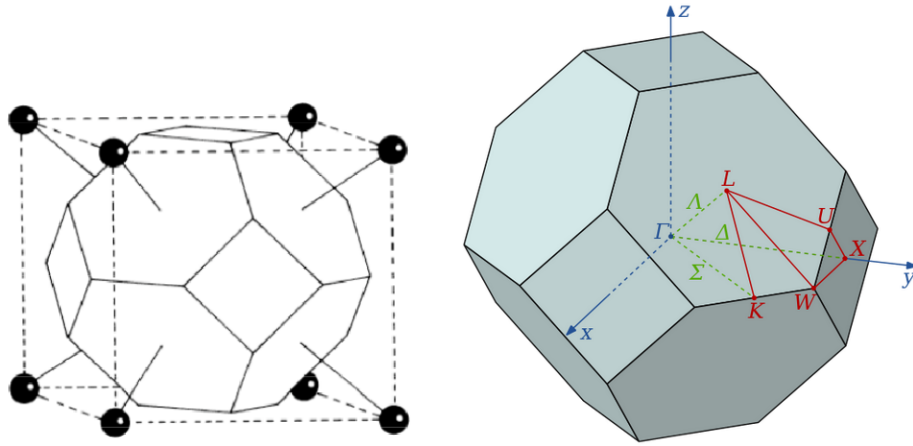
nalazimo da m_i takođe moraju da budu celobrojni.

Jedinična ćelija u recipročnom prostoru se naziva Brillouinova (*Brillouin*) zona, a Vigner-Zajcova jedinična ćelija recipročne rešetke je prva Brillouinova zona. Lako se pokazuje da recipročna od recipročne rešetke odgovara polaznoj rešetki u direktnom prostoru, kao i da je zapremina primitivne jedinične ćelije recipročne rešetke jednaka $(2\pi)^3/V_{\text{u.c.}}$, gde je $V_{\text{u.c.}}$ zapremina primitivne ćelije u direktnom prostoru.

Za prostu kubnu rešetku najzgodnije je izabrati primitivne vektore duž ivice kocke, $\mathbf{a}_1 = a\hat{\mathbf{x}}$, $\mathbf{a}_2 = a\hat{\mathbf{y}}$ i $\mathbf{a}_3 = a\hat{\mathbf{z}}$, pa su primitivni vektori recipročne rešetke $\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\hat{\mathbf{x}}$, $\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\hat{\mathbf{y}}$ i $\mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a}\hat{\mathbf{z}}$. Ako posmatramo rešetku u dve dimenzije, dovoljno je u ove relacije staviti $\mathbf{a}_3 = \hat{\mathbf{z}}$. Recipročna od fcc rešetke je bcc rešetka. Lako je proveriti da su njeni primitivni vektori jednaki $\mathbf{b}_1 = \frac{4\pi}{a}\frac{1}{2}(\hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}} - \hat{\mathbf{x}})$, $\mathbf{b}_2 = \frac{4\pi}{a}\frac{1}{2}(\hat{\mathbf{z}} + \hat{\mathbf{x}} - \hat{\mathbf{y}})$ i $\mathbf{b}_3 = \frac{4\pi}{a}\frac{1}{2}(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} - \hat{\mathbf{z}})$, ili ekvivalentno $\mathbf{b}_1 = \frac{4\pi}{a}\hat{\mathbf{x}}$, $\mathbf{b}_2 = \frac{4\pi}{a}\hat{\mathbf{y}}$, $\mathbf{b}_3 = \frac{4\pi}{a}\frac{1}{2}(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}})$. Prva Brillouinova zona za fcc rešetku je zarubljeni oktaedar prikazan na Slici 5.5. Dužina stranice konvencionalne jedinične ćelije je $4\pi/a$.

Pojmovi koji se takođe često koriste su familija kristalnih ravni i Milerovi (*Miller*) indeksi. Kristalna ravan, ili ravan rešetke, je ravan koja sadrži tri nekolinearne tačke rešetke. (Ona samim tim sadrži i sve tačke rešetke u toj ravni.) Familija kristalnih ravni je beskonačan skup jednako udaljenih paralelnih kristalnih ravni koje sadrže sve tačke rešetke.

⁴Vrlo često se vektor recipročne rešetke označava i sa \vec{G} . Ovde koristimo notaciju kao u Ashcroft&Mermin knjizi.



Slika 5.5: Recipročna od fcc je bcc rešetka. Prva Brillouinova zona za fcc rešetku je zarubljeni oktaedar (koji predstavlja Wigner-Zajcovu jediničnu ćeliju bcc rešetke). Dužina stranice konvencionalne Brillouinove zone je $4\pi/a$. Tačke visoke simetrije imaju standardne oznake koje zavise od tipa rešetke. Tačka u sredini Brillouinove zone se uvek označava sa Γ .

Za svaku familiju kristalnih ravni postoje vektori recipročne rešetke koji su ortogonalni na ravni, a rastojanje između ravni je jednako $d = 2\pi/|\mathbf{K}_{\min}|$, gde je \mathbf{K}_{\min} najkraći od ovih vektora. Obrnuto, za svaki vektor \mathbf{K} recipročne rešetke postoji familija kristalnih ravni koje su ortogonalne na \mathbf{K} , dok je njihovo međusobno rastojanje jednako $d = 2\pi/|\mathbf{K}_{\min}|$. Dokaz ovog iskaza nije komplikovan (videti Simon Ch. 13 ili Ashcroft&Mermin Ch. 5). Ovde ćemo da pokažemo nekoliko primera, ali pre toga treba da definišemo notaciju preko Milerovih indeksa.

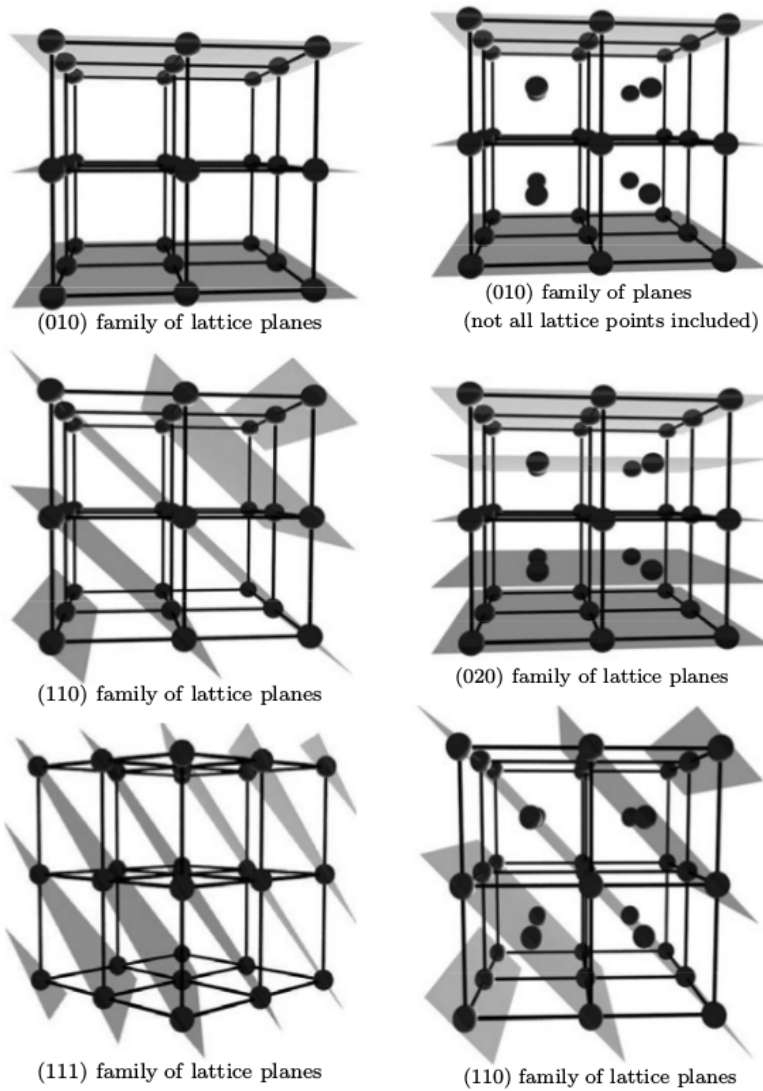
Milerovi indeksi (h, k, l) ili (hkl) , sa celobrojnim vrednostima za h, k i l , su koordinate najkraćeg vektora recipročne rešetke u izabranom pravcu, $\mathbf{K}_{\min} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$. Za primitivne vektore \mathbf{b}_i indeksi h, k, l nemaju zajedničke delioce. Na Slici 5.6 su prikazani primeri familije kristalnih ravni za prostu kubnu rešetku. Ako u slučaju bcc i fcc rešetke krenemo od konvencionalne jedinične ćelije i vektora $\mathbf{a}_1 = a\hat{x}$, $\mathbf{a}_2 = a\hat{y}$ i $\mathbf{a}_3 = a\hat{z}$, kao i odgovarajućih vektora u recipročnom prostoru $\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\hat{x}$, $\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\hat{y}$ i $\mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a}\hat{z}$, tada će postojati Milerovi indeksi (h, k, l) bez zajedničkih delilaca koji ipak ne odgovaraju familiji kristalnih ravni (videti primer za bcc rešetku na Slici 5.6).

Familije kristalnih ravni mogu da budu ekvivalentne zbog simetrije. Na primer, za prostu kubnu rešetku pravci (100) i (010) su ekvivalentni. U ovom slučaju ima ukupno $3 \times 2 = 6$ takvih pravaca, koje zajedno označavamo sa $\{100\}$. Postoji, na primer, $3! \times 2^3 = 48$ pravaca ekvivalentnih sa (123) .

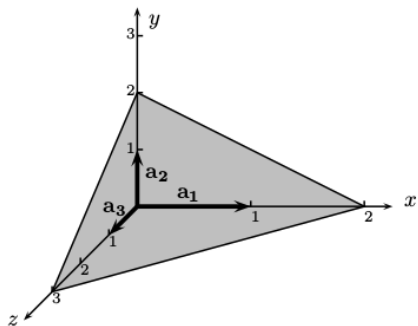
Zgodan način da odredimo Milerove indekse je koristeći tačke preseka x_i kristalne ravni sa koordinatnim osama pošto se ispostavlja da važi $1/x_1 : 1/x_2 : 1/x_3 = h : k : l$, videti Sliku 5.7. Ako su vektori \mathbf{b}_i ortogonalni, razmak između susrednih ravni određenih Milerovim indeksima je jednak

$$d_{(hkl)} = \frac{2\pi}{|\mathbf{K}_{(hkl)}|} = \frac{2\pi}{\sqrt{h^2|\mathbf{b}_1|^2 + k^2|\mathbf{b}_2|^2 + l^2|\mathbf{b}_3|^2}}. \quad (5.4)$$

Napomenimo još i konvenciju u označavanju Milerovih indeksa po kojoj se negativni indeks označavo crtom iznad, na primer $(2, -3, -1) = (2, \bar{3}, \bar{1})$.



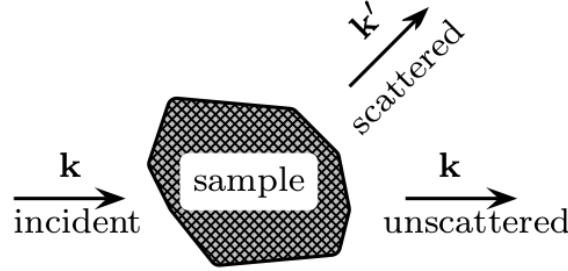
Slika 5.6: Primeri kristalnih ravni i Millerovih indeksa za prostu kubnu i bcc rešetku. Za bcc rešetku polazimo od konvencionalne jedinične ćelije. Obratite pažnju da je na ovoj slici y -osa vertikalna. Vidimo da ravni (010) ne čine familiju kristalnih ravni bcc rešetke pošto tačka $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ nije obuhvaćena. Horizontalne ravni su ispravno određene vektorom (020). Tada je rastojanje između ravni $d = 2\pi/|\mathbf{K}_{\min}| = 2\pi/|2\mathbf{b}_2| = 2\pi/|2\frac{2\pi}{a}\hat{y}| = a/2$.



Slika 5.7: Millerove indekse možemo da odredimo iz tačaka preseka ravni sa koordinatnim osama koristeći relaciju $1/x_1 : 1/x_2 : 1/x_3 = h : k : l$.

5.3 Rasejanje X-zraka i neutrona

Rasejanje elektromagnetnog zračenja, ili čestica poput neutrona ili elektrona, je najvažniji metod koji se koristi za određivanje mikroskopske strukture kristala, kao i bioloških makromolekula poput proteina i DNK. U ovom poglavlju ćemo da izvedemo Laueov (*Max von Laue*) i Bragov uslov za difrakciju (otac i sin *W. H. Bragg* i *L. Bragg*) i pokazaćemo njihovu ekvivalenciju. Razmotrićemo od čega zavisi intenzitet difrakcionih linija i prikazati par primera. Više primera je detaljno prorađeno u knjizi i zbirci Stivena Sajmona.



Slika 5.8: Šematski prikaz eksperimenta rasejanja.

Laueov uslov za difrakciju možemo da dobijemo polazeći od Fermijevog zlatnog pravila,⁵ po kome je verovatnoća rasejanja u jedinici vremena (*scattering rate*) na potencijalu $U(\mathbf{r})$ data sa

$$\Gamma(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{k}' | U | \mathbf{k} \rangle|^2 \delta(E_{\mathbf{k}'} - E_{\mathbf{k}}). \quad (5.5)$$

Delta funkcija odgovara elastičnom rasejanju, pri čemu je $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$. Matrični element je jednak

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}' | U | \mathbf{k} \rangle &= \int d\mathbf{r} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} U(\mathbf{r}) \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} U(\mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{R}} \int_{u.c.} d\mathbf{x} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot (\mathbf{R} + \mathbf{x})} U(\mathbf{R} + \mathbf{x}) \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}} \int_{u.c.} d\mathbf{x} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{x}} U(\mathbf{x}). \end{aligned}$$

Integraciju po celom prostoru zamenili smo sumom po svim vektorima rešetke i integracijom po jediničnoj ćeliji. Takođe smo iskoristili periodičnost potencijala $U(\mathbf{R} + \mathbf{x}) = U(\mathbf{x})$. Pošto je $\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} = N \sum_{\mathbf{K}} \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{K}}$,⁶ odnosno $\sum_{\mathbf{R}} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}} = N \sum_{\mathbf{K}} \delta_{\mathbf{k}' - \mathbf{k}, \mathbf{K}}$, dobijamo da razlika talasnih vektora upadnog i rasejanog talasa mora bude jednaka vektoru recipročne rešetke,

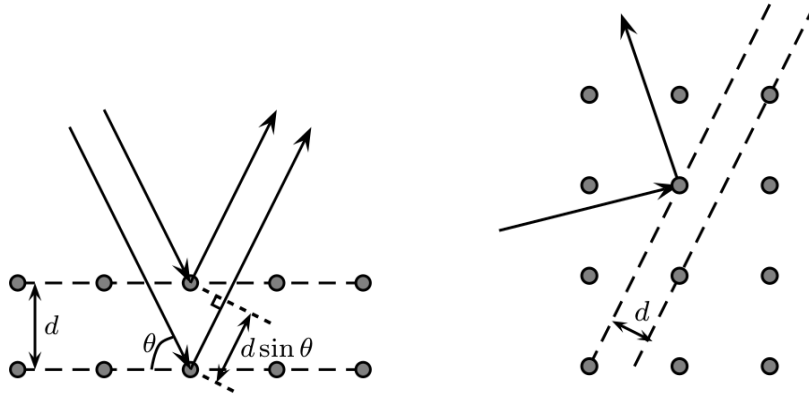
$$\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{K}, \quad (5.6)$$

što predstavlja Laueov uslov difrakcije. Intenzitet rasejanog talasa, $I \propto |S_{\mathbf{K}}|^2$, je određen strukturnim faktorom

$$S(\mathbf{K}) = \int_{u.c.} d\mathbf{x} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}} U(\mathbf{x}). \quad (5.7)$$

⁵Jednostavno izvođenje je prikazano u D. Broun, *Introduction to Solid State Physics*, Ch. 23, prateći R. Shankar, *Principles of Quantum Mechanics*, Ch. 18

⁶Dokaz formule je jednostavan. Koristeći periodične granične uslove, za svaki vektor rešetke \mathbf{R}_0 važi da je $\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} + \mathbf{R}_0)} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_0} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}$. Da bi ova jednakost bila ispunjena, mora da bude $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_0} = 1$ ili $\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} = 0$. Dakle, $\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}$ je različito od nule samo ako je $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_0} = 1$, tj. ako je \mathbf{k} vektor recipročne rešetke.



Slika 5.9: Bragov uslov difrakcije i primer rasejanja na ravnima ($2\bar{1}0$).

Uslov za formiranje difrakcionih maksimuma možemo da dobijemo i posmatrajući Bragovu refleksiju na kristalnim ravnima, Slika 5.9. Pošto je razlika optičkih puteva zraka koji se reflektuju na susednim ravnima jednaka $2d \sin \theta$, uslov za formiranja maksimuma je

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (5.8)$$

gde je n ceo broj.

Jednostavno je pokazati da su Laueov i Bragov uslov difrakcije ekvivalentni. Poći ćemo od Laueovog uslova (5.6). S obzirom da je $|\mathbf{k}'| = |\mathbf{k}|$, ako označimo ugao između \mathbf{k} i \mathbf{k}' sa 2θ i posmatramo jednakokraki trougao određen vektorima \mathbf{k} , \mathbf{k}' i \mathbf{K} , dobijamo da je $|\mathbf{K}| = 2|\mathbf{k}| \sin \theta$. Pravac vektora recipročne rešetke \mathbf{K} određuje familiju kristalnih ravni. Ako stavimo $|\mathbf{K}| = n|\mathbf{K}_{\min}|$, dobijamo da je udaljenost između ravni jednaka $d = \frac{2\pi}{|\mathbf{K}_{\min}|} = \frac{2\pi n}{|\mathbf{K}|}$. Dakle, imamo da je $\frac{2\pi n}{d} = 2|\mathbf{k}| \sin \theta = 2\frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta$, čime smo dobili Bragov uslov za difrakciju $2d \sin \theta = n\lambda$.

Pogledajmo sada malo pažljivije izraz (5.7) za strukturni faktor. $S(\mathbf{K})$ zavisi od tipa rasejanja koje posmatramo. Pri rasejanju neutrona možemo da uzmemo da je interakcija između neutrona i jezgra kontaktna

$$U(\mathbf{x}) \approx \sum_{\alpha} U_{\alpha}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_{\alpha}) = \sum_{\alpha} f_{\alpha} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_{\alpha}) \sim \sum_{\alpha} b_{\alpha} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_{\alpha}).$$

Ovde sumiranje ide po svim atomima rešetke. f_{α} se naziva atomski form faktor, a b_{α} je dužina rasejanja (*nuclear scattering length*). Strukturni faktor dat izrazom (5.7) je onda jednak

$$S(\mathbf{K}) \sim \sum_{\alpha \in \text{u.c.}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}_{\alpha}} b_{\alpha}. \quad (5.9)$$

Ne postoji jednostavna zavisnost b_{α} od atomskog broja. Vrednosti za b_{α} mogu da budu i pozitivne i negativne i obično ih uzimamo iz eksperimenta, odnosno iz tabela. Potrebni su nam neutroni de Brojjeve talasne dužine $\lambda \sim 1 \text{ \AA}$. Njihova energija je $E = p^2/2m \sim 80 \text{ meV} \approx 800K$, gde je $p = 2\pi\hbar/\lambda$. U modernim eksperimentima (*spallation neutron facility*) neutroni se dobijaju spalacijom - deljenjem jezgara koji su gađani protonima velike energije.

X-zrake možemo standardno da dobijemo iz katodne cevi, dok se zračenje visokog intenziteta ($\sim 10^{10}$ puta jače nego u katodnim cevima) dobija na sinhrotronu. Talasnoj dužini $\lambda \sim 1 \text{ \AA}$ odgovara energija $E \sim 10 \text{ keV}$. Rasejanje X-zraka na elektronima odgovara Tomsonovom (*J. J. Thomson*) rasejanju. Rasejanje na atomskom jezgru je zanemarljivo

pošto je masa jezgra mnogo veća od mase elektrona. Potencijal rasejanja je proporcionalan gustini elektrona

$$U(\mathbf{x}) \approx \sum_{\alpha} U_{\alpha}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_{\alpha}) = \sum_{\alpha} Z_{\alpha} g_{\alpha}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_{\alpha}).$$

Z_{α} je atomski broj, a g_{α} je kratkodometna funkcija. Strukturni faktor je jednak

$$S(\mathbf{K}) = \sum_{\alpha \in \text{u.c.}} \int_{\text{u.c.}} d\mathbf{x} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}} Z_{\alpha} g_{\alpha}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_{\alpha}) = \sum_{\alpha \in \text{u.c.}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}_{\alpha}} f_{\alpha}(\mathbf{K}), \quad (5.10)$$

gde je form faktor jednak $f_{\alpha}(\mathbf{K}) = \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} Z_{\alpha} g_{\alpha}(\mathbf{r})$, pri čemu ovde integracija ide po celom prostoru (Simon, Excercise 14.9). U prvoj aproksimaciji možemo da zanemarimo zavisnost od \mathbf{K} i stavimo $f_{\alpha} \approx Z_{\alpha}$.

Pogledajmo sada nekoliko primera gde ćemo se ograničiti na cubic-P, bcc i fcc rešetku. Polazićemo od konvencionalne jedinične ćelije određene vektorima $\mathbf{a}_i = a\hat{\mathbf{x}}_i$, kojima odgovaraju vektori recipročne rešetke $\mathbf{b}_i = \frac{2\pi}{a}\hat{\mathbf{x}}_i$. Stavićemo $\mathbf{K} = (hkl) = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$ i $\mathbf{x}_{\alpha} = u_{\alpha}\mathbf{a}_1 + v_{\alpha}\mathbf{a}_2 + w_{\alpha}\mathbf{a}_3$, pa imamo da je

$$S(\mathbf{K}) \equiv S_{(hkl)} = \sum_{\alpha} f_{\alpha}^{(hkl)} e^{2\pi i(hu_{\alpha} + kv_{\alpha} + lw_{\alpha})}. \quad (5.11)$$

Jedinična ćelija cezijum hlorida prikazana je na Slici 5.4. CsCl formira prostu kubnu rešetku sa bazisom Cs [000] i Cl $[\frac{a}{2} \frac{a}{2} \frac{a}{2}]$. Dobijamo da je $S_{(hkl)} = f_{\text{Cs}} + f_{\text{Cl}} e^{2\pi i(h/2 + k/2 + l/2)}$, odnosno

$$S_{(hkl)} = f_{\text{Cs}} + f_{\text{Cl}} (-1)^{h+k+l}.$$

Pošto je $f_{\text{Cs}} \neq f_{\text{Cl}}$, difrakcioni maksimum se pojavljuje prilikom rasejanja na proizvoljnoj familiji ravni (hkl) .

U čemu bi bila razlika u difrakcionoj slici ako atome Cl zamenimo sa atomima Cs? Sada posmatramo rešetku cezijuma kao cubic-P sa bazisom [000] i $[\frac{a}{2} \frac{a}{2} \frac{a}{2}]$, pa je

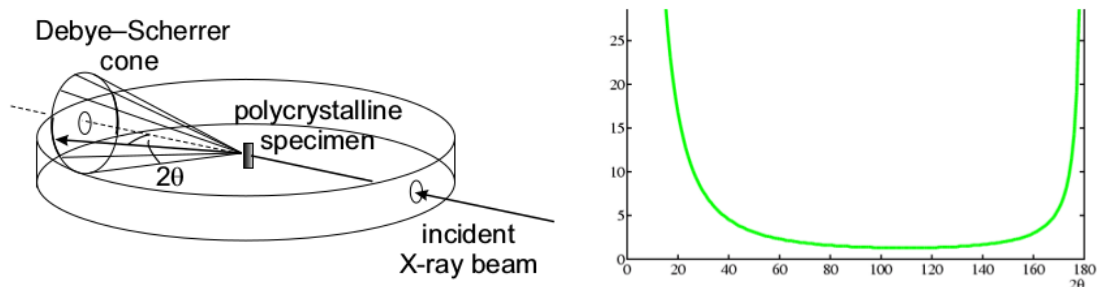
$$S_{(hkl)} = f_{\text{Cs}} \left[1 + (-1)^{h+k+l} \right].$$

Vidimo da difrakcioni maksimum nestaje za neparne vrednosti $h + k + l$. Povezujući sa kristalnim ravnima, primećujemo da na primer Milerovi indeksi (100) ne definišu familiju kristalnih ravni bcc rešetke pa otuda nema difrakcionog maksimuma za $(hkl) = (100)$. Nestanak difrakcionih maksimuma možemo da shvatimo i kao posledicu destruktivne interferencije usled novoformiranih ravni atoma Cs. Dakle, selekciono pravilo za bcc rešetku glasi da $h + k + l$ mora da bude paran broj. Lako se proverava selekciono pravilo za fcc rešetku da svi h, k i l moraju da budu ili parni ili neparni. Na primer, za bakar je $S_{(hkl)} = f_{\text{Cu}} [1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(k+l)}]$, pa važi navedeno selekciono pravilo.

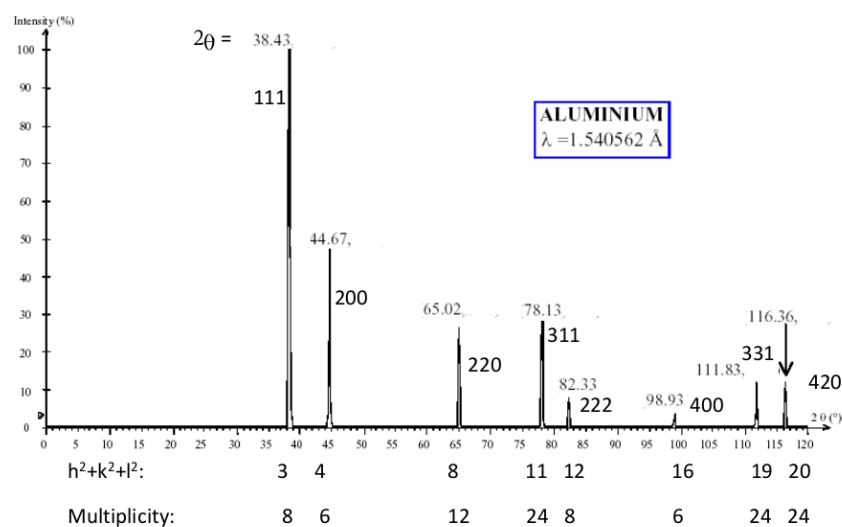
Veoma često je uzorak čiju strukturu određujemo u obliku polikristala ili praška. U tom slučaju postoje kristalići sa različito orijentisanim ravnima i difrakciona slika se dobija bez posebnog podešavanja orijentacije uzorka ili talasne dužine X-zraka. Ovo odgovara Debaj-Šererovom metodu difrakcije, Slika 5.10. Intenzitet difrakcione linije u Debaj-Šererovoj postavci zavisi od strukturnog faktora, multipliciteta familije kristalnih ravni i geometrijskog (Lorenčovog) faktora koji zavisi od aparature. Multiplicitet je jednak broju ekvivalentnih familija ravni $\{hkl\}$, a lako se pokazuje da je doprinos strukturnom faktoru od tipa rešetke i od bazisa multiplikativan (videti primer za ZnS u Sajmonovoj knjizi), pa je

$$I_{(hkl)} \propto \left| S_{(hkl)}^{\text{lattice}} \right|^2 \times \left| S_{(hkl)}^{\text{basis}} \right|^2 \times M \times \mathcal{L}(2\theta), \quad (5.12)$$

gde M označava multiplicitet, a \mathcal{L} Lorenčov faktor koji zavisi od ugla rasejanja 2θ .



Slika 5.10: Šematski prikaz Debaj-Šererove difrakcije na polikristalu i tipičan oblik Lorencovog faktora.



Slika 5.11: Difrakcioni spektar aluminijuma. $N = h^2 + k^2 + l^2$ i $a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$. (primer je preuzet iz [1])

Pogledajmo sada jedan konkretan primer difrakcionog spektra. Na Slici 5.11 je prikazan difraktogram aluminijuma. Koraci za određivanje strukture kristala iz difraktograma su prikazani na tabeli sa slike. Iz talasne dužine i uglova difrakcionih linija najpre računamo udaljenost d između kristalnih ravni, pri čemo je dovoljno staviti $n = 1$ u Bragov uslov difrakcije (5.8) da bi se uračunali svi difrakcioni maksimumi. Pretpostavićemo da Al ima kubnu konvencionalnu jediničnu ćeliju stranice a , pa iz jednakosi (5.4) nalazimo da je $d_{(hkl)} = a/\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$, odnosno $a^2/d^2 = h^2 + k^2 + l^2 \equiv N$. Sledeći korak je da odredimo cele brojeve N koji su u skladu sa eksperimentalnim podacima. U tu svrhu

najpre računamo količnike d_a^2/d^2 , gde d_a označava rastojanje između ravni kod prvog difrakcionog maksimuma. U našem primeru ovaj količnik množimo sa 3 da bi dobili cele brojeve N . Nakon toga možemo da uradimo identifikaciju Milerovih indeksa $\{hkl\}$ koji odgovaraju brojevima N . Pošto su svi h, k, l ili parni ili neparni, iz selekcionih pravila zaključujemo da Al formira fcc rešetku. Dužina stranice konvencionalne jedinične ćelije je $a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = d\sqrt{N}$.

U primeru za aluminijum identifikacija jedinične ćelije je bila prilično jednostavna. U složenijim slučajevima bi morali da analiziramo intenzitete difrakcionih linija. Na primer, difrakciona linija $\{311\}$ je zbog multipliciteta $M = 24$ približno 3 puta intenzivnija od $\{222\}$ čiji je multiplicitet $M = 8$. Difrakciona linija $\{111\}$, $M = 8$, ima dodatno uvećan intenzitet u odnosu na $\{200\}$, $M = 6$, zbog Lorencovog faktora $\mathcal{L}(2\theta)$.

6. Zonska teorija

Zonska teorija (*band theory*) objašnjava transportna, termodinamička i optička svojstva kristalnih jedinjenja. U okviru zonske teorije, koristeći moderne numeričke metode, možemo često i kvantitativno da predvidimo fizička svojstva materijala znajući samo hemijske elemente od kojih su oni sastavljeni. U ovom odeljku ćemo da izložimo glavne iskaze zonske teorije i ilustrovaćemo ih na više primera.

6.1 Blohova teorema

Blohova teorema (*Felix Bloch*, 1928) predstavlja fundamentalni rezultat primene kvantne mehanike na čestice u periodičnom potencijalu i pruža osnovu za razumevanje transporta elektrona u kristalima. Daćemo najpre iskaz Blohove teoreme.

Posmatramo neinteragujuće elektrone u efektivnom periodičnom potencijalu $U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{R})$. Rešenja Šredingerove jednačine

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r})\right)\psi(\mathbf{r}) = \varepsilon\psi(\mathbf{r}) \quad (6.1)$$

su talasne funkcije oblika

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (6.2)$$

gde je n zonski indeks, a $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ je periodična funkcija

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$$

Funkcija $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ se naziva Blohova talasna funkcija.¹ Ekvivalentan iskaz Blohove teoreme je da svojstvene funkcije elektrona u periodičnom potencijalu ispunjavaju relaciju

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (6.3)$$

Prikazaćemo dokaz Blohove teoreme na dva načina.

(i) Pošto je sistem translaciono invarijantan, operatori translacije $T_{\mathbf{R}}$ i Hamiltonijan $H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r})$ komutiraju, $[H, T_{\mathbf{R}}] = 0$. Iz opštih principa simetrije sledi da operatori koji komutiraju imaju zajedničke svojstvene vektore. Naredni korak je da odredimo svojstvene vektore operatora translacije $T_{\mathbf{R}}$, gde \mathbf{R} označava proizvoljan vektor rešetke.

Krenućemo od definicije operatora translacije² $T_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ i označićemo svojstvene vrednosti sa $\lambda_{\mathbf{R}}$, $T_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) = \lambda_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r})$. Pošto je $T_{\mathbf{R}_1}T_{\mathbf{R}_2} = T_{\mathbf{R}_1+\mathbf{R}_2}$, nalazimo da je $\lambda_{\mathbf{R}_1}\lambda_{\mathbf{R}_2} = \lambda_{\mathbf{R}_1+\mathbf{R}_2}$. Pošto je $\psi(\mathbf{r})$ normirana talasna funkcija, $\lambda_{\mathbf{R}}$ mora da bude oblika $\lambda_{\mathbf{R}} = e^{i\varphi_{\mathbf{R}}}$. Faznu $\varphi_{\mathbf{R}}$ zapisaćemo u obliku $\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}$, pa je $\lambda_{\mathbf{R}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$. Dakle, dobili smo da je

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

¹Ponekad se termin Blohova talasna funkcija odnosi na $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$

²U literaturi se polazi i od definicije $T_{\mathbf{R}}|\mathbf{r}\rangle = |\mathbf{r} + \mathbf{R}\rangle$. Tada je $\langle\mathbf{r}|T_{\mathbf{R}} = \langle\mathbf{r} - \mathbf{R}|$ pošto je $T_{\mathbf{R}}^\dagger = T_{\mathbf{R}}^{-1}$, pa u koordinatnoj reprezentaciji dobijamo da važi $\langle\mathbf{r}|T_{\mathbf{R}}|\psi\rangle = \langle\mathbf{r} - \mathbf{R}|\psi\rangle = \psi(\mathbf{r} - \mathbf{R})$.

pa su svojstvene funkcije operatora translacije, a time i svojstvene funkcije Hamiltonijana, oblika (6.3) što je upravo iskaz Blohove teoreme.

(ii) Dokazaćemo sada Blohovu teoremu koristeći zapis Šredingerove jednačine u \mathbf{k} -prostoru. Polazimo od opšteg razvoja talasne funkcije po bazu ravnih talasa

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (6.4)$$

i iskoristićemo razvoj periodične funkcije po Furijeovim komponentama³

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} U_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}, \quad (6.5)$$

$$U_{\mathbf{K}} = \frac{1}{V_{\text{u.c.}}} \int_{\text{u.c.}} d\mathbf{r} U(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}. \quad (6.6)$$

Kada uvrstimo ove izraze u Šredingerovu jednačinu (6.1) dobija se

$$\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\mathbf{k}} k^2 c_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{K}} U_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} = \varepsilon \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}},$$

odnosno, nakon smene promenljivih $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} - \mathbf{K}$ u središnjem članu,

$$\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \left[\left(\frac{\hbar^2}{2m} k^2 - \varepsilon \right) c_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{K}} U_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} \right] = 0.$$

Jednakost važi za svako \mathbf{r} pa je Šredingerova jednačina (6.1) ekvivalentna jednačini u recipročnom prostoru

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} k^2 - \varepsilon \right) c_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{K}} U_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} = 0. \quad (6.7)$$

Možemo da uvedemo još jednu smenu promenljivih $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} - \mathbf{K}$, tako da \mathbf{k} bude vektor iz prve Brillueneve zone, pa prethodna jednačina dobija sledeći oblik

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} - \mathbf{K})^2 - \varepsilon \right) c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} + \sum_{\mathbf{K}'} U_{\mathbf{K}'-\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}'} = 0. \quad (6.8)$$

Dobili smo jednačine koje povezuju samo one komponente talasnog vektora $\psi(\mathbf{r})$ čiji se vektori \mathbf{k} razlikuju tačno za vektore recipročne rešetke. Ukupan Hilbertov prostor zbog toga dobija blok-dijagonalan oblik. Pojedinačni blok je određen sa \mathbf{k} i vektorima koji se od njega razlikuju za vektore recipročne rešetke. Dakle, za zadati talasni vektor \mathbf{k} , svojstvenu funkciju možemo da prikažemo na sledeći način

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}. \quad (6.9)$$

Pošto je $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} = 1$, talasna funkcija $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ zadovoljava Blohovu relaciju (6.3), $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, čime je teorema dokazana.

³Sa izrazom za Furijeov transform smo se već susreli pri razmatranju Fermijevog zlatnog pravila. Inverzni Furijeov transform (6.6) dobijamo iz (6.5) kada iskoristimo da je $\int_{\text{u.c.}} d\mathbf{r} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} = 0$ za svako $\mathbf{K} \neq 0$. Ovu relaciju možemo da pokažemo na sledeći način: pošto je $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$ peridična funkcija sa periodom rešetke, za proizvoljan vektor \mathbf{d} nalazimo da je $\int_{\text{u.c.}} d\mathbf{r} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} = \int_{\text{u.c.}} d\mathbf{r} e^{i\mathbf{K}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{d})}$, pa je $(e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{d}} - 1) \int_{\text{u.c.}} d\mathbf{r} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} = 0$. Pošto je $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{d}} - 1 = 0$ za svako \mathbf{d} samo ako je $\mathbf{K} = 0$, potvrdili smo navedeni iskaz.

Koje vrednosti uzima talasni vektor \mathbf{k} iz Blohove teoreme? Pošto je $\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}'}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{K}'-\mathbf{K}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K}'-\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}}$, vektori \mathbf{k} i $\mathbf{k} + \mathbf{K}'$ odgovaraju istoj svojstvenoj funkciji $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Dakle, dovoljno je uzeti \mathbf{k} samo iz jedne primitivne ćelije, tj. iz jedne Brillueneve zone.

Koliko različitih vrednosti može da uzme vektor \mathbf{k} , odnosno koliko imamo različitih stanja u Brilluenevoj zoni? Odgovor na ovo pitanje dolazi iz periodičnih graničnih uslova. Posmatramo sistem koji se sastoji od $N = N_1 N_2 N_3$ jediničnih ćelija određenih primitivnim vektorima $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$. Kada primenimo periodične granične uslove $\psi(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = \psi(\mathbf{r})$ na Blohovu talasnu funkciju (6.3), dobijamo $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = e^{iN_i \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, pa je $e^{iN_i \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i} = 1$. Izrazićemo \mathbf{k} preko primitivnih vektora recipročne rešetke kao $\mathbf{k} = x_1 \mathbf{b}_1 + x_2 \mathbf{b}_2 + x_3 \mathbf{b}_3$, gde je $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$. Dobija se $e^{i2\pi N_i x_i} = 1$, pa $x_i N_i = m_i$ mora da bude ceo broj. Dakle, talasne vektore \mathbf{k} možemo da prikažemo u obliku

$$\mathbf{k} = \sum_i \frac{m_i}{N_i} \mathbf{b}_i. \quad (6.10)$$

Pošto je dovoljno uzeti \mathbf{k} iz jedne Brillueneve zone, možemo da uzmemo $x_i = m_i/N_i$ iz intervala $[0, 1)$, gde m_i uzima vrednosti $0, 1, 2, \dots, N_i - 1$. Talasni vektor \mathbf{k} dakle uzima $N = N_1 N_2 N_3$ vrednosti iz Brillueneve zone. Zapremina u recipročnom prostoru koja odgovara jednom \mathbf{k} je $\Delta \mathbf{k} = \frac{\mathbf{b}_1}{N_1} \cdot \left(\frac{\mathbf{b}_2}{N_2} \times \frac{\mathbf{b}_3}{N_3} \right) = \frac{1}{N} \frac{(2\pi)^3}{V_{u.c.}} = \frac{(2\pi)^3}{V}$.

U termodinamičkom limesu \mathbf{k} uzima kontinualne vrednosti iz Brillueneve zone, ali zonski indeks n je diskretan. Ulogu zonskog indeksa n možemo da shvatimo na sledeći način. Zamenom talasne funkcije (6.2) u Šredingerovu jednačinu (6.1) dobijamo

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} (-i\nabla + \mathbf{k})^2 + U(\mathbf{r}) \right] u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{n\mathbf{k}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (6.11)$$

uz granični uslov $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Ova jednačina opisuje dinamiku čestice u potencijalnoj jami. Svojstvene talasne funkcije $u_{n\mathbf{k}}$ stoga imaju diskretan energijski spektar koji prebrojavamo indeksom n , a \mathbf{k} možemo da smatramo za parametar u jednačini (6.11). Sve ovo će da bude mnogo jasnije iz primera u narednima odeljcima ovog poglavlja knjige.

Napomenimo još da $\hbar \mathbf{k}$ ne odgovara impulsu elektrona \mathbf{p} (za razliku od slučaja slobodnog elektronskog gasa). Pošto Hamiltonijan nema punu translacionu invarijantnost, svojstvena stanja Hamiltonijana nisu istovremeno i svojstvena stanja impulsa. Delovanjem operatora $\mathbf{p} = -i\hbar \nabla$ na Blohovu talasnu funkciju $\psi_{n\mathbf{k}}$ dobija se

$$-i\hbar \nabla \psi_{n\mathbf{k}} = \hbar \mathbf{k} \psi_{n\mathbf{k}} - i\hbar e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \nabla u_{n\mathbf{k}},$$

pa $\psi_{n\mathbf{k}}$ nije svojstveno stanje operatora impulsa \mathbf{p} . Ipak, $\hbar \mathbf{k}$ se može smatrati kao uopštenje pojma impulsa i naziva se kristalni impuls. Kristalni impuls je definisan do na vektor recipročne rešetke \mathbf{K} . Vektori $\hbar \mathbf{k}$ i $\hbar(\mathbf{k} + \mathbf{K})$ označavaju isti kristalni impuls.⁴ Brzinu elektrona u kristalu možemo da definišemo u okviru semiklasične aproksimacije što je tema Poglavlja 7.

Blohova teorema objašnjava dugačak srednji slobodni put elektrona u metalima. Blohove svojstvene talasne funkcije su delokalizovane i prostiru se duž celog sistema. Ako bi sistem bio idealno periodičan i ako ne bi bilo ekscitacija poput fonona, provodnost u metalu bi bila beskonačna, suprotno intuiciji baziranoj na klasičnoj fizici. Konačan otpor u metalima je posledica postojanja nečistoća i defekata rešetke, kao i vibracija jona. Doprinos elektron-elektron interakcije otporu često možemo da zanemarimo. (Ovaj doprinos postaje važan u tzv. jako korelisanim sistemima.)

⁴Prisetimo se da je kristalni impuls očuvan pri difrakciji X-zraka. Blohovu teoremu možemo da shvatimo kao posledicu toga da je matrični element rasejanja $\langle \mathbf{k}' | U(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \rangle$ nenulti samo ako \mathbf{k} i \mathbf{k}' odgovaraju istom kristalnom impulsu.

6.2 Elektroni u slabom periodičnom potencijalu

U ovom odeljku ćemo da izvedemo veoma značajan rezultat koji nam objašnjava kako nastaje procep u energijskom spektru.

Najpre ćemo da prikažemo talasne funkcije i energijski spektar za $U(\mathbf{r}) = 0$, tj. za slobodne elektrone, ali koristeći notaciju iz Blohove teoreme. Svojstvene funkcije možemo da prikažemo na sledeći način

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{K},\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{K}}(\mathbf{r}). \quad (6.12)$$

gde je $u_{\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$ periodična funkcija, a zonski indeks n je određen vektorom recipročne rešetke \mathbf{K} . Svojstvena energija je jednaka $\varepsilon_{n\mathbf{k}}^0 = \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0 = \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} - \mathbf{K})^2$. Ovim smo prikazali talasne funkcije u redukovanoj zoni (*reduced zone scheme*), gde talasni vektor \mathbf{k} uzima vrednosti samo iz prve Brillouene zone (videti Sliku 6.1 za prikaz Brillouenovih zona). Ako \mathbf{k} ne ograničimo na prvu Brillouenovu zonu, onda imamo prikaz u proširenoj zoni (*extended zone scheme*), čemu odgovara talasna funkcija $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ i disperziona relacija $\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$. Redukovanu i proširenu Brillouenovu zonu možemo ravnopravno da koristimo pošto na oba načina obuhvatamo sve Blohove talasne funkcije.

Kako se menja disperziona relacija $\varepsilon_{n\mathbf{k}}$ u prisustvu slabog periodičnog potencijala? Odgovor možemo da dobijemo koristeći teoriju perturbacije. Ovde nam je jednostavnija notacija ako koristimo proširene zone. Razlikujemo dva slučaja.

(a) $|\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0| \gg |U_{\mathbf{K}}|$ za svako \mathbf{K} iz recipročne rešetke. U ovom slučaju možemo da primenimo teoriju perturbacije nedegenerisanog nivoa $\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$. U drugom redu teorije perturbacije dobijamo

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}}^0 + U_{\mathbf{K}=0} + \sum_{\mathbf{K}, \mathbf{K} \neq 0} \frac{|U_{\mathbf{K}}|^2}{\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0}, \quad (6.13)$$

gde je $U_{\mathbf{K}=0} = \langle \mathbf{k} | U | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{V_{\text{u.c.}}} \int_{\text{u.c.}} d\mathbf{r} U(\mathbf{r})$ i $U_{\mathbf{K}} = \langle \mathbf{k} | U | \mathbf{k} - \mathbf{K} \rangle = \frac{1}{V_{\text{u.c.}}} \int_{\text{u.c.}} d\mathbf{r} U(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$. Član $U_{\mathbf{K}=0}$ daje konstantan pomerač u energiji pa možemo da stavimo $U_{\mathbf{K}=0} = 0$. Dakle, dobili smo promenu u energiji koja je drugog reda po periodičnom potencijalu $U(\mathbf{r})$.

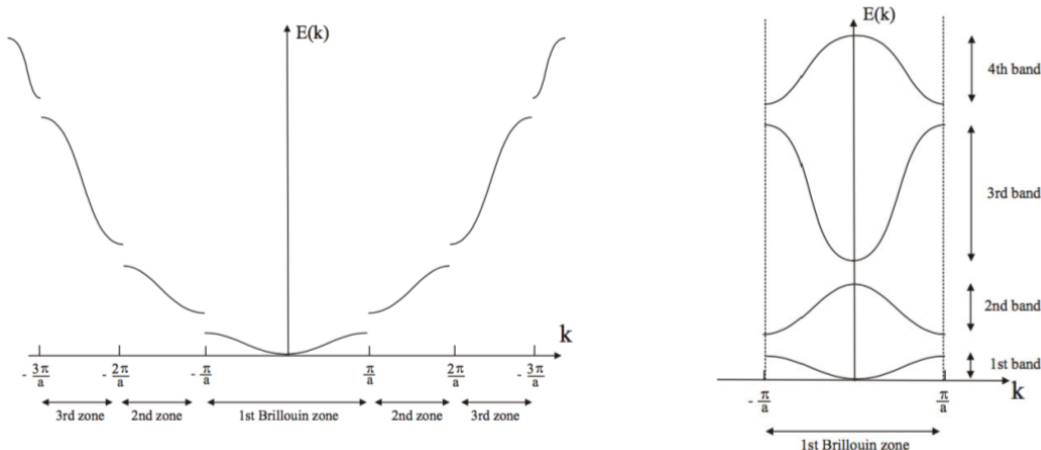
(b) Postoji vektor \mathbf{K} takav da je $|\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0| \lesssim |U_{\mathbf{K}}|$. U ovom slučaju moramo da primenimo teoriju perturbacije degenerisanog nivoa. Posmatračemo jednodimenzioni sistem da bi uprostiti notaciju. Degenerisani nivo se javlja kada postoji vektor recipročne rešetke takav da je $\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 = \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0$, što se u jednoj dimenziji dešava za $k = \pm n\pi/a$, gde je $n = 1, 2, 3, \dots$, tj. za vektore na granici Brillouene zone.⁵ Svojstvene vrednosti energije dobijamo rešavanjem Šredingerove jednačine (6.7) u odgovarajućem potprostoru

$$\begin{pmatrix} \langle \mathbf{k} | H | \mathbf{k} \rangle - \varepsilon & \langle \mathbf{k} | H | \mathbf{k}' \rangle \\ \langle \mathbf{k}' | H | \mathbf{k} \rangle & \langle \mathbf{k}' | H | \mathbf{k}' \rangle - \varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}} \\ c_{\mathbf{k}'} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{\mathbf{k}}^0 - \varepsilon & U_{\mathbf{K}} \\ U_{\mathbf{K}}^* & \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0 - \varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}} \\ c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} \end{pmatrix} = 0.$$

Na granici Brillouene zone, odnosno za $k = n\pi/a$ i $K = 2n\pi/a$, dobijamo

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{\frac{n\pi}{a}}^0 - \varepsilon & U_{\frac{2n\pi}{a}} \\ U_{\frac{2n\pi}{a}}^* & \varepsilon_{-\frac{n\pi}{a}}^0 - \varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\frac{n\pi}{a}} \\ c_{-\frac{n\pi}{a}} \end{pmatrix} = 0. \quad (6.14)$$

⁵Podsetimo se, prva Brillouenova zona je skup tačaka u recipročnom prostoru kojima je $\mathbf{K} = 0$ najbliža tačka rešetke. Drugu Brillouenovu zonu definišemo kao skup tačaka kojima je tačka $\mathbf{K} = 0$ druga najbliža tačka recipročne rešetke. U jednoj dimenziji drugu Brillouenovu zonu čini skup tačaka $(-2\pi/a, -\pi/a)$ i $(\pi/a, 2\pi/a)$. Treću Brillouenovu zonu čine tačke iz intervala $(-3\pi/a, -2\pi/a)$ i $(2\pi/a, 3\pi/a)$ itd.



Slika 6.1: Disperziona relacija u modelu slabe veze prikazana u proširenoj i redukovanoj Brillouinovoj zoni. Na granici Brillouinovih zona se otvara energijski procep $2|U_{2n\pi/a}|$.

Dakle, energija na samoj granici Brillouenove zone je jednaka

$$\varepsilon^{\pm} = \varepsilon_{\frac{n\pi}{a}}^0 \pm |U_{2n\pi/a}|. \quad (6.15)$$

Za k blizu granice Brillouenove zone se dobija

$$\varepsilon^{\pm} = \frac{1}{2}(\varepsilon_k^0 + \varepsilon_{k-K}^0) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(\varepsilon_k^0 - \varepsilon_{k-K}^0)^2 + 4|U_{\mathbf{K}}|^2}.$$

Uvešćemo oznaku $k = n\pi/a + \delta$ i $k' = -n\pi/a + \delta$, gde je $|\delta| \ll \pi/a$. Dobija se $\varepsilon_{\pm \frac{n\pi}{a} + \delta}^0 = (\hbar^2/2m)[(n\pi/a)^2 \pm 2n\pi\delta/a + \delta^2]$, pa je

$$\varepsilon^{\pm} = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\left(\frac{n\pi}{a} \right)^2 + \delta^2 \right] \pm \sqrt{\left(\frac{\hbar^2}{2m} \frac{2n\pi}{a} \delta \right)^2 + |U_{\mathbf{K}}|^2},$$

odnosno

$$\varepsilon^{\pm} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{a} \right)^2 \pm |U_{\mathbf{K}}| + \frac{\hbar^2 \delta^2}{2m} \left[1 \pm \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{n\pi}{a} \right)^2 \frac{1}{|U_{\mathbf{K}}|} \right]. \quad (6.16)$$

Blizu granice Brillouenove zone disperziona relacija ima oblik parabole (videti Sliku 6.1)

$$\varepsilon^+ = C_+ + \frac{\hbar^2}{2m_+^*} \delta^2, \quad (6.17)$$

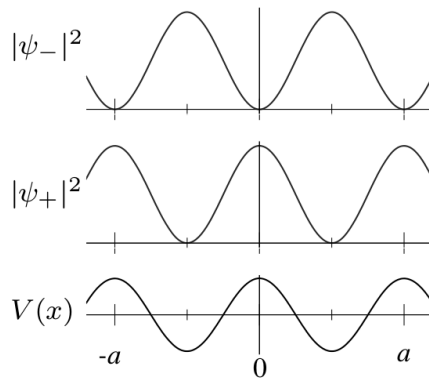
$$\varepsilon^- = C_- - \frac{\hbar^2}{2m_-^*} \delta^2, \quad (6.18)$$

gde cu C_{\pm} konstante, a m_{\pm}^* označava efektivnu masu elektrona koja jednaka

$$m_{\pm}^* = \frac{m}{\left| 1 \pm \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{n\pi}{a} \right)^2 \frac{1}{|U_{\mathbf{K}}|} \right|}. \quad (6.19)$$

Ovde smo iskoristili da je $1 - (\hbar^2/m)(n\pi/a)^2/|U_{\mathbf{K}}| < 0$ za slab periodični potencijal.

Kako izgleda talasna funkcija za \mathbf{k} na granici Brillouenove zone? Primera radi, posmatraćemo potencijal $U(x) = \tilde{U} \cos(2\pi x/a)$ za $\tilde{U} > 0$. U ovom slučaju je $U_{\mathbf{K}} = \frac{1}{a} \int_0^a dx U(x) e^{-i\mathbf{K}x} = \frac{1}{2} \tilde{U} (\delta_{\mathbf{K}, 2\pi/a} + \delta_{\mathbf{K}, -2\pi/a})$, odnosno $U_{2\pi/a} = U_{-2\pi/a} = \frac{1}{2} \tilde{U}$. Za $k = \pi/a$



Slika 6.2: Talasna funkcija za \mathbf{k} na granici Brilloueneve zone. $\psi_-(x)$ daje najveću gustinu elektrona oko minimuma potencijala $V(x)$, dok je za $\psi_+(x)$ najveća gustina u maksimumu od $V(x)$.

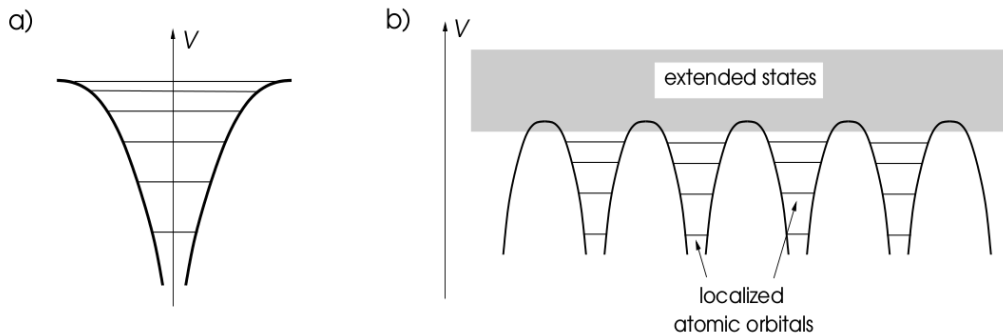
i $k' = k - K = -\pi/a$ svojstveni vektori $(c_{\pi/a}, c_{-\pi/a})$ iz jednačine (6.14) su $(1, 1)$ i $(1, -1)$. Dakle, svojstvene talasne funkcije su $|\psi_{\pm}\rangle \sim |k\rangle \pm |k'\rangle$, odnosno

$$\begin{aligned}\psi_+(x) &\sim e^{i\frac{\pi}{a}x} + e^{-i\frac{\pi}{a}x} \propto \cos \frac{\pi x}{a}, \\ \psi_-(x) &\sim e^{i\frac{\pi}{a}x} - e^{-i\frac{\pi}{a}x} \propto \sin \frac{\pi x}{a}.\end{aligned}$$

Talasna funkcija više (niže) energije odgovara raspodeli gustine naelektrisanja pretežno oko maksimuma (minimuma) $U(x)$.

6.3 Zonska struktura u aproksimaciji jake veze

Aproksimacija jake veze (*tight binding approximation*) pruža komplementaran način da razumemo zonsku strukturu. U aproksimaciji jake veze polazimo od talasnih funkcija u izolovanim atomima. Pri formiranju rešetke dolazi do preklapanja elektronskih orbitala i delokalizacije valentnih elektrona, dok su talasne funkcije unutrašnjih orbitala gotovo nepromenjene (Slika 6.3).



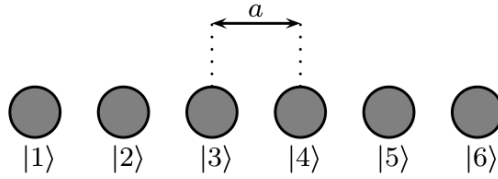
Slika 6.3: Energijski nivoi unutrašnjih elektrona su u kristalu praktično nepromenjeni. Valentni elektroni su određeni Blohovim talasnim funkcijama koje su delokalizovane po celom sistemu.

6.3.1 Jedna orbitala po jediničnoj ćeliji

Posmatramo najpre pojednostavljen model u jednoj dimenziji sa jednom valentnom orbitalom. Hamiltonijan je dat sa

$$H = K + \sum_j U_j = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \sum_j U(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j), \quad (6.20)$$

gde sumiramo po svim tačkama rešetke. Ograničićemo se na Hilbertov prostor određen vektorima $|j\rangle$, odnosno orbitalama izolovanih atomima. Ovaj model možemo da shvatimo kao generalizaciju modela kovalentne veze koji sada primenjujemo na lanac atoma.



Slika 6.4: Lanac atoma u jednoj dimenziji. U aproksimaciji jake veze svojstvene funkcije tražimo u Hilbertovom prostoru atomskih orbitala.

Potražimo matrice elemente Hamiltonijana $\langle n|H|m\rangle$. Pošto je

$$H|m\rangle = (K + U_m)|m\rangle + \sum_{j \neq m} U_j|m\rangle = \varepsilon_0|m\rangle + \sum_{j \neq m} U_j|m\rangle,$$

gde je ε_0 energija atomske orbitale, dobijamo

$$\langle n|H|m\rangle = \varepsilon_0 \delta_{n,m} + \sum_{j \neq m} \langle n|U_j|m\rangle.$$

Radi je jednostavnosti, uzeli smo da su orbitale ortogonalne, $\langle n|m\rangle = \delta_{n,m}$. Tadađe, uzećemo da je doprinos drugog sabirka nenulti samo ako je $n = m$ ili $n = m \pm 1$. Stavićemo

$$\sum_{j \neq m} \langle n|U_j|m\rangle = \begin{cases} U_0, & n = m \\ -t, & n = m \pm 1 \\ 0 & \end{cases} \quad (6.21)$$

Matrični element t se naziva hopping parametar (parametar preskoka, transfer integral), slično kao kod molekulske kovalentne veze. Zbog malog preklapanja talasnih funkcija na udaljenijim atomima, obično je dovoljno uračunati samo hopping između najbližih suseda.

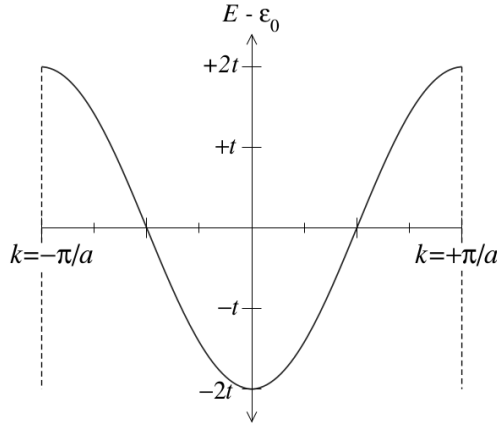
Hamiltonijan u bra-ket notaciji ima sledeći oblik

$$H = \sum_m \varepsilon_0 |m\rangle \langle m| - t \sum_{\langle m,n \rangle} |m\rangle \langle n|, \quad (6.22)$$

odnosno

$$H = \sum_m \varepsilon_0 |m\rangle \langle m| - t \sum_m (|m\rangle \langle m-1| + |m\rangle \langle m+1|).$$

$\langle m, n \rangle$ označava sumiranje po najbližim susedima, a stavili smo da je $U_0 = 0$. Hamiltonijan (6.22) je jedno-orbitalni model jake veze u jednoj dimenziji (single-orbital tight binding



Slika 6.5: Disperziona relacija za jednodimenzioni lanac u aproksimaciji jake veze.

model).⁶ Rešenje ćemo da potražimo u obliku⁷

$$|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{ikna} |n\rangle. \quad (6.23)$$

Zamenom u (6.22) dobija se

$$\begin{aligned} H|k\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m \varepsilon_0 |m\rangle \langle m| \sum_n e^{ikna} |n\rangle \\ &- \frac{1}{\sqrt{N}} t \sum_m \left(|m\rangle \langle m-1| \sum_n e^{ikna} |n\rangle + |m\rangle \langle m+1| \sum_n e^{ikna} |n\rangle \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{m,n} \varepsilon_0 |m\rangle e^{ikna} \delta_{m,n} - \frac{1}{\sqrt{N}} t \sum_{m,n} \left(|m\rangle e^{ikna} \delta_{m-1,n} + |m\rangle e^{ikna} \delta_{m+1,n} \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m \varepsilon_0 |m\rangle e^{ikma} - \frac{1}{\sqrt{N}} t \sum_m \left(|m\rangle e^{ik(m-1)a} + |m\rangle e^{ik(m+1)a} \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{ikma} |m\rangle (\varepsilon_0 - 2t \cos(ka)) = (\varepsilon_0 - 2t \cos(ka)) |k\rangle = \varepsilon |k\rangle. \end{aligned}$$

Dobili smo tražene svojstvene vrednosti Hamiltonijana, odnosno disperzionu relaciju

$$\varepsilon(k) = \varepsilon_0 - 2t \cos(ka) \quad (6.24)$$

koja je prikazana na Slici 6.5. Po Blohovoju teoremi dovoljno je da talasni vektor k uzima vrednosti iz prve Brillueneve zone.

Širina zone odgovara opsegu dozvoljenih energija. U ovom slučaju, dozvoljene su energije iz intervala $(\varepsilon_0 - 2t, \varepsilon_0 + 2t)$, pa je širina zone $4t$. Na granici Brillueneve zone disperziona relacija ima oblik parabole, pa slično kao u primeru sa slabim periodičnim potencijalom, možemo da definišemo efektivnu masu. Za $|k| \ll \pi/a$ dobijamo $\varepsilon = \varepsilon_0 + tk^2 a^2$, pa je efektivna masa jednaka $m^* = \hbar^2 / (2ta^2)$.

⁶U zapisu druge kvantizacije Hamiltonijan je dat sa $H = \varepsilon_0 \sum_m c_m^\dagger c_m - t \sum_{\langle m,n \rangle} c_m^\dagger c_n$.

⁷Lako možemo da se uverimo da navedeni anzac zadovoljava Blohovu teoremu. U koordinatnoj reprezentaciji $\langle r|n\rangle = \varphi_n(r) = \varphi_0(r - R_n) = \varphi_0(r - na)$, pa je $\langle r|k\rangle = \psi_k(r) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{ikna} \varphi_0(r - na) = e^{ikr} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{-ik(r-na)} \varphi_0(r - na) = e^{ikr} u_k(r)$, gde je $u_k(r)$ periodična funkcija.

6.3.2 Dva atoma u jediničnoj ćeliji

Veoma ilustrativan je i primer jednodimenzionog lanca sa jediničnom ćelijom koja sadrži dva tipa atoma A i B, sa energijom orbirale ε_A , odnosno ε_B . Stavićemo da je amplituda prelaza između najbližih suseda jednaka t , a konstanta rešetke, odnosno dužina jedinične ćelije jednaka a . Označićemo jedinične ćelije brojevima $1, 2, \dots, N$. Kao i obično, uzimamo periodične granične uslove. Hamiltonijan, u bra-ket notaciji ima oblik

$$\begin{aligned} H &= \sum_m (\varepsilon_A |m, A\rangle \langle m, A| + \varepsilon_B |m, B\rangle \langle m, B|) \\ &- t \sum_m (|m, A\rangle \langle m, B| + |m, A\rangle \langle m-1, B| + \text{h.c.}). \end{aligned} \quad (6.25)$$

Hermitska konjugacija označava sabirak $|m, B\rangle \langle m, A| + |m-1, B\rangle \langle m, A|$. Da bismo dijagonalizovali Hamiltonijan, izrazićemo lokalne orbitale preko Furijeovog transformisa⁸

$$\begin{aligned} |m, A\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{-ikma} |k, A\rangle, \\ |m, B\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{-ikma} |k, B\rangle. \end{aligned}$$

Zamenom u (6.25) i nakon što iskoristimo jednakost $\frac{1}{N} \sum_m e^{-i(k-k')ma} = \delta_{k,k'}$ (videti fusnotu na strani 25), Hamiltonijan poprima blok-dijagonalni oblik

$$H = \sum_k \begin{pmatrix} |k, A\rangle & |k, B\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_A & -t(1 + e^{-ika}) \\ -t(1 + e^{ika}) & \varepsilon_B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \langle k, A| \\ \langle k, B| \end{pmatrix}. \quad (6.26)$$

Svojtvene vrednosti u potprostoru određenom vektorim $|k, A\rangle$ i $|k, B\rangle$ su jednake

$$\varepsilon_{\pm}(k) = \frac{1}{2} \left(\varepsilon_A + \varepsilon_B \pm \sqrt{(\varepsilon_A - \varepsilon_B)^2 + 8t^2(1 + \cos ka)} \right).$$

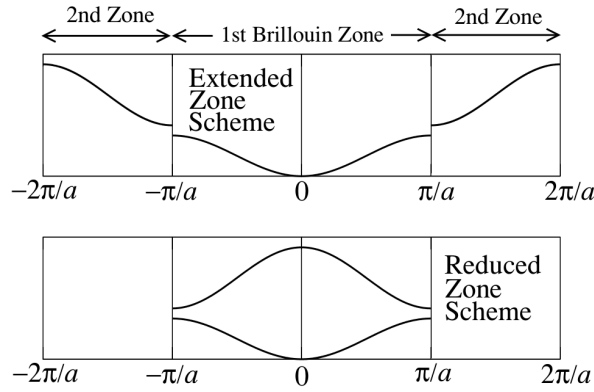
Talasnii vektor k uzima vrednosti iz prve Brillouene zone, $k \in (-\pi/a, \pi/a)$. Gornja i donja energijska zona su razdvojeni procepom $|\varepsilon_A - \varepsilon_B|$, Slika 6.6. Na granicama energijskih zona disperziona relacija $\varepsilon(k)$ ima oblik parabole, tako da možemo da definišemo efektivnu masu slično kao u primeru sa jednom orbitalom u jediničnoj ćeliji. Za $\varepsilon_A = \varepsilon_B$, konstanta rešetke postaje jednaka $a/2$, a disperziona relacija postaje $\varepsilon = \varepsilon_0 - 2t \cos(ka/2)$, $k \in (-2\pi/a, 2\pi/a)$.

6.4 Primeri aproksimacije jake veze

Prikazaćemo disperzione relacije na nekoliko primera u 3 dimenzije. Najjednostavnije je uopštenje primera iz odeljka 6.3.1 na 3 dimenzije. Ako pretpostavimo da su atomske orbitale ortogonalne i da imamo hopping samo između najbližih suseda, dobija se

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_0 - 2t(\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)).$$

⁸Ekvivalentno, možemo da krenemo od talasne funkcije, odnosno anzaca (*ansatz*) $|\psi(k)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_m e^{ikma} (c_A |m, A\rangle + c_B |m, B\rangle)$ po kome tražimo rešenje Šredingerove jednačine $H|\psi(k)\rangle = \varepsilon|\psi(k)\rangle$.



Slika 6.6: Disperziona relacija za jednodimenzioni lanac sa dva atoma u jediničnoj ćeliji.

Ako dozvolimo i hopping t' između drugih najbližih suseda dobijamo

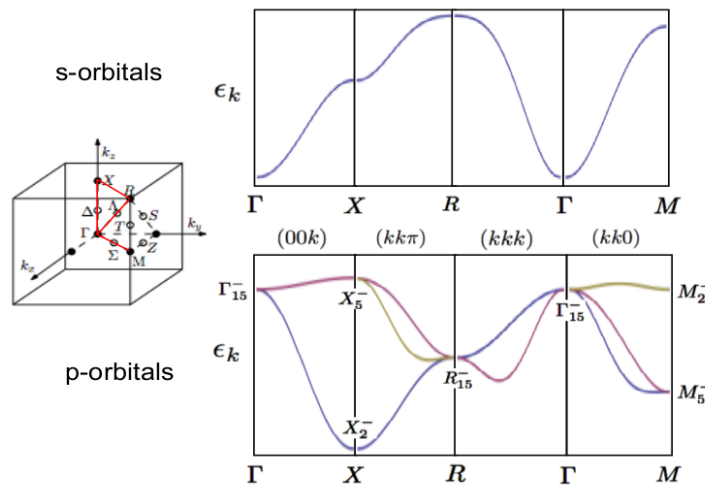
$$\begin{aligned} \varepsilon(\mathbf{k}) &= \varepsilon_0 - 2t(\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)) \\ &\quad - 4t'(\cos(k_x a) \cos(k_y a) + \cos(k_y a) \cos(k_z a) + \cos(k_z a) \cos(k_x a)). \end{aligned}$$

Ova disperziona relacija je prikazana na gornjem panelu Slike 6.7 za $t' = 0.2t$.

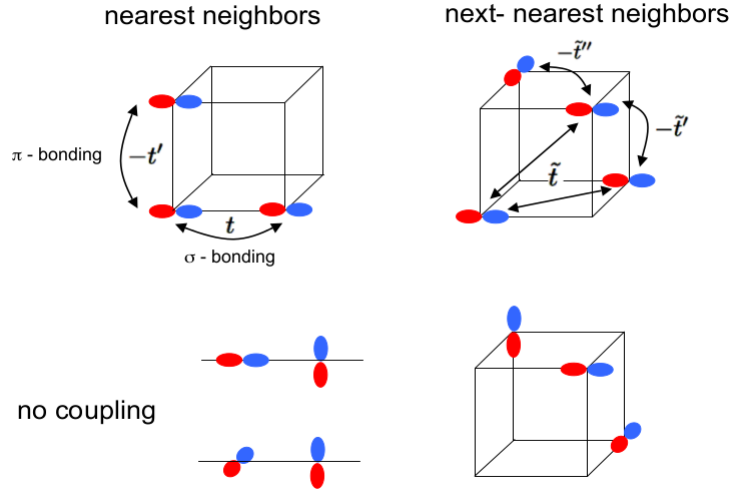
Kada ima više valentnih elektrona dobićemo komplikovaniju zonsku strukturu. Blohove talasne funkcije u aproksimaciji jake veze tražimo u obliku

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_j} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j} \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j),$$

gde je n zonski indeks. Ovaj pristup je poznat i pod nazivom linearna kombinacija atomskih orbitala (LCAO). Za valentne p elektrone imamo 3 orbitale pa bi disperzionu relaciju dobili dijagonalizacijom 3×3 matrice. U primeru zonske strukture p elektrona na Slici 6.7 uračunali smo hopping između prvih i drugih suseda kao na Slici 6.8 (za detalje proračuna i simetrijsku analizu videti M. Sigrist, *Solid State Theory*, Ch. 1).



Slika 6.7: Disperzione relacije na prostoj kubnoj rešetki za s i p orbitale prikazane duž pravca $\Gamma - X - R - \Gamma - M$ u prvoj Brillouenovoj zoni. Duž pravaca visoke simetrije energijski nivoi su degenerisani.



Slika 6.8: Kuplovanje p -orbitala na prvim i drugim najbližim susedima. Na donjem panelu nema hopenja iz simetrijskih razloga. Na Slici 6.7 smo stavili vrednosti $t' = 0.2t$ za s -orbitalu, odnosno $t' = 0.2t$, $\tilde{t} = 0.1t$, $\tilde{t}' = 0.05t$, $\tilde{t}'' = 0.15t$ za p -orbitale.

6.5 Gustina elektronskih stanja

Različite fizičke veličine možemo da prikazemo preko gustine elektronskih stanja. Posmatrajmo opservablu A datu sledećim izrazom

$$\langle A \rangle = \frac{1}{V} \sum_{n\mathbf{k}\sigma} A_n(\mathbf{k}) = 2 \sum_n \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} A_n(\mathbf{k}) = \int d\varepsilon g(\varepsilon) A(\varepsilon),$$

gde smo pretpostavili da je $A_n(\mathbf{k}) = A(\varepsilon_n(\mathbf{k}))$, a faktor 2 je zbog sumiranja po spinu. Na primer, gustina elektrona je jednaka $n = 2 \sum_n \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} f(\varepsilon_n(\mathbf{k}))$, a gustina energije je $E/V = 2 \sum_n \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \varepsilon_n(\mathbf{k}) f(\varepsilon_n(\mathbf{k}))$, gde f označava Fermi-Dirakovu raspodelu. Sada vidimo da je gustina stanja data relacijom

$$g(\varepsilon) = \sum_n g_n(\varepsilon) = \sum_n \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \delta(\varepsilon - \varepsilon_n(\mathbf{k})). \quad (6.27)$$

$g_n(\varepsilon)d\varepsilon$ odgovara broju stanja po jedinici zapremine u intervalu energija $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$ u n -toj zoni.

Gustinu stanja možemo da izrazimo i preko površinskog integrala u \mathbf{k} -prostoru na sledeći način. Polazimo od izraza

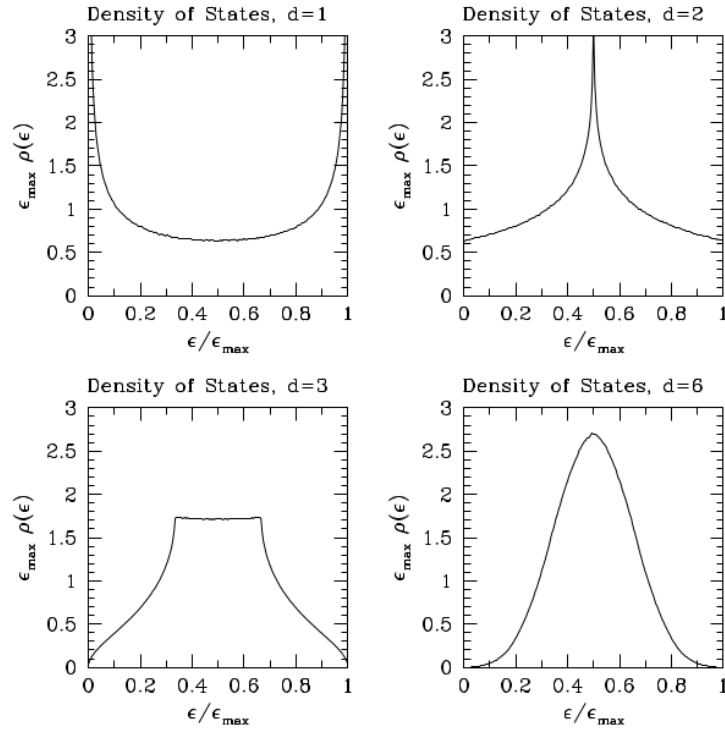
$$g_n(\varepsilon)d\varepsilon = \int_{S_n(\varepsilon)} \frac{dS}{4\pi^3} \delta k(\mathbf{k}),$$

gde se integrali po površi konstantne energije $S_n(\varepsilon)$. Pošto je $\varepsilon + d\varepsilon = \varepsilon + |\nabla \varepsilon_n(\mathbf{k})| \delta k(\mathbf{k})$, odnosno $\delta k(\mathbf{k}) = d\varepsilon / |\nabla \varepsilon_n(\mathbf{k})|$, dobijamo da je

$$g_n(\varepsilon) = \int_{S_n(\varepsilon)} \frac{dS}{4\pi^3} \frac{1}{|\nabla \varepsilon_n(\mathbf{k})|}. \quad (6.28)$$

Kao primer, izračunaćemo gustinu stanja za model jake veze sa jednom orbitalom i disperzionom relacijom $\varepsilon = -2t \cos(ka)$. Dobija se

$$g(\varepsilon) = 2 \frac{2}{2\pi} \frac{1}{\left| \frac{d\varepsilon}{dk} \right|} = \frac{1}{\pi t a |\sin(ka)|} = \frac{2}{\pi a} \frac{1}{\sqrt{(2t)^2 - \varepsilon^2}}.$$



Slika 6.9: Gustina stanja u modelu jake veze u d dimenzija. Ovde je $\epsilon_{\max} = 4dt$.

Jedan faktor 2 u početnom izrazu je od sumiranja po spinu, a drugi odgovara dvema tačkama $\pm k$. Primećujemo da gustina stanja divergira za $\epsilon \rightarrow \pm 2t$.

U opštem slučaju se očekuje stepena divergencija gustine stanja u jednoj dimenziji, logaritamska divergencija $\ln(|\epsilon - \epsilon_0|)$ ili diskontinuitet u dve dimenzije i neanalitičnost (kink) u trodimenzionom slučaju. Neanalitičnosti u gustini stanja se nazivaju Van Hove (*L. Van Hove*) singulariteti. Gustina stanja u modelu jake veze je prikazana na Slici 6.9.

6.6 Primeri zonske strukture

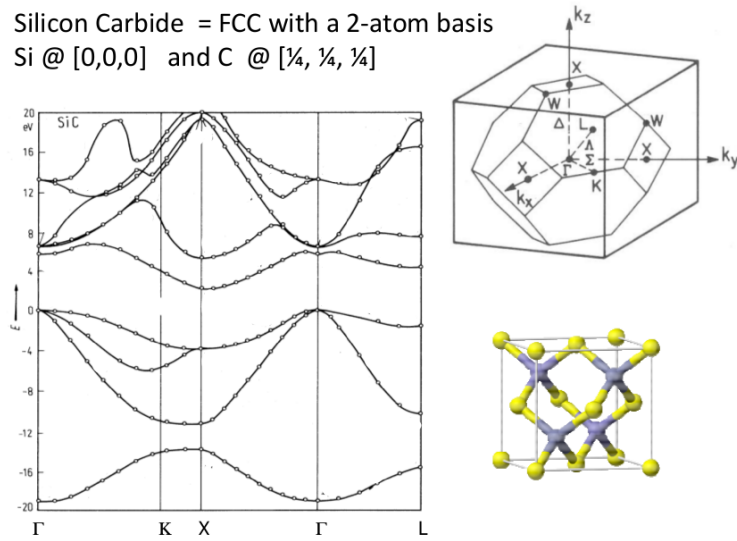
Saznanja koja smo stekli proučavanjem modelnih Hamiltonijana nam omogućavaju da da razumemo kada su kristalna jedinjenja metali, odnosno izolatori. Pošto su energije unutrašnjih elektrona daleko ispod Fermijevog nivoa, dovoljno je posmatrati valentne elektrone i njihove disperzione relacije.

Polazimo od jednog primera. Na Slici 6.10 je prikazana zonska struktura⁹ jedinjenja SiC čiji atomi formiraju fcc rešetku sa bazisom Si $(0, 0, 0)$ i C $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. U silicijum karbidu valentni elektroni potiču od $2s^2 2p^2$ elektrona ugljenika i $3s^2 3p^2$ elektrona silicijuma. Dakle, imamo ukupno 8 valentnih elektrona u primitivnoj jediničnoj ćeliji. Ovih 8 elektrona popunjava 4 zone ispod Fermijevog nivoa, u rasponu energija od -20 eV do nule. Energijski procep je $\epsilon_g \approx 3$ eV. SiC je izolator, odnosno poluprovodnik, pošto je potrebna energija $\epsilon > \epsilon_g$ da bi ekscitovali sistem. U terminologiji vezanoj za poluprovodnike¹⁰ nepopunjena

⁹Zonsku strukturu (špageti dijagrame) možemo najčešće vrlo uspešno da izračunamo numerički koristeći teoriju funkcionala gustine, videti Poglavlje 8.

¹⁰Izolatori sa $\epsilon_g \lesssim 4$ eV se obično nazivaju poluprovodnici pošto na sobnoj temperaturi dolazi do male, ali merljive termalne ekscitacije elektrona u nepopunjenu provodnu zonu.

Silicon Carbide = FCC with a 2-atom basis
 Si @ [0,0,0] and C @ [¼, ¼, ¼]

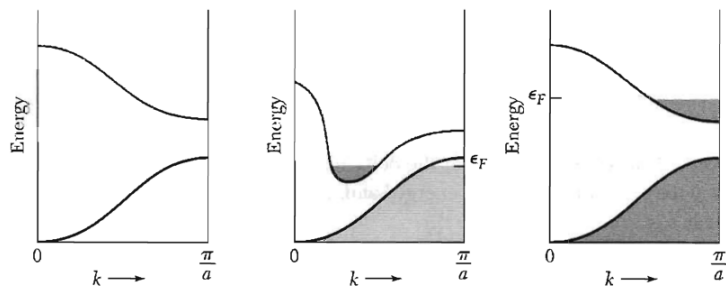


Slika 6.10: Zonska struktura silicijum karbida.

zona se naziva provodna zona (*conduction band*), dok se popunjena zona naziva valentna zona (*valence band*). Primećujemo da duž pravaca visoke simetrije postoji degeneracija energijskih nivoa.

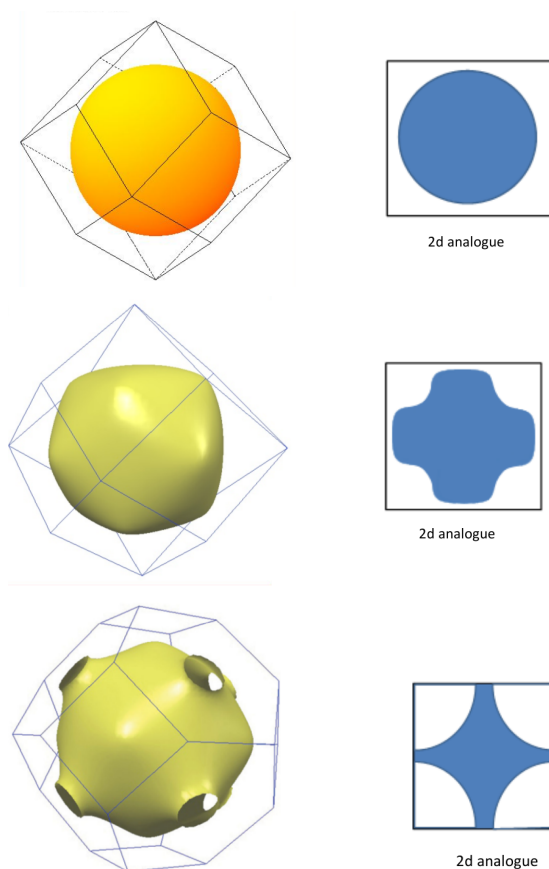
Videli smo da je paran broj elektrona u primitivnoj ćeliji doveo do formiranja izolatora. To međutim nije nužno pošto je moguće preklapanje energijskih zona, koje onda ne bi bile potpuno popunjene iako je ukupan broj valentnih elektrona po primitivnoj ćeliji paran (Slika 6.11). Podsetimo se da u aproksimaciji jake veze položaj zone zavisi od energije atomske orbitale ε_n , dok je širina zone proporcionalna hoppingu t . U aproksimaciji skoro slobodnih elektrona energijski procep na granici Brillouenove zone je proporcionalan periodičnom potencijalu $|U_{\mathbf{K}}|$.

Ako je broj elektrona u primitivnoj ćeliji neparan ili ako nije celobrojan (usled dopiranja ili u nestehiometrijskom jedinjenju), sistem je metalan.¹¹ U metalnim sistemima je dovoljna infinitesimalna energija za ekscitaciju elektrona i nastanak usmerenog kretanja, odnosno električne struje.



Slika 6.11: Šematski prikaz zonske strukture. Metalna faza može da postoji i u slučaju parnog broja elektrona u primitivnoj ćeliji ako postoji preklapanje energijskih zona (slika u sredini).

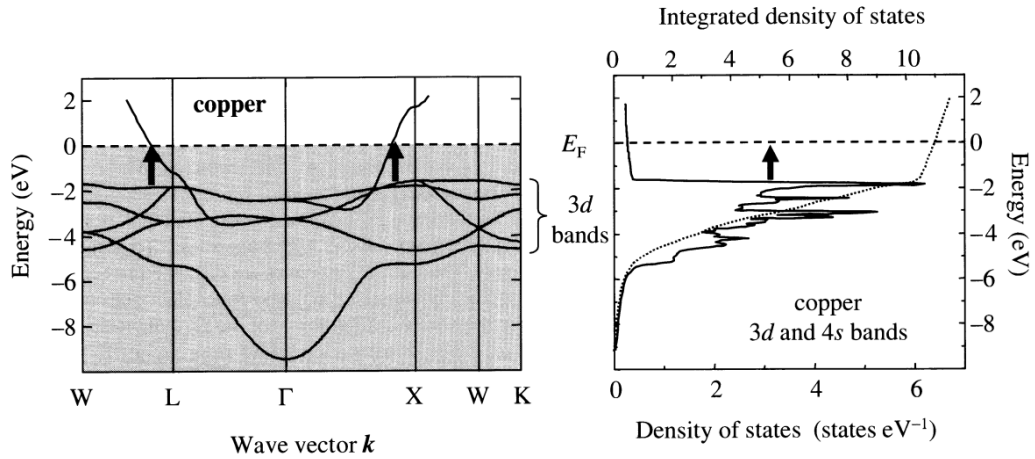
¹¹Pojedini materijali su izolatori iako imaju samo jedan valentan elektron, odnosno iako je orbitala polupopunjena. U ovim sistemima, koje nazivamo Motovi (*Nevill Mott*) izolatori, dolazi do lokalizacije elektrona usled jake elektron-elektron interakcije, $U_{e-e} \gg t$, koja sprečava dvostruku popunjenost orbitala. Čuven primer Motovih izolatora su visokotemperaturni superprovodnici - kuprati.



Slika 6.12: Fermijeva površ natrijuma, litijuma i bakra. U desnoj koloni je šematski prikaz analogne Fermijeve površi u dve dimenzije. (preuzeto iz [1])

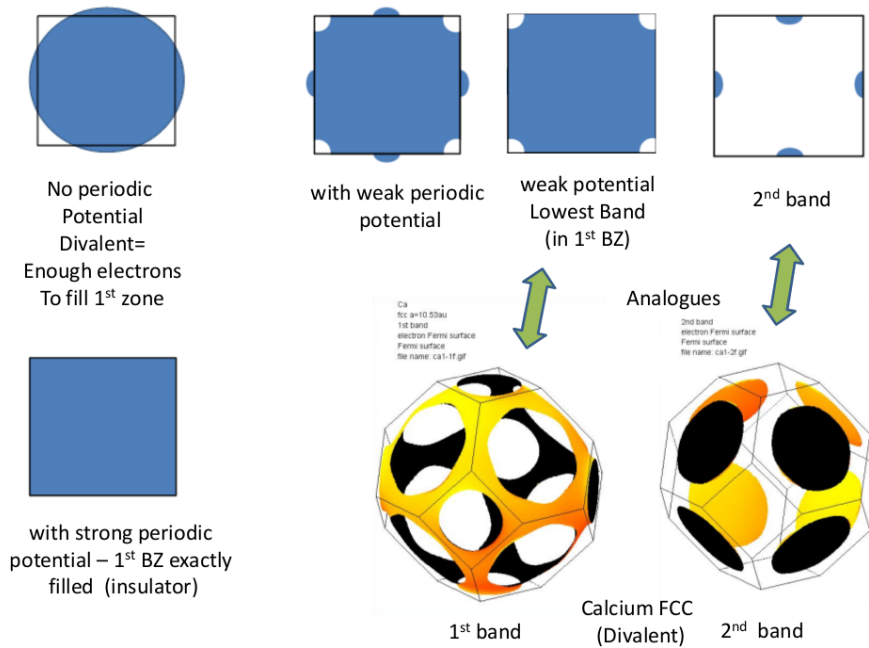
Pogledaćemo sada nekoliko primera monovalentnih i divalentnih metala. Na Slici 6.12 su prikazane Fermijeve površi za Na, Li i Cu. Linijama je označena granica prve Brilloune zone. Na i Li formiraju bcc rešetku, a Cu formira fcc rešetku. Fermijeva površ Na je približno sfernog oblika što znači da valentni $3s^1$ elektroni osećaju slab periodični potencijal. U šematskom primeru u dve dimenzije bi imali kružnicu za Fermijevu površ. Valentni $2s^1$ elektroni litijuma se nalaze u nešto jačem periodičnom potencijalu što dovodi do deformacije Fermijeve sfere. Kao što smo videli u modelnom Hamiltonijanu slabe veze, energija svojstvenih stanja blizu granice prve Brilloune zone se smanjuje u odnosu na neinteragujući slučaj. Pošto je energija duž Fermijeve površi konstantna, ona će se deformisati tako što će da se proširi u blizini granice zone. Istovremeno, u tačkama dalje od granice Brilloune zone Fermijeva površ mora da se skupi pošto je ukupna popunjenost zone fiksirana na jedan elektron po jediničnoj ćeliji.

U jakom periodičnom potencijalu Fermijeva površ doseže do granice Brilloune zone, kao što se dešava u bakru. Obratite pažnju da Fermijeva površ ostaje kontinualna pošto je periodična u k -prostoru. Fermijeva površ je ortogonalna na granicu Brilloune zone. Na Slici 6.13 su prikazane disperzione relacije koje potiču od valentnih $3d^{10}$ i $4s^1$ elektrona bakra. U intervalu energija od -4 do -2 eV dolazi do jakog mešanja (hibridizacije) s i d orbitala. Izvan ovog intervala energija disperziona relacija je zapravo veoma slična kao za slobodne elektrone pošto ima približno oblik parabole sa početkom u Γ tački, a čak je i efektivna masa približno jednaka masi slobodnih elektrona.



Slika 6.13: Zonska struktura bakra i gustina elektronskih stanja. (preuzeto iz [4])

Na Slici 6.14 je prikazana Fermijeva površ dvovalentnog jedinjenja šematski u dve dimezije, kao i za realan primer kalcijuma. U neinteragujućem slučaju u dve dimezije Fermijeva površ ima oblik kružnice u prikazu proširene zone. U periodičnom potencijalu dolazi do deformacije Fermijeve površi pošto se stanjima na granici prve Brillouene zone snižava energija, dok se svojstvenim stanjima iz druge Brillouene zone energija povećava. U jakom periodičnom potencijalu ne bi bilo preklapanja zona i elektroni bi popunili donju zonu dok bi zona sa višom energijom ostala prazna, pa bi dobili izolator. $4s^2$ elektroni kalcijuma osećaju umeren periodični potencijal, tako da su energijske zone delimično popunjene. Fermijeva površ kalcijuma potiče od dve zone i prikazana je u donjem delu Slike 6.14. Strelice ukazuju na analogiju sa dvodimenzionim elektronima u slabom periodičnom potencijalu .



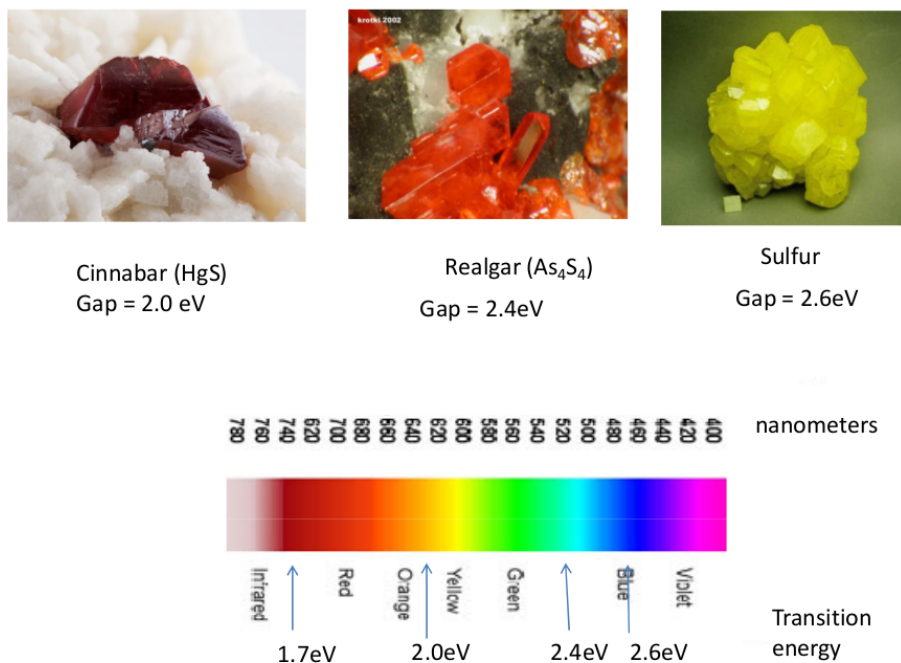
Slika 6.14: Fermijeva površ kalcijuma se formira od dve energijske zone, po analogiji sa šematskim primerom u dve dimezije. (preuzeto iz [1])

6.7 Optička svojstva izolatora i metala

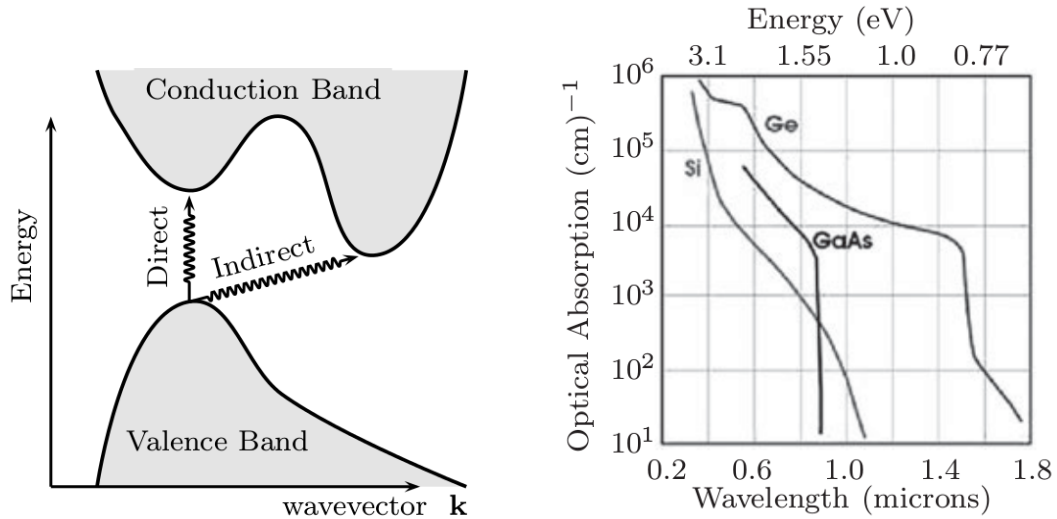
Zonska struktura određuje glavna optička svojstva kristalnih jedinjenja, kao što su refleksija i apsorpcija svetlosti, pa time objašnjava zašto materijali imaju različite boje.

Izolatori ne mogu da apsorbuju foton koji ima energiju manju od zonskog procepa ϵ_g , koji predstavlja razliku energija između najvišeg popunjenog i najnižeg nepopunjenog energijskog nooa. Na primer, energijski procep u dijamantu je 5.5 eV, pa je dijamant transparentan za sve fotone iz vidljivog dela spektra i zbog toga je bele boje. Energijski procep stakla za prozore je u ultraljubičastom delu spektra. (Ovo može da nam bude veoma značajno pošto dovodi do apsorpcije ultraljubičastih zraka i sprečava da izgorimo ako smo izloženi suncu kroz staklo.) Energijski procep često uzima vrednost iz vidljivog dela spektra što dovodi do različitog intenziteta apsorpcije za razne talasne dužine. Na primer, HgS je tamno crvene boje jer se fotoni većih energija apsorbuju. As₄S₄ je svetlo crven, dok je sumpor žute boje pošto apsorbuju različite nijanse plave svetlosti, videti Sliku 6.15. Spomenimo još da boja može vrlo efikasno da se promeni dopiranjem. Na primer, dodavanjem svega jednog milionitog dela atoma B ili N, dobija se dijamant plave, odnosno žute boje. Ovo je posledica apsorpcije fotona usled prelaza elektrona između energijskog nivoa nečistoće koji je unutar procepa i valentne, odnosno provodne zone.

Razlikujemo direktni i indirektni energijski procep. Direktni zonski procep (*direct band gap*) je energijski procep za fiksirani talasni vektor \mathbf{k} , dok indirektni procep (*indirect band gap*) odgovara minimalnoj razlici energija popunjenog i praznog stanja za različite vrednosti \mathbf{k} (Slika 6.16). Da bi došlo do ekscitacije elektrona, odnosno prelaza iz valentne u provodnu zonu, moraju da budu ispunjeni zakoni održanja impulsa i energije. Pošto je energija fotona (energija procepa) reda eV, talasni vektor fotona je veoma mali (mnogo manji od π/a) pa su mogući samo vertikalni elektronski prelazi, tj. prelazi kod kojih se praktično ne menja



Slika 6.15: Energijski procep određuje granicu iznad koje se fotoni apsorbuju, što određuje boju kristala. Talasne dužine i energije fotona iz vidljivog dela spektra su označene na donjem panelu slike.

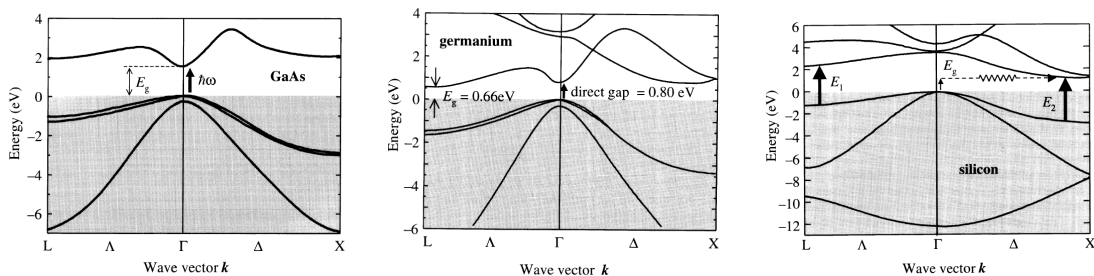


Slika 6.16: Šematski prikaz zonske strukture poluprovodnika sa označenim direktnim i indirektnim energijskim procepom. Apsorpcioni koeficijent (na logaritamskoj skali) u funkciji talasne dužine (energije) za GaAs, Ge i Si. (preuzeto iz [1])

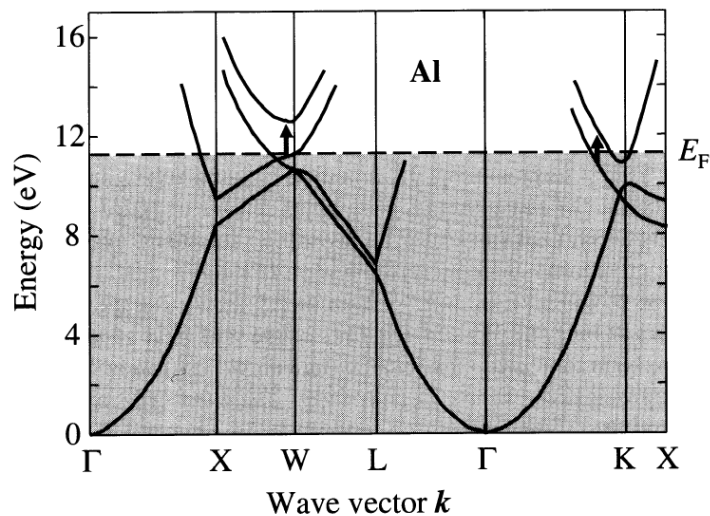
vrednost kristalnog impulsa \mathbf{k} . Ipak, prelazi za $\Delta\mathbf{k} \neq 0$ su mogući, u slučaju prisustva nečistoća ili uz pomoć vibracija rešetke (fonona). Verovatnoća ovakvih prelaza je znatno manja nego kod prelaza praćenih samo apsorpcijom fotona.

Sada možemo da objasnimo apsorpcioni spektar različitih poluprovodnika prikazan na Slici 6.16. Najniža energija prelaza u GaAs odgovara direktnom zonskom procepu od 1.44 eV, pa na ovoj energiji vidimo nagli veliki skok u koeficijentu apsorpcije. Ge ima direktni procep od 0.8 eV i indirektni od 0.66 eV (Slika 6.17), pa je postoji apsorpcija i u intervalu energija od 0.66 do 0.8 eV iako znatno manjeg intenziteta. Si ima indirektni procep od 1.14 eV i direktne procepe od 3.5 i 4.3 eV što dovodi do postepenog povećanja apsorpcije za energije preko 1.14 eV.

Zonska teorija takođe omogućava da objasnimo detalje refleksionog spektra u metalima. U Poglavlju 2 smo videli da Drudeov model predviđa gotovo idealnu refleksiju svetlosti za frekvence manje od plazmene frekvence ω_p . Koeficijent refleksije za aluminijum koji je prikazan na Slici 2.2 se prilično dobro slaže sa predviđanjem Drudeove teorije. Ipak, koeficijent refleksije je za desetak procenata manji od idealnog, a pored toga ima izražen i lokalni minimum (*dip*) na oko 1.5 eV. Aluminijum ima elektronsku konfiguraciju [Ne]3s²3p¹ sa tri valentna elektrona i formira fcc rešetku. Zonska struktura je prikazana



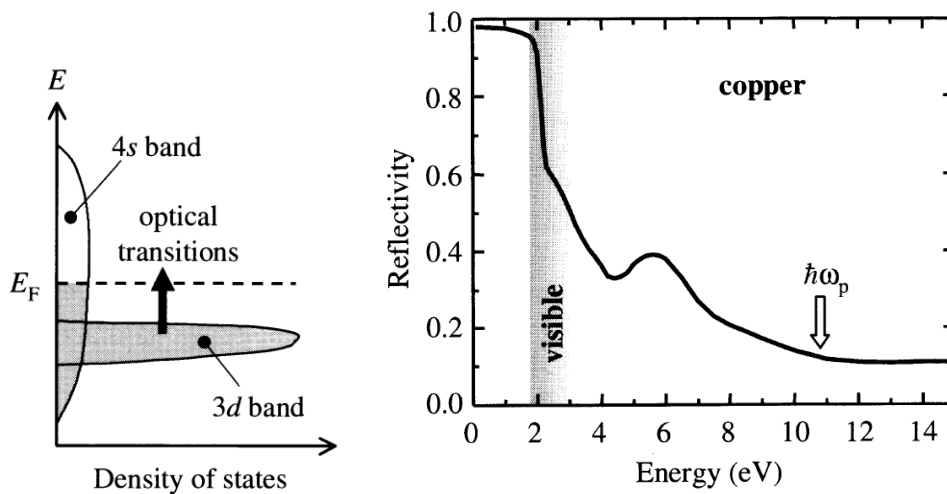
Slika 6.17: Zonska struktura za GaAs, Ge i Si. (preuzeto iz [4])



Slika 6.18: Zonska struktura aluminijuma. Refleksioni spektar za Al je prikazan na Slici 2.2. (preuzeto iz [4])

na Slici 6.18. Primećujemo postojanje približno paralelnih zona u okolini tačaka W i K sa razlikom u energijama od približno 1.5 eV. Ovakva zonska struktura dovodi do pojačane apsorpcije infracrvene svetlosti energije 1.5 eV i do lokalnog minimuma u refleksiji. Na većim energijama dolazi do postepenog povećanja apsorpcije (smanjivanja refleksije), sve dok se ne javi naglo smanjenje refleksije usled transparentnosti metala za $\omega > \omega_p$.

Refleksioni spektar bakra (Slika 6.19) značajnije odstupa od Drudeovog rezultata. Bakar ima elektronsku konfiguraciju $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$ sa 11 valentnih elektrona. Zonsku strukturu smo već prikazali na Slici 6.13. Elektronski prelazi između d elektronske zone i Fermijevog nivoa dovode do pojačane apsorpcije fotona, odnosno do smanjene refleksije za energije veće od 2 eV, što odgovara plavom delu spektra i što dovodi do crvenkaste boje bakra.



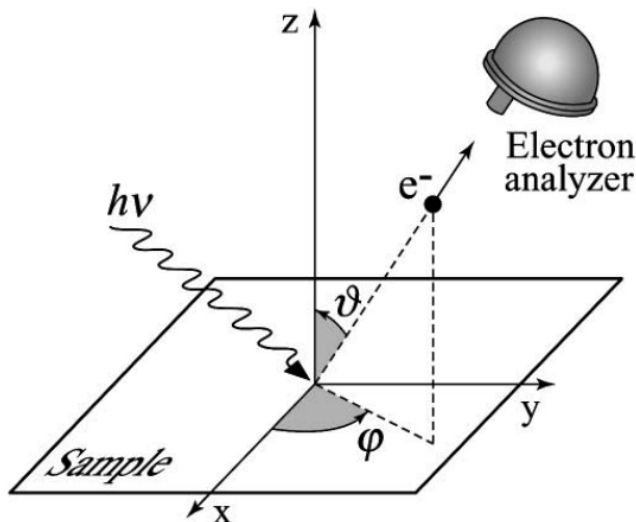
Slika 6.19: Koeficijent refleksije bakra. (preuzeto iz [4])

6.8 Eksperimentalno određivanje zonske strukture

Slike zonske strukture koje smo do sada prikazali dobijene su numerički, DFT metodom (*density functional theory*, teorija funkcionala gustine). DFT metod, koji ćemo ukratko da predstavimo u Poglavlju 9, predstavlja veoma efikasan način da se numerički izračuna zonska struktura. Kada jedinična ćelija sadrži mali broj atoma, proračun može da se uradi i na personalnom računaru za svega par minuta, koristeći neki od raspoloživih DFT kodova. U najvećem broju slučajeva DFT daje disperzione relacije sa dosta visokom tačnošću.¹²

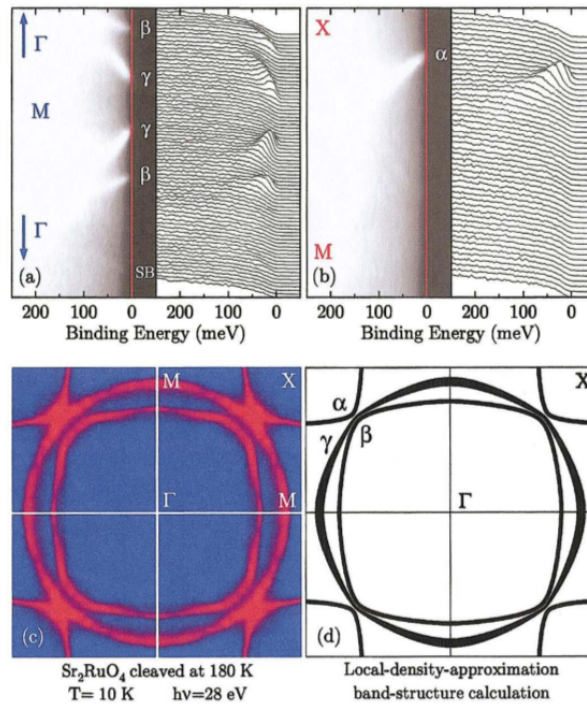
Eksperimentalno određivanje zonske strukture je prilično zahtevno. Ako nas interesuje samo oblik Fermijeve površi, najbolji način za njeno određivanje je koristeći de Haas-van Alfenove (*de Haas-van Alphen*) oscilacije magnetizacije u spoljašnjem magnetnog polju. Semiklasična dinamika elektrona koja dovodi do de Haas-van Alfenovih oscilacija je tema narednog poglavlja. Ovde ćemo ukratko da se osvrnemo na ARPES metod (*angle resolved photoemission spectroscopy*, ugaono razložena fotoemisiona spektroskopija), koji omogućava da se dobije cela zonska struktura popunjenih elektronskih stanja.

U ARPES-u je površina uzorka izložena zračenju fotona iz ultraljubičastog dela spektra koji dovodi do fotoelektričnog efekta, odnosno do ekscitacije elektrona iz popunjene zone i napuštanja kristala, kao što je šematski prikazano na Slici 6.20. Detektor meri kinetičku energiju elektrona iz koje se onda dobija impuls. Kinetička energija, $E_{kin} = h\nu - \phi - E_B$, je jednaka energiji upadnog fotona umanjenoj za izlazni rad površine (*work function*) i za energiju veze $E_B = \mu - \varepsilon_{\mathbf{k}}$. U ovom procesu je paralelna komponenta impulsa izlaznog elektrona \mathbf{k}_{\parallel} jednaka paralelnoj komponenti kristalnog impulsa, dok se normalna komponenta \mathbf{k}_{\perp} menja zbog postojanja granice uzorka. Impuls fotona je mnogo manji od π/a i možemo da ga zanemarimo u zakonu održanja. ARPES je posebno pogodan za određivanje elektronskog spektra kvazi-dvodimenzionih materijala, a za postizanje potrebne rezolucije se obično koristi sinhrotronski izvor zračenja.



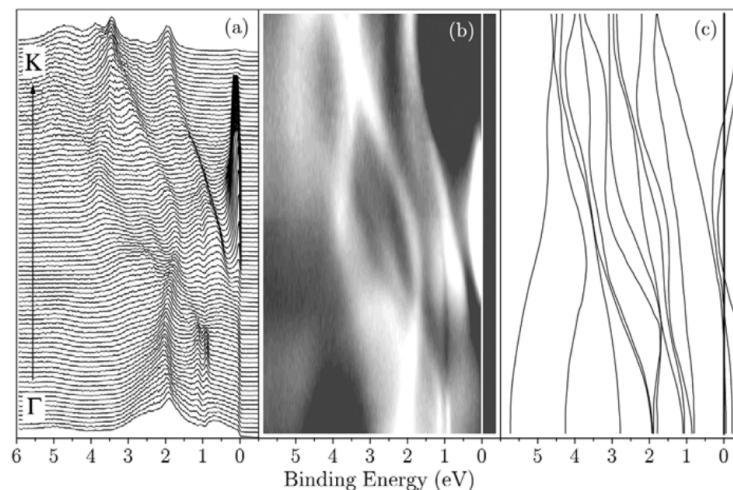
Slika 6.20: Šematski prikaz postavke ARPES eksperimenta.

¹²DFT metod loše opisuje elektronsku strukturu tzv. jako korelisanih materijala, poput (dopiranih) Motovih izolatora. DFT se u tom slučaju kombinuje sa DMFT metodom (*dynamical mean field theory*, dinamička teorija srednjeg polja), što je znatno komplikovanije i zahteva ozbiljnije računarske resurse.



Slika 6.21: ARPES spektri i Fermijeva površ za Sr_2RuO_4 . (Preuzeto iz A. Damascelli, Physica Scripta **T109**, 61–74, 2004)

Prikazaćemo sada dva primera rezultata ARPES merenja. Na Slici 6.21 su prikazani ARPES spektri za Sr_2RuO_4 duž paravaca $\Gamma - \text{M}$ i $\text{M} - \text{X}$, kao i Fermijeva površ rekonstruisana iz ARPES spektara, odnosno dobijena iz DFT proračuna. Na Slici 6.22 su prikazani spektri za 2H-NbSe_2 u širem intervalu energije u pravcu $\Gamma - \text{K}$ i zonska struktura dobijena iz DFT proračuna.



Slika 6.22: (a) ARPES spektri za 2H-NbSe_2 , iz njih dobijena zonska struktura duž pravca $\Gamma - \text{K}$ (b) i rezultat iz numeričkih proračuna (c). (Preuzeto iz A. Damascelli, Physica Scripta **T109**, 61–74, 2004)

7. Semiklasična dinamika elektrona

Transport elektrona u kristalu često može uspešno da se opiše semiklasičnim jednačinama. Ove jednačine podsećaju na klasične jednačine kretanja čestice pod dejstvom Lorencove sile, ali uz jednu značajnu razliku i pojednostavljenje: uticaj periodičnog potencijala rešetke je uračunat kroz disperzionu relaciju i definiciju brzine Blohovog elektrona, pa se zbog toga eksplicitno ne pojavljuje u jednačinama kretanja.

7.1 Brzina Blohovog elektrona

Semiklasičnu brzinu elektrona definišemo kao grupnu brzinu talasnog paketa Blohovih talasa

$$\mathbf{v}_{n\mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_{n\mathbf{k}}, \quad (7.1)$$

gde je n zonski indeks. Ova definicija je potpuno analogna definiciji grupne brzine elektromagnetnog talasa, $\mathbf{v}_{\mathbf{k}} = \nabla_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} \equiv \partial \omega(\mathbf{k}) / \partial \mathbf{k}$.

Do izraza za brzinu Blohovog elektrona možemo da dođemo na sledeći način. Posmatramo evoluciju talasnog paketa sastavljenog od Blohovih funkcija

$$\Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) = \sum_{\mathbf{k}'} g_{\mathbf{k}}(\mathbf{k}') \psi_{n,\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} \varepsilon_{n\mathbf{k}'} t},$$

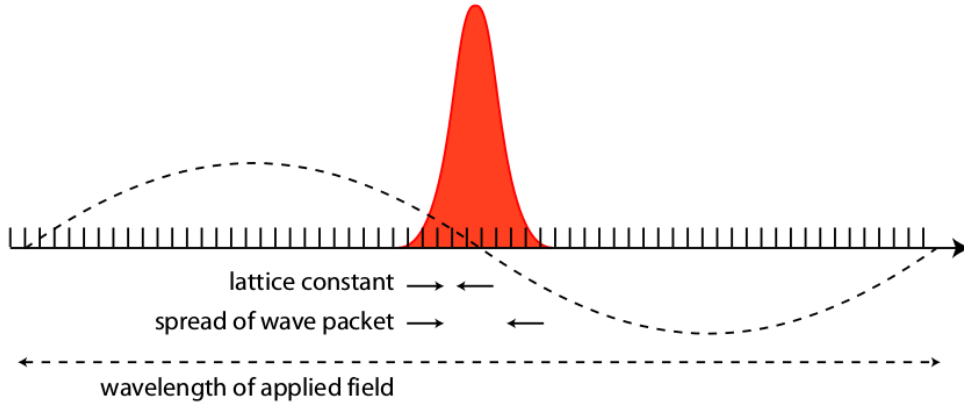
gde je $\psi_{n,\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}'}(\mathbf{r})$. Pretpostavljamo da je talasni paket centriran na \mathbf{k} , tako da su koeficijenti $g_{\mathbf{k}}(\mathbf{k}')$ nenulti za $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \delta\mathbf{k}$, $|\delta\mathbf{k}| \ll 2\pi/a$. Koristeći razvoj, $\varepsilon_{n\mathbf{k}'} = \varepsilon_{n\mathbf{k}} + (\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_{n\mathbf{k}}$, dobija se

$$\begin{aligned} \Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) &= \sum_{\mathbf{k}'} g_{\mathbf{k}}(\mathbf{k}') e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} [\varepsilon_{n\mathbf{k}} + (\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_{n\mathbf{k}}] t} \\ &= e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \frac{i}{\hbar} \varepsilon_{n\mathbf{k}} t} \sum_{\mathbf{k}'} g_{\mathbf{k}}(\mathbf{k}') u_{n\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot (\mathbf{r} - \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_{n\mathbf{k}} t)} \\ &\approx e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \frac{i}{\hbar} \varepsilon_{n\mathbf{k}} t} F\left(\mathbf{r} - \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_{n\mathbf{k}} t\right). \end{aligned}$$

Dakle, fazna brzina talasa je $\varepsilon_{n\mathbf{k}}/\hbar k$, dok se obvojnica funkcije F , odnosno front talasnog paketa, pomera grupnom brzinom $d\mathbf{r}/dt = \mathbf{v}_{n\mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_{n\mathbf{k}}$ koja predstavlja brzinu Blohovog elektrona. Napomenimo još da do istog izraza za brzinu možemo da dođemo polazeći od definicije operatora brzine $\mathbf{v} = d\mathbf{r}/dt = \frac{1}{i\hbar} [\mathbf{r}, H] = \mathbf{p}/m = -i\hbar \nabla/m$. Za srednju vrednost operatora brzine dobijamo $\langle \mathbf{v} \rangle = \langle \psi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) | -\frac{i\hbar}{m} \nabla | \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_{n\mathbf{k}}$ (videti Ashcroft&Mermin, Appendix E).

7.2 Jednačine semiklasične dinamike

Slika 7.1 ilustruje glavne uslove za važenje semiklasične aproksimacije. Pošto je po relaciji neodređenosti $\Delta x \Delta k_x \gtrsim 1$, da bi kristalni impuls bio dobro definisan, odnosno da bi $|\Delta \mathbf{k}|$



Slika 7.1: Hijerarhija dužinskih skala u semiklasičnoj aproksimaciji.

bilo mnogo manje od $2\pi/a$, potrebno je da širina talasnog paketa $|\Delta\mathbf{r}|$ bude mnogo veća od $a/2\pi$. Takođe je neophodno da su električno i magnetno polje približno konstantni unutar granice talasnog paketa, pa talasna dužina λ spoljašnjeg elektromagnetnog polja mora da bude mnogo veća od širine Blohovog talasnog paketa. Dakle, potrebno je da bude ispunjeno $\lambda \gg |\Delta\mathbf{r}| \gg a$. Pored ovih uslova, da bi važile jednačine semiklasične dinamike potrebno je da električno i magnetno polje budu dovoljno mali da ne bi dolazilo do prelaza između energijskih zona, što je u praksi najčešće ispunjeno (videti za više detalja Ashcroft&Mermin, Ch. 12).

Semiklasična dinamika je, uzimajući u obzir navedene pretpostavke, određena sledećim iskazima:

- Zonski indeks n je očuvan, tj. zanemarujemo prelaze između zona.
- Jednačine kretanja su date sa¹

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}, \quad (7.2)$$

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = -e\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) - e\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t). \quad (7.3)$$

- Talasni vektor \mathbf{k} uzima vrednosti is prve Brillouinove zone pošto vektori \mathbf{k} i $\mathbf{k} + \mathbf{K}$ odgovaraju istom svojstvenom stanju.
- Broj popunjenih stanja u deliću zapremine $d\mathbf{k}$ u recipročnom prostoru je jednak

$$f(\varepsilon_n(\mathbf{k})) \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} = \frac{d\mathbf{k}/4\pi^3}{e^{\frac{\varepsilon_n(\mathbf{k}) - \mu}{k_B T}} + 1}, \quad (7.4)$$

gde je f Fermi-Dirakova raspodela, a sumiranje po spinu je uračunato.

Sva informacija o periodičnom potencijalu na rešetki ulazi u jednačine kretanja implicitno, kroz disperzionu relaciju $\varepsilon_n(\mathbf{k})$.

¹Do jednačine kretanja (7.3) možemo da dodamo polazeći iz zakona održanja energije. U potencijalu $\phi(\mathbf{r})$ ukupna energija elektrona je $E_{tot} = \varepsilon_n(\mathbf{k}(t)) - e\phi(\mathbf{r}(t))$. Vremenski izvod mora da bude jednak nuli, $0 = \frac{dE_{tot}}{dt} = \frac{\partial \varepsilon_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \cdot \frac{d\mathbf{k}}{dt} - e\nabla\phi \cdot \frac{d\mathbf{r}}{dt} = \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \cdot (\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} - e\nabla\phi)$. Odavde sledi da je $\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = e\nabla\phi = -e\mathbf{E}$. Ovom izrazu možemo da dodamo Lorencovu silu koja je ortogonalna na $\mathbf{v}_n(\mathbf{k})$.

Gustina struje je data izrazom

$$\mathbf{j} = -e \sum_n \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} f(\varepsilon_n(\mathbf{k})) \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = -e \sum_n \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} f(\varepsilon_n(\mathbf{k})) \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}. \quad (7.5)$$

Kao što očekujemo, popunjeno zona ne prenosi struju pošto je $\mathbf{j} = -e \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} = 0$.² Zbog toga je dovoljno posmatrati samo delimično popunjene zone koje se nalaze u intervalu energija od nekoliko $k_B T$ od Fermijeve energije.

Kao što smo već napomenuli u Poglavlju 6.2, kristalni impuls $\hbar \mathbf{k}$ nije jednak fizičkom impulsu Blohovog elektrona. $d\mathbf{p}/dt$ odgovara ukupnoj sili, dok $\hbar d\mathbf{k}/dt$ odgovara spoljašnjoj sili bez periodičnog potencijala rešetke koji je već uračunat kroz disperzionu relaciju $\varepsilon_n(\mathbf{k})$.

7.3 Primer: Blohove oscilacije

Periodični potencijal dovodi do veoma neobičnog efekta oscilatornog kretanja u konstantnom spoljašnjem električnom polju. Da bi primetili ovaj efekat neophodno je da se ostvari izuzetna čistoća sistema pošto i veoma malo rasejanje narušava Blohove oscilacije.

Primera radi posmatraćemo jednodimenzioni sistem sa disperzionom relacijom kao u modelu jake veze, $\varepsilon(k) = -2 \cos(ka)$, gde smo stavili da je hopping parametar $t = 1$. Iz jednačine kretanja $\hbar dk/dt = -eE$ dobijamo da je $k = -\frac{1}{\hbar} eEt$, gde smo stavili $k(0) = 0$. Onda je

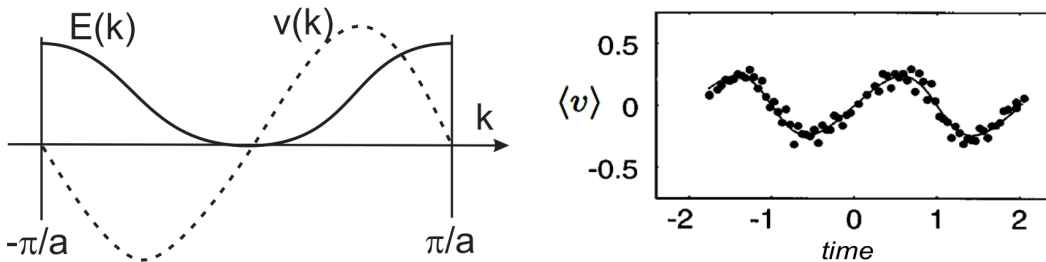
$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon(k)}{\partial k} = \frac{1}{\hbar} 2a \sin(ka) = \frac{2a}{\hbar} \sin\left(-\frac{eEa}{\hbar} t\right),$$

pa je

$$x(t) = \frac{2}{eE} \cos\left(\frac{eEa}{\hbar} t\right). \quad (7.6)$$

Dobili smo da elektron osciluje iako je spoljašnje polje konstantno. Na Slici 7.2 vidimo da brzina Blohovog elektrona menja znak na granici Brillouenove zone.

Blohove oscilacije nisu uočene na kristalima jer je za njihovu realizaciju neophodna izuzetna čistoća sistema da bi se isključili svi potencijalni izvori rasejanja. Ipak, Blohove oscilacije su primećene na poluprovodničkim superrešetkama, kao i na atomima u periodičnom potencijalu optičkih rešetki (Slika 7.2).



Slika 7.2: Disperziona relacija i brzina elektrona (slika levo). Blohove oscilacije izmerene na cezijumovim atomima u potencijalu optičke rešetke. (Phys. Rev. Lett. **76**, 4508 (1996))

²U jednoj dimenziji bi imali $j = \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \frac{dk}{\pi} \frac{1}{\hbar} \frac{d\varepsilon}{dk} = \frac{1}{\pi\hbar} \varepsilon(k) \Big|_{-\pi/a}^{\pi/a} = \frac{1}{\pi\hbar} (\varepsilon(\frac{\pi}{a}) - \varepsilon(-\frac{\pi}{a})) = 0$. Ako je kristal simetričan u odnosu na inverziju, $\varepsilon(-\mathbf{k}) = \varepsilon(\mathbf{k})$ pa je $\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon(\mathbf{k}) = -\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon(-\mathbf{k})$ i odmah se vidi da iskaz važi i u tri dimenzije. Opšti dokaz u tri dimezije je prikazan u Ashcroft&Mermin, Appendix I.

7.4 Elektroni i šupljine

Koncept šupljine je veoma koristan pri opisivanju transportnih procesa. Gustinu struje u zadatoj zoni možemo da izrazimo kao

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= -e \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} f(\varepsilon_{\mathbf{k}}) \mathbf{v}_{\mathbf{k}} = -e \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} + e \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} (1 - f(\varepsilon_{\mathbf{k}})) \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \\ &= e \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} (1 - f(\varepsilon_{\mathbf{k}})) \mathbf{v}_{\mathbf{k}}, \end{aligned} \quad (7.7)$$

gde smo iskoristili da je struja popunjene zone jednaka nuli. Na $T = 0$ bi imali

$$\mathbf{j} = -e \int_{\text{occupied}} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} = e \int_{\text{empty}} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \mathbf{v}_{\mathbf{k}}. \quad (7.8)$$

Dakle, izraz za struju unutar date zone možemo da prikažemo preko popunjenih ili preko praznih stanja. Praznim stanjima odgovaraju pozitivno naelektrisane čestice koje nazivamo šupljine.

Značaj koncepta šupljina postaje jasan ako posmatramo procese u skoro popunjenoj zoni. Disperziona relacija u okolini minimuma energijske zone ima oblik

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon(\mathbf{k}_0) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k^2} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)^2 = \varepsilon(\mathbf{k}_0) + \frac{\hbar^2}{2m_e^*} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)^2, \quad (7.9)$$

gde smo pretpostavili da je efektivna masa skalar, $m_e^* = \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k^2} \right)^{-1}$, tj. da ne zavisi od pravca u \mathbf{k} -prostoru.³ Brzina Blohovog elektrona je

$$\mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{k}} = \frac{\hbar}{m_e^*} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0).$$

Međutim, ako je energijska zona skoro popunjena, energija elektrona se smanjuje udaljavanjem od vrha zone smeštene u $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$. U ovom slučaju efektivna masa elektrona m_e^* je negativna, $\frac{1}{2} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k^2} = \frac{\hbar^2}{m_e^*} < 0$, što je kontraintuitivno. Stoga je zgodno dinamiku ovih elektrona opisati pomoću šupljina. Efektivnu masu šupljine definišemo sa $m_h^* = -m_e^*$. Energija šupljine koja je jednaka negativnoj energiji elektrona,

$$\varepsilon_{\text{hole}}(\mathbf{k}) = -\varepsilon(\mathbf{k}) = -\varepsilon(\mathbf{k}_0) + \frac{\hbar^2}{2m_h^*} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)^2, \quad (7.10)$$

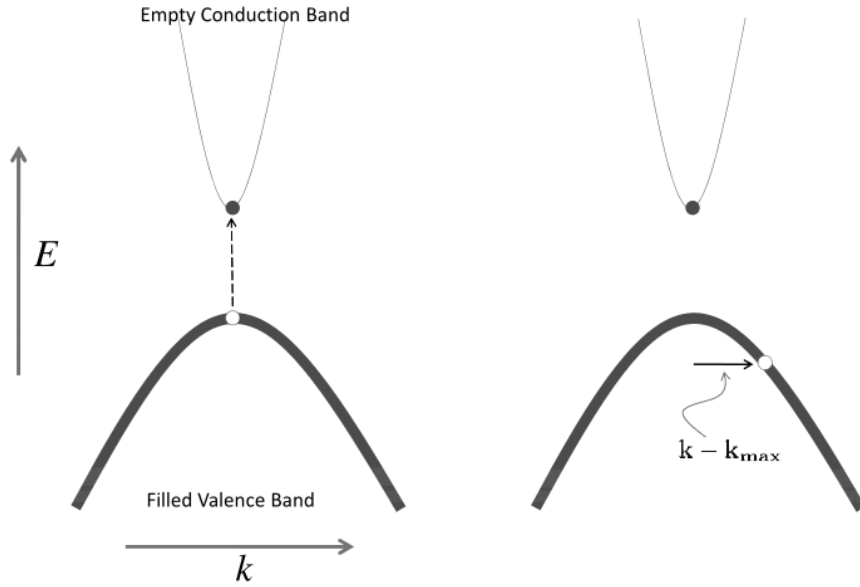
raste sa udaljavanjem od vrha zone, videti Sliku 7.3.

Sada možemo da definišemo kristalni impuls i brzinu šupljine. Ako je zona potpuno popunjena ukupan impuls je jednak nuli. Ako uklonimo jedan elektron (ubacimo šupljinu) impulsa \mathbf{k} , onda je ukupan impuls svih elektrona jednak $-\mathbf{k}$. To znači da je kristalni impuls šupljine u svojstvenom stanju \mathbf{k} jednak $\mathbf{k}_h = -\mathbf{k}$. Brzina šupljine u stanju \mathbf{k} je jednaka

$$\mathbf{v}_h = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_h}{\partial \mathbf{k}_h} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_e}{\partial \mathbf{k}_e} = \mathbf{v}_e. \quad (7.11)$$

Brzina je karakteristika Blohovog svojstvenog stanja (orbitale) i jednaka je za šupljinu i elektron. Šupljina se kreće u istom smeru kao nedostajajući elektron.

³U opštem slučaju tenzor efektivne mase definišemo sa $m_{ij}^* = \hbar^2 (\partial \varepsilon^2 / \partial k_i \partial k_j)^{-1}$.



Slika 7.3: Šematski prikaz ekscitacije elektrona i kreiranja šupljine u poluprovodniku. Energija šupljine se povećava premeštanjem u stanja koja su udaljenija od vrha zone.

Upoređićemo jednačine kretanja za elektron i šupljinu u aproksimaciji efektivne mase. Jednačina kretanja elektrona je data sa

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}_e}{dt} = m_e^* \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) - \frac{m_e^* \mathbf{v}}{\tau}, \quad (7.12)$$

U jednačini kretanja smo dodali Drudevov fenomenološki član koji opisuje disipaciju, odnosno rasejanje elektrona. Ekvivalentna jednačina kretanja za šupljine je

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}_h}{dt} = m_h^* \frac{d\mathbf{v}}{dt} = e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) - \frac{m_h^* \mathbf{v}}{\tau}, \quad (7.13)$$

gde smo iskoristili $m_h^* = -m_e^*$, $q_h = -q_e = e$, $\mathbf{v}_e = \mathbf{v}_h$ i $\mathbf{k}_e = -\mathbf{k}_h$.

Jednačine kretanja za šupljine i elektrone su ekvivalentne. Unutar jedne zone možemo da odaberemo najzgodniju formulaciju za opis transporta. Prirodan izbor je da iskoristimo formulaciju u kojoj je efektivna masa pozitivna, sto u slučaju skoro popunjene zone odgovara opisu transporta pomoću šupljina. Za slabo popunjenu zonu prirodan opis transporta je u terminima elektrona. Jednačine kretanja (7.12)-(7.13) nam daju objašnjenje zašto je Holov koeficijent za pojedine materijale pozitivan: Holov koeficijent je pozitivan ako su nosioci transporta pretežno šupljine, tj. ako je Fermijeva površ pretežno šupljinskog tipa.

7.5 Semiklasične jednačine kretanja i ciklotronska frekvenca

Posmatraćemo sada kretanje elektrona u uniformnom magnetnom polju. Dinamika elektrona u magnetnom polju je posebno značajna jer može da se iskoristi za eksperimentalno određivanje Fermijeve površi, kao što ćemo da vidimo u narednom odeljku.

Jednačine semiklasične dinamike u magnetnom polju su date sledećim izrazima

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} \equiv \mathbf{v}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}}, \quad (7.14)$$

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = (-e) \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \mathbf{B} = -\frac{e}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} \times \mathbf{B}. \quad (7.15)$$

Iz jednačina kretanja dobijamo da je energija elektrona konstanta,

$$\frac{d\varepsilon_{\mathbf{k}}}{dt} = \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} \cdot \frac{d\mathbf{k}}{dt} = -\frac{e}{\hbar^2} \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} \cdot (\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} \times \mathbf{B}) = 0,$$

kao i projekcija talasnog vektora na pravac magnetnog polja koje smo usmerili duž z -ose,

$$\mathbf{B} \cdot \frac{d\mathbf{k}}{dt} = -\frac{e}{\hbar^2} \mathbf{B} \cdot (\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \mathbf{B}) = 0.$$

Dakle, trajektorije elektrona leže u ravnima normalnim na magnetno polje i prate konture konstantne energije (Slika 7.4). Obično nas interesuju zatvorene trajektorije. Period kretanja po ovim trajektorijama (orbitama) nazivamo ciklotronski period. Može se pokazati (Ashcroft&Mermin, Chapter 12) da je ciklotronski period jednak

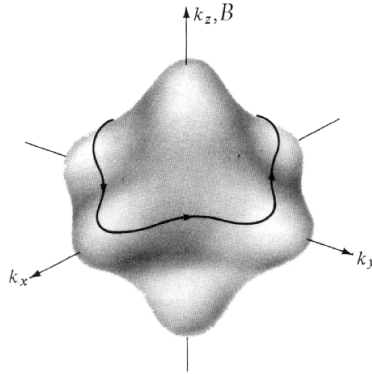
$$T(\varepsilon, k_z) = \frac{\hbar^2}{eB} \frac{\partial A(\varepsilon, k_z)}{\partial \varepsilon}, \quad (7.16)$$

gde je A površina koju zahvata orbita u k -prostoru za zadate ε i k_z . Ciklotronska frekvencija je data sa $\omega_c = 2\pi/T$, a ciklotronsku masu definišemo po analogiji sa relacijom koja važi za slobodne elektrone, $\omega_c = eB/m_c^*$,

$$m_c^* = \frac{\hbar^2}{2\pi} \frac{\partial A(\varepsilon, k_z)}{\partial \varepsilon}. \quad (7.17)$$

Vidimo da je ciklotronska frekvencija određena površinama konstantne energije koje nalazimo iz zonske strukture.

Ciklotronsku frekvenciju možemo direktno da izmerimo u eksperimentu. Potrebno je primeniti jako magneno polje tako da ciklotronsko kretanje elektrona dođe u rezonancu sa primenjenim mikrotalasnim zračenjem, što primećujemo po pojačanoj apsorpciji mikrota-lasa. Širina apsorpcione linije je obrnuto proporcionalna vremenu rasejanja elektrona, pa je neophodno da uzorak bude veoma čist i da merenje bude na niskoj temperaturi.



Slika 7.4: Ciklotronsko kretanje u ravni normalnoj na spoljašnje magnetno polje duž linija konstantne energije.

7.6 Oscilatorni efekti u homogenom magnetnom polju

Različite fizičke veličine osciluju u jakom magnetnom polju sa periodom koji je obrnuto proporcionalan jačini polja. Objašnjenje ove pojave nalazimo kada ciklotronsko kretanje elektrona tretiramo kvantno mehanički.

7.6.1 Landauovi nivoi za slobodne elektrone

Posmatramo najpre slobodne elektrone u spoljašnjem magnetnom polju. Hamiltonijan je dat sa

$$H = \frac{1}{2m}(\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2. \quad (7.18)$$

Magnetno polje $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ smo usmerili duž z -ose i koristićemo Landauovu kalibraciju $\mathbf{A} = Bx\hat{y}$.

Rešenje Šredingerove jednačine

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2m} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial y} + eBx \right)^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \psi(\mathbf{r}), \quad (7.19)$$

tražimo u obliku

$$\psi(x, y, z) = e^{i(k_y y + k_z z)} \phi_{k_y}(x). \quad (7.20)$$

Dobija se

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \left(k_y + \frac{eB}{\hbar} x \right)^2 - k_z^2 \right] \phi_{k_y}(x) = \varepsilon \phi_{k_y}(x),$$

odnosno

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} m \omega_c^2 (k_y l^2 + x)^2 \right] \phi_{k_y}(x) = \varepsilon' \phi_{k_y}(x),$$

gde je $\varepsilon' = \varepsilon - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}$, $\omega_c = \frac{eB}{m}$ i $l = \sqrt{\frac{\hbar}{eB}}$. Dakle, talasna funkcija opisuje ravni talas duž y -ose i harmonijsko kretanje duž x -ose koje je centrirano u $x_0 = -k_y l^2$. Energijski spektar je dat sa $\varepsilon' = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega_c$, odnosno

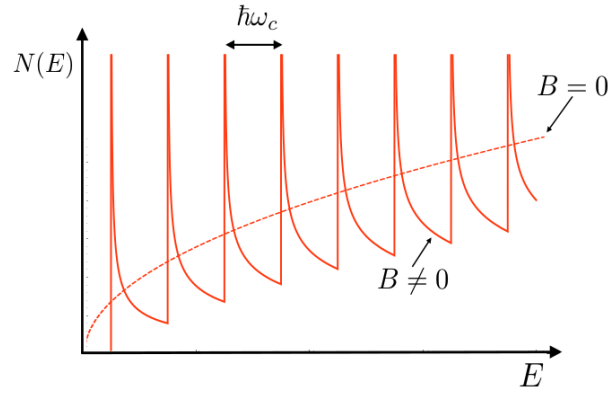
$$\varepsilon = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_c + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}. \quad (7.21)$$

Svojstvena stanja, odnosno svojstvene energije, kvantovanog ciklotronskog kretanja nazivamo Landauovi nivoi. Napominjemo da izbor talasnih funkcija Landauovih nivoa nije jednoznačan, dok su svojstvene vrednosti naravno uvek date izrazom (7.21).

Kolika je degeneracija Landauovih nivoa? Iz periodičnih graničnih uslova duž y -ose nalazimo da je razmak između k_y jednaka $\Delta k_y = 2\pi/L_y$. Degeneracija nivoa je jednaka $L_x/\Delta x$, gde je Δx rastojanje između svojstvenih stanja duž x -ose. Pošto su talasne funkcije duž x -ose lokalizovane oko $x_0 = -k_y l^2$, nalazimo da je $\Delta x = \Delta k_y l^2$. Degeneracija Landauovog nivoa je dakle jednaka

$$p = \frac{L_x}{\Delta x} = \frac{L_x}{\frac{2\pi l^2}{L_y}} = \frac{L_x L_y}{2\pi \frac{\hbar}{eB}} = \frac{e}{h} B L_x L_y = \frac{\phi}{\phi_0}, \quad (7.22)$$

gde je $\phi = B L_x L_y$, a $\phi_0 = h/e$ označava kvant magnetnog fluksa.



Slika 7.5: Gustina stanja slobodnog elektronskog gasa u magnetnom polju. Isprekidana linija označava gustinu stanja bez prisustva magnetnog polja. (preuzeto iz [7])

Kvantizacija i pojava degeneracije u spektru dovodi do oscilacija u gustini stanja elektrona u magnetnom polju. Gustina stanja slobodnog elektronskog gasa u spoljašnjem magnetnom polju,

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{V} \sum_{\sigma} \sum_n p \sum_{k_z} \delta(\varepsilon - \varepsilon(n, k_z)),$$

je prikazana na Slici 7.5.

Kvantizacija energije dovodi do kvantizacije semiklasičnih orbita. Razlika energije dve susedne ciklotronske orbite (za isto k_z) je $\delta\varepsilon = \hbar\omega_c$. Izraz za stepen degeneracije možemo da dobijemo koristeći jednačinu (7.17), po kojoj je površina između dve orbite u k -prostoru jednaka

$$\delta A(\varepsilon, k_z) = \frac{2\pi m}{\hbar^2} \delta\varepsilon. \quad (7.23)$$

Dobija se da je degeneracija orbite jednaka

$$p = \frac{\delta A(\varepsilon, k_z)}{\frac{(2\pi)^2}{L_x L_y}} = \frac{L_x L_y}{(2\pi)^2} \frac{2\pi m}{\hbar^2} \hbar\omega_c = \frac{L_x L_y}{(2\pi)^2} \frac{2\pi e B}{\hbar} = \frac{\phi}{\phi_0},$$

što se poklapa sa izrazom (7.22).

7.6.2 Landauovi nivoi u periodičnom potencijalu

U realnim metalima je Fermijeva površ komplikovanija. Formiranje Landauovih nivoa možemo jednostavno da dobijemo ako je primenljiva aproksimacija efektivne mase. U tom slučaju je ciklotronska frekvencija jednaka $\omega_c = eB/m_e^*$ (ili eB/m_h^* za šupljine), a razmak između energijskih nivoa je $\Delta\varepsilon = \hbar\omega_c = \hbar e B/m_e^*$, pa dobijamo isti rezultat za degeneraciju kao za slobodne elektrone. Do traženog rezultata možemo da dođemo u opštijem slučaju ako počemo od Bor-Zomerfeldovog uslova za kvantizaciju kretanja po zatvorenoj orbiti, $\oint \mathbf{p} \cdot d\mathbf{r} = (n + \gamma)h$, i iskoristimo semiklasične jednačine kretanja (videti Kittel Ch. 9 ili Sigrist Ch. 4). Dobija se da je površina orbite u \mathbf{k} -prostoru kvantovana i data sa

$$A_n = \frac{2\pi e B}{\hbar} (n + \gamma), \quad (7.24)$$

gde je n prirodan broj, a $\gamma \lesssim 1$ je konstanta. Ovaj izraz se naziva Onzagerova (*L. Onsager*) formula.

7.6.3 de Has - van Alfenov efekat i određivanje Fermijeve površi

Oscilatorne pojave u metalima nastaju kao posledica oscilacija gustine stanja na Fermi nivou. Gustina stanja je najveća kada se kvantizovane ciklotronske orbite (koje formiraju tzv. Landauove tube) poklope sa ekstremalnom orbitom na Fermijevoj površi za zadat pravac polja. U ovom slučaju imamo veliki broj elektronskih stanja u uskom intervalu energija na Fermijevoj površi, videti Sliku 7.6.

Po Onzagerovoj formuli Landauova tuba prolazi kroz ekstremalnu orbitu ako je zadovoljen uslov

$$\frac{2\pi e B_n}{\hbar} (n + \gamma) = A_{\text{extr}},$$

gde je A_{extr} površina ekstremalnog poprečnog preseka Fermijeve površi u zadatom pravcu. Sa povećanjem magnetnog polja, uslov je ponovo zadovoljen za

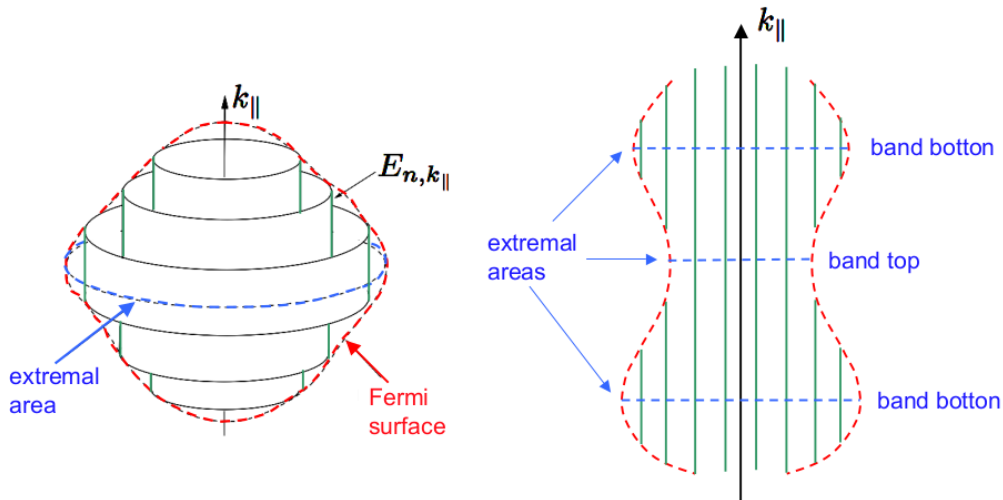
$$\frac{2\pi e B_{n+1}}{\hbar} (n - 1 + \gamma) = A_{\text{extr}}.$$

Dakle, postoji oscilatorna promena u gustini stanja na Fermijevom nivou, što dovodi do oscilatornih pojava u različitim fizičkim veličinama. Iz prethodnih izraza nalazimo da oscilacije imaju period $\frac{2\pi e}{\hbar} \frac{1}{A_{\text{extr}}}$ u funkciji $1/B$,

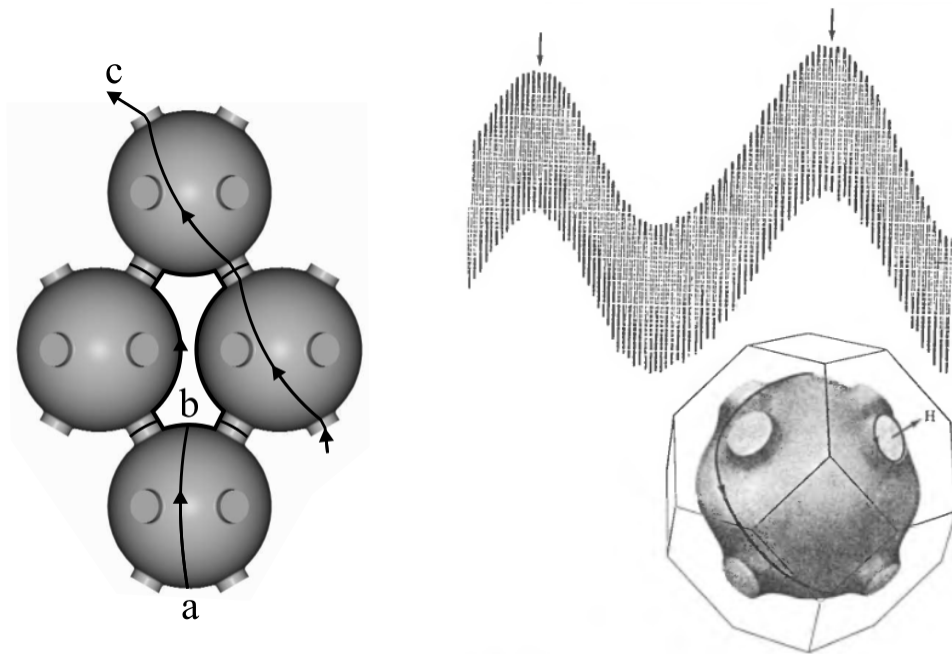
$$\frac{1}{B_n} - \frac{1}{B_{n+1}} = \Delta \left(\frac{1}{B} \right) = \frac{2\pi e}{\hbar} \frac{1}{A_{\text{extr}}}. \quad (7.25)$$

Ilustracija mogućih ekstremalnih orbita je prikazana na Slici 7.6.

Formiranje Landauovih nivoa ima za posledicu oscilacije u različitim fizičkim veličinama, što je od posebnog značaja jer nam omogućava da odredimo Fermijevu površ metala. Oscilacije u magnetizaciji su prvi uočili de Has i van Alfen (*de Haas-van Alphen*) 1930. godine na kristalu bizmuta mereći na temperaturi 14.2 K i u magnetnom polju ~ 1 T. Zanimljivo je da je neposredno pre toga Landau predvideo takve oscilacije, ali nije očekivao da može da se ostvari dovoljno uniformno magnetno polje da bi ovaj fenomen bio vidljiv u eksperimentu.



Slika 7.6: Šematski prikaz koncentričnih Landauovih tuba u sistemu sa približno sfernom Fermijevoj površi (panel levo). Poprečni presek Landauovih tuba i Fermijeve površi sa označenim ekstremalnim orbitama koje odgovaraju granicama energijskih zona (panel desno). (preuzeto iz [7])



Slika 7.7: Ilustracija ciklotronskih orbita za plemenite metale (zlato, srebro, bakar). Ako je orbita otvorena, poput orbite **c** na slici levo, onda ne postoje kvantne oscilacije. Na slici desno su prikazane de Has-van Alfenove oscilacije na srebru kada se menja magnetno polje usmereno duž pravca $(1, 1, 1)$. Postoje dva perioda u oscilacijama, kratak i dugačak, usled postojanja dve ekstremalne orbite na Fermijevom nivou duž ovog pravca, čiji je odnos površina jednak $A_{111}(\text{belly})/A_{111}(\text{neck}) = 51$. (preuzeto iz [2])

Pored jakog magnetnog polja (da bi imali dovoljno veliki razmak $\Delta\varepsilon = \hbar\omega_c \propto B$ između nivoa) i niske temperature (da ne bi bilo termalnog rasejanja na vibracijama rešetke), neophodno je i da uzorak bude čist (bez defekata i nečistoća) da bi elektroni prešli ciklotronsku orbitu bez rasejanja. Na Slici 7.7 su prikazane oscilacije magnetizacije izmerene na srebru.

8. Poluprovodnici i p-n spoj

Elektronika bazirana na poluprovodnicima i njihovim spojevima je promenila svet.¹ U ovom poglavlju ćemo objasniti fizički mehanizam rada p-n spoja (za detaljniji prikaz videti Simon, Ch. 17, 18; Sigrist Ch. 2).

8.1 Dopirani poluprovodnici

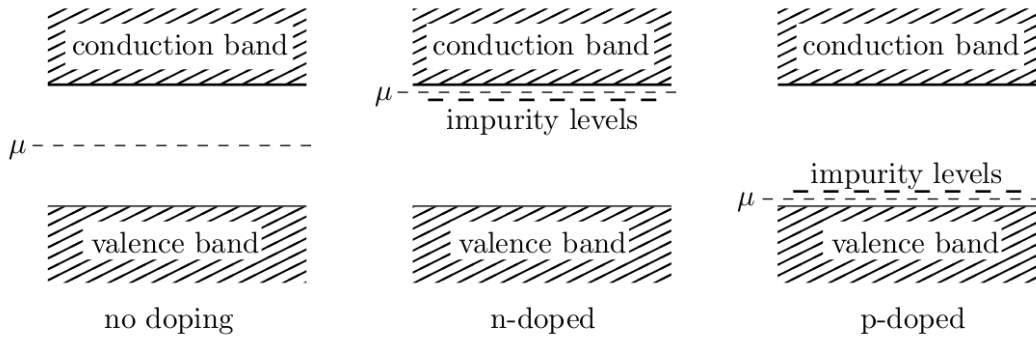
Poluprovodnici, poput silicijuma ili germanijuma, imaju energijski procep reda $E_g \sim 1$ eV. Hemijski potencijal u nedopiranom poluprovodniku je blizu sredine energijskog procepa tako da je na $T = 0$ valentna zona potpuno popunjena, a provodna zona prazna. Na konačnoj temperaturi dolazi do termalne pobude elektrona iz valentne u provodnu zonu. Međutim, koncentracija elektrona u provodnoj zoni, odnosno šupljina u valentnoj zoni, je na sobnoj temperaturi mala ($n_e = n_p \propto e^{-E_g/2k_B T}$) u poređenju sa koncentracijom nosilaca naelektrisanja u metalima ($n \sim 10^{23}$ cm⁻³). Brojne primene poluprovodnika su moguće zahvaljujući dopiranju - dodavanju nečistoća čime menjamo koncentraciju elektrona i šupljina u poluprovodniku.

Posmatrajmo primer silicijuma. Si formira kovalentnu vezu sa 4 valentna elektrona ($3s^2 3p^2$). Silicijum možemo da dopiramo fosforom (5 valentnih elektrona, $3s^2 3p^3$) ili aluminijumom (3 valentna elektrona $3s^2 3p^1$). Fosfor je donor elektrona (n-dopant), a aluminijum je akceptor elektrona (p-dopant). Da bi ovo bolje razumeli, odredimo najpre gde se nalazi energijski nivo elektrona fosfora na $T = 0$. U odnosu na silicijumsko okruženje, jon fosfora ima jedan proton više. Dodatni elektron se nalazi u polju ovog jona i njegova dinamika može da se opiše slično kao u slučaju vodonikovog atoma, ali uzimajući u obzir da je efektivna masa elektrona $m_e^* \sim 0.2m_e$ i relativna dielektrična konstanta $\epsilon_r \sim 12$. Dobijamo da je energija veze jednaka

$$E_b = \frac{m_e^* e^4}{8(\epsilon_r \epsilon_0)^2 h^2} = \frac{m_e^*}{m_e} \frac{1}{\epsilon_r^2} 13.6 \text{ eV} = 0.02 \text{ eV}, \quad (8.1)$$

a radijus orbitale 30 \AA . Energijski nivo dopanata se nalazi u zonskom procepu i na veoma niskim temperaturama elektroni su vezani za dopante. Međutim, s obzirom da je $k_B T_{\text{room}} = 0.026 \text{ eV} \sim E_b$, na sobnoj temperaturi skoro svi ovi elektroni se delokalizuju i prelaze u provodnu zonu. Analogno, u p-dopiranom poluprovodniku umesto viška elektrona imamo pridodate šupljine. Atom aluminijuma dovodi do stvaranja šupljine u rešetki koja je slabo vezana za jon aluminijuma na niskim temperaturama i lako se delokalizuje prelaskom u valentnu zonu na sobnoj temperaturi.

¹Zanimljivo je pomenuti da je Džon Bardin jedini dvostruki dobitnik Nobelove nagrade za fiziku. Prvi put nagrada mu je dodeljena 1956. godine za otkriće tranzistora, odnosno p-n spoja (J. Bardeen, W. Shockley, W. Brittain (1946)), a drugi put 1972. godine za razvoj mikroskopske teorije superprovodnosti (Bardeen, Cooper, Schrieffer (1957)).



Slika 8.1: Položaj hemijskog potencijala u poluprovodniku.

Koncentraciju elektrona i šupljina možemo da dobijemo iz elementarne statističke fizike (videti Simon, Ch. 17). Dobija se

$$n(T) = \frac{1}{4} \left(\frac{2m_e^* k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta(E_c - \mu)}, \quad (8.2)$$

$$p(T) = \frac{1}{4} \left(\frac{2m_h^* k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta(\mu - E_v)}, \quad (8.3)$$

gde su E_c i E_v energije na granici provodne, odnosno valentne zone ($E_g = E_c - E_v$). U izvođenju ovih formula smo pretpostavili da je popunjenost nivoa u provodnoj i valentnoj zoni mala, pa smo Fermi-Dirakovu raspodelu aproksimirali Bolcmanovom raspodelom. Zanimljivo je da relacija (*law of mass action*)

$$n(T)p(T) = \frac{1}{2} \left(\frac{k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^3 (m_e^* m_h^*)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta E_g} \quad (8.4)$$

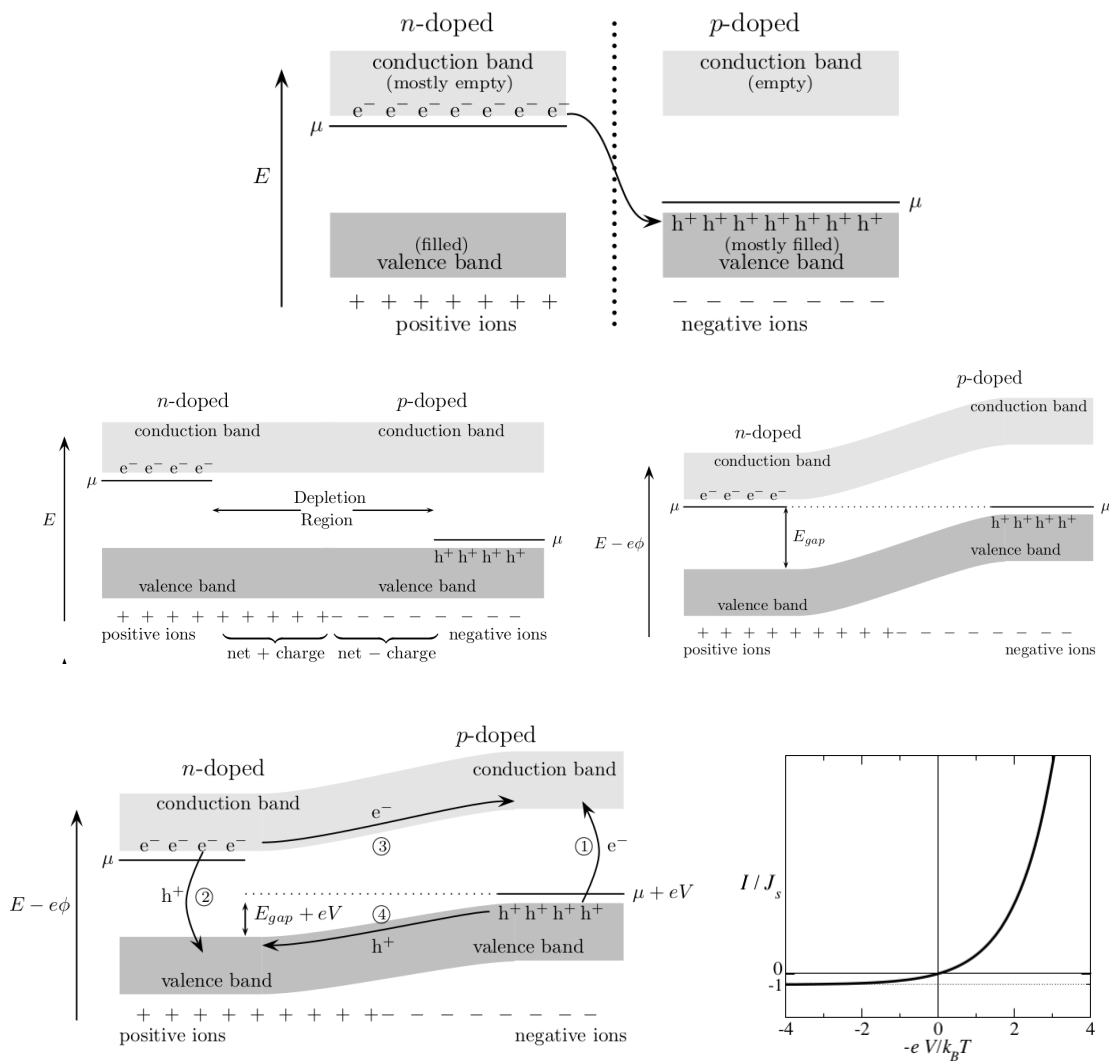
važi nezavisno od dopiranja i položaja hemijskog potencijala koji se nalazi blizu granice provodne zone pri n -dopiranju, odnosno blizu granice valentne zone pri p -dopiranju (Slika 8.1).

Daćemo sada jedan primer: na $T = 300$ K u nedopiranom silicijumu ($E_g = 1.14$ eV, $m_e^* = 0.2 m_e$) dobijamo da je $n = p \approx 10^{10} \text{ cm}^{-3}$. Pri koncentraciji n -dopiranja od $n_D = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, nalazimo da su praktično svi elektroni sa dopanata prešli u provodnu zonu, $n \approx n_D \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, dok je koncentracija šupljina veoma mala $p \approx 10^3 \text{ cm}^{-3}$.

8.2 p - n spoj

Dovođenjem u kontakt p - i n -dopiranog poluprovodnika dobijamo p - n spoj. Pošto je hemijski potencijal na p strani spoja niži za približno E_g , dolazi do prelaska elektrona iz provodne zone p -spoja u valentnu zonu n -spoja, odnosno do anihilacije šupljina, sve dok se ne uspostavi napon $\Delta\phi$ na spoju tako da je $e\Delta\phi = E_g$. U okolini spoja postoji dakle 'oblast osiromašanja' (*depletion region*) bez slobodnih nosilaca naelektrisanja (Slika 8.2). Intuitivniji prikaz raspodele naelektrisanja i potencijala na p - n spoju dobijamo kada energiji zonske strukture dodamo elektrostatički potencijal $-e\phi$.² Slika u drugom redu desno nam bolje sugerše da je sistem u ravnoteži.

²Izraz $E - e\phi$ se naziva elektrohemijski potencijal.



Slika 8.2: Princip rada i strujno-naponska karaktersitika p - n spoja. (preuzeto iz [1])

Sada smo već u poziciji da objasnimo princip rada solarne ćelije. Kada ozračimo p - n spoj fotonima čija je energija veća od E_g , dolaziće do prelaza elektrona iz valentne u provodnu zonu. Ovi prelazi su obično praćeni brzom rekombinacijom elektrona i šupljina. Međutim, usled postojanja napona u neposrednoj okolini p - n spoja negativno naelektrisani elektroni će da se kreću ka n -spoju (nalevo na Slici 8.2), a pozitivne šupljine ka p -spoju (nadesno), tj. proticaće struja kada zatvorimo strujno kolo.

p - n spoj može da se koristi i kao ispravljač struje, odnosno dioda. Da bismo ovo razumeli, primenićemo napon V koji dovodi do pomeranja energijskih nivoa kao što je prikazano u donjem redu Slike 8.2. Postoje četiri procesa, označena na slici sa ① do ④, koji dovode do protoka struje.

Procesi ① i ② zahtevaju energiju aktivacije E_g . Nakon aktivacije elektroni mogu slobodno da teku “nizbrdo”, nalevo prema n -spoju, a šupljine nadesno prema p -spoju. Broj ovih nosilaca naelektrisanja je $\propto e^{-E_g/k_B T}$, pa je njihov doprinos struji

$$I_{\text{right}} \propto e^{-E_g/k_B T}. \quad (8.5)$$

Elektroni mogu da se termalno pobude i u procesu ③ i time pređu preko granice p - n spoja, a potom anihiliraju sa šupljinama na p strani spoja. Ako ne bi bilo spoljašnjeg napona, ovaj

proces bi takođe zahtevao energiju E_g . Međutim kada postoji napon, potrebna energija je $E_g + eV$. Ista energija je potrebna i za proces (4), pa je odgovarajuća struja koja potiče od procesa (3) i (4) jednaka

$$I_{\text{left}} \propto e^{-(E_g + eV)/k_B T}. \quad (8.6)$$

Ukupna struja je jednaka

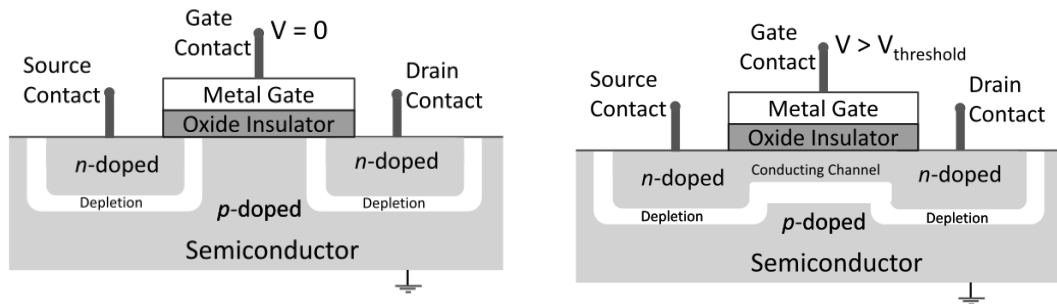
$$I_{\text{total}} = J_s(T) \left(e^{-eV/k_B T} - 1 \right), \quad (8.7)$$

gde $J_s \propto e^{-E_g/k_B T}$ označava saturacionu struju. Ova relacija je poznata kao jednačina diode. Struja kroz diodu lako protiče u smeru od p ka n poluprovodniku (eV je negativno na Slici 8.2), a pri suprotno orijentisanom naponu protok struje je praktično zanemarljiv.

8.3 MOSFET tranzistor

Pronalazak tranzistora je jedno od najvažnijih otkrića u dvadesetom veku. Najširu upotrebu imaju MOSFETi (Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor). Prvi MOSFET je konstruisan 1960. godine, a nedugo nakon toga pronađen je i način kako da se ogroman broj MOSFET tranzistora poveže u integrisano kolo.

Šematski prikaz MOSFETa je prikazan na Slici 8.3. Osnovni princip rada je izuzetno jednostavan. Na nultom naponu je struja zanemariva posto imamo n - p - n spoj između strujnih kontakata što onemogućava tok struje nezavisno od njenog smera. Pri naponu na elektrodi (*gate voltage*) $V > V_{\text{threshold}}$ indukuje se negativno naelektrisanje ispod oksidnog sloja koje omogućava protok struje. Značaj ovakvog strujnog elementa je u tome što malom promenom napona na elektrodi možemo da kontrolišemo struju koja prolazi kroz MOSFET.



Slika 8.3: Šematski prikaz MOSFETa. (preuzeto iz [1])

9. Electron-elektron interakcija i numerički proračun zonske strukture

Do sada smo potpuno zanemarili Kulonovu interakciju između elektrona. Rešavali smo jednočestičnu Šredingerovu jednačinu koja opisuje dinamiku neinteragujućih valentnih elektrona u periodičnom potencijalu jona i , eventualno, u spoljašnjem električnom ili magnetnom polju. Poređenje Kulonove energije i Fermijeve energije u Odeljku 3.1 nam je dalo važan nagoveštaj zašto zanemarivanje elektron-elektron interakcije možda ipak nije bez osnova. Videli smo da je u limesu velike koncentracije elektrona Fermijeva energija dominantna u odnosu na Kulonovu. Međutim, u realnim metalima Kulonova i Fermijeva energija su uporedive. Srećom, postoje i drugi razlozi koji objašnjavaju zašto je energijski spektar elektrona u realnim sistemima najčešće sličan kao kada bi zanemarili interakciju između elektrona. Osnovni razlog nalazimo u ekraniranju naelektrisanja zbog čega interakcija između elektrona u metalima postaje kratkodometna. Dublje fizičko objašnjenje nam daje Landauova teorija kvazičestica kao osnovnih ekscitacija u sistemu interagujućih fermiona (tzv. Fermijevoj tečnosti).

Najjednostavniji način da približno uključimo efekte elektron-elektron interakcije je Hartri-Fokova (*Hartree-Fock*) aproksimacija. Međutim, u poslednjih nekoliko decenija, kao najvažniji metod za proračun elektronske strukture se izdvojila teorija funkcionala gustine (*density functional theory, DFT*). DFT je numerički metod koji nam omogućava da veoma efikasno izračunamo zonsku strukturu, pa čak i komplikovanija svojstva sistema poput jačine elektron-fonon interakcije.

9.1 Hartri-Fokova aproksimacija

Hamiltonijan koji opisuje elektrone u kristalu ima opšti oblik

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U^{\text{ion}}(\mathbf{r}_i) \right) + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j(i \neq j)} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (9.1)$$

gde

$$U^{\text{ion}}(\mathbf{r}_i) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\mathbf{R}_j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (9.2)$$

opisuje interakciju sa jonima. Ovde smo pretpostavili da su položaji jona fiksirani, dok su vibracije atoma na rešetki tema sledećeg poglavlja. Takođe smo izostavili spin-orbit interakciju koja je važna za pojedine jone sa velikim atomskim brojem. Talasna funkcija elektrona $\Psi \equiv \Psi(\mathbf{r}_1 s_1, \mathbf{r}_2 s_2, \dots, \mathbf{r}_N s_N)$ zavisi od N prostornih i N spinskih promenljivih pa moramo da pristupimo aproksimativnom rešavanju.

9.1.1 Hartrijeva aproksimacija

Posmatraćemo najpre pojednostavljen slučaj koji ne uzima u obzir spin elektrona i antisimetričnost talasne funkcije. U najjednostavnijoj (Hartrijevoj) aproksimaciji tretiramo elektron u srednjem polju preostalih elektrona, a mnogočestična talasna funkcija Ψ je data proizvodom jednočestičnih talasnih funkcija $\psi_i(\mathbf{r}_i)$,

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N). \quad (9.3)$$

Energija interakcije je određena sa

$$U_i^{\text{el}}(\mathbf{r}) = -\frac{e}{4\pi\epsilon_0} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j(j \neq i)} \int d\mathbf{r}' \frac{|\psi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (9.4)$$

pa Šredingerova jednačina za jednočestična stanja dobija sledeći oblik

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U^{\text{ion}}(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j(j \neq i)} \int d\mathbf{r}' \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} |\psi_j(\mathbf{r}')|^2 \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (9.5)$$

Ovo su Hartrijeve jednačine čijim rešavanjem dobijamo jednočestične talasne funkcije $\psi_i(\mathbf{r})$. Za veliki broj čestica i delokalizovane elektrone možemo da izostavimo uslov $j \neq i$. Hartrijeve jednačine obično rešavamo iterativnom numeričkom procedurom: pretpostavimo početne talasne funkcije $\psi_i(\mathbf{r})$, formiramo Hartrijev potencijal U^{el} i rešimo jednačine, pa prethodna dva koraka ponavljamo dok rešenje ne iskonvergira. Nije teško pokazati da rešenje Hartrijevih jednačina odgovara funkciji koja minimizuje energiju sistema, ako smo se pritom ograničili na funkcije Ψ koje su proizvodi jednočestičnih talasnih funkcija.¹

¹Ukupna energija sistema $E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \Psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) H \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ je jednaka

$$\begin{aligned} E &= \sum_{i=1}^N \langle \Psi | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i^{\text{ion}} | \Psi \rangle + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j(j \neq i)} \langle \Psi | \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} | \Psi \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | H_i^0 | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j(j \neq i)} \langle \psi_i \psi_j | \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} | \psi_i \psi_j \rangle, \end{aligned}$$

gde je $\langle \psi_i | H_i^0 | \psi_i \rangle = \int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U^{\text{ion}}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r})$ i $\langle \psi_i \psi_j | \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} | \psi_i \psi_j \rangle = \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j^*(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_i(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}')$. Talasna funkcija Ψ minimizuje energiju ako je odgovarajuća varijacija energije jednaka nuli

$$\delta \left(\langle \Psi | H | \Psi \rangle - \sum_j \epsilon_j (\langle \psi_j | \psi_j \rangle - 1) \right) = 0.$$

Ovde parametri ϵ_j odgovaraju Lagranževim mnoziocima koji obezbeđuju uslov ortonormiranosti jednočestičnih talasnih funkcija ψ_j . Ako variramo talasne funkcije $\psi_k \rightarrow \psi_k + \delta\psi_k$, dobija se $\delta(\sum_{i=1}^N \langle \psi_i | H_i^0 | \psi_i \rangle) = \delta\langle \psi_k | H_k^0 | \psi_k \rangle = \langle \psi_k + \delta\psi_k | H_k^0 | \psi_k + \delta\psi_k \rangle - \langle \psi_k | H_k^0 | \psi_k \rangle \approx \langle \delta\psi_k | H_k^0 | \psi_k \rangle + \langle \psi_k | H_k^0 | \delta\psi_k \rangle = 2\text{Re}\langle \delta\psi_k | H_k^0 | \psi_k \rangle$. Slično je $\delta(\sum_j \langle \psi_j | \psi_j \rangle) \approx 2\text{Re}\langle \delta\psi_k | \psi_k \rangle$ i $\delta(\sum_{i,j(j \neq i)} \langle \psi_i \psi_j | \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} | \psi_i \psi_j \rangle) \approx 4\text{Re} \sum_{j(j \neq k)} \langle \delta\psi_k \psi_j | \frac{1}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j|} | \psi_k \psi_j \rangle$, pa je varijacija energije jednaka nuli ako je $\text{Re}[\langle \delta\psi_k | (H_k^0 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j(j \neq k)} \langle \psi_j | \frac{1}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j|} | \psi_j \rangle - \epsilon_j) | \psi_k \rangle] = 0$. Ova jednačina mora da bude ispunjena za svako $\delta\psi_k$ pa je izraz u zagradi jednak nuli, što upravo odgovara Hartrijevim jednačinama. Lagranžev množilac ϵ_j odgovara jednočestičnim energijama.

9.1.2 Hartri-Fokova aproksimacija

Glavni nedostatak Hartrijsve aproksimacije je što nismo uzeli u obzir antisimetričnost talasne funkcije $\Psi(\mathbf{r}_1s_1, \dots, \mathbf{r}_is_i, \dots, \mathbf{r}_js_j, \dots, \mathbf{r}_Ns_N) = -\Psi(\mathbf{r}_1s_1, \dots, \mathbf{r}_js_j, \dots, \mathbf{r}_is_i, \dots, \mathbf{r}_Ns_N)$. Najjednostavnija funkcija koja zadovoljava Pulijev princip je Slejterova determinanta,

$$\Psi(\mathbf{r}_1s_1, \mathbf{r}_2s_2, \dots, \mathbf{r}_Ns_N) = \frac{1}{N!} \sum_P (-1)^P \psi_{i_1}(\mathbf{r}_1s_1) \psi_{i_2}(\mathbf{r}_2s_2) \dots \psi_{i_N}(\mathbf{r}_Ns_N), \quad (9.6)$$

gde je $(-1)^P = \pm 1$ određeno parnošću permutacije P . U Hartri-Fokovoj aproksimaciji tražimo Slejterovu determinantu koja minimizuje ukupnu energiju sistema

$$\langle H \rangle_\Psi = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}.$$

Izraz za energiju u Hartri-Fokovoj aproksimaciji ima sledeći oblik

$$\begin{aligned} E &= \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \sum_i \int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U^{\text{ion}}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) \\ &+ \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 |\psi_j(\mathbf{r}')|^2 \\ &- \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \delta_{s_i, s_j} \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}') \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (9.7)$$

Poslednji sabirak, koji je posledica antisimetričnosti talasne funkcije, se naziva izmenski član. Primećujemo da ovaj član daje doprinos energiji sistema samo za paralelne spinove. Takođe, sumu nismo morali da ograničimo na $i \neq j$, pošto se sabirci za $i = j$ u drugom i trećem članu potiru. Izraz za energiju je mnogo lakše izvesti u formalizmu druge kvantizacije koji automatski vodi računa o antiperiodičnosti talasne funkcije.²

Hartri-Fokove jednačine se dobijaju varijacijom izraza (9.7) za energiju, slično kao u Hartrijsvoj aproksimaciji.³ Dobija se

$$\begin{aligned} &\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U^{\text{ion}}(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \int d\mathbf{r}' \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} |\psi_j(\mathbf{r}')|^2 \right] \psi_i(\mathbf{r}) \\ &- \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \int d\mathbf{r}' \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \delta_{s_i, s_j} \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}') = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (9.8)$$

Primećujemo da je izmenski član, $\int d\mathbf{r}' U_{\text{ex}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}')$, određen nelokalnim izmenskim potencijalom $U_{\text{ex}} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \delta_{s_i, s_j} \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r})$.

²Izvešćemo ovde izraz za energiju koristeći zapis druge kvantizacije. U opštem slučaju je

$$H = \sum_i H_1(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} H_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \sum_{\alpha, \alpha'} \langle \alpha | H_1 | \alpha' \rangle c_\alpha^\dagger c_{\alpha'} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \alpha', \beta, \beta'} \langle \alpha \beta | H_2 | \alpha' \beta' \rangle c_\alpha^\dagger c_\beta^\dagger c_{\beta'} c_{\alpha'},$$

gde H_1 i H_2 označavaju jednočestični i dvočestični član u Hamiltonijanu, a $\langle \alpha \beta | H_2 | \alpha' \beta' \rangle = \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \psi_\alpha^*(\mathbf{r}) \psi_\beta^*(\mathbf{r}') H_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi_{\alpha'}(\mathbf{r}) \psi_{\beta'}(\mathbf{r}')$. Slejterova determinanta ima jednostavan zapis $|\Psi\rangle = c_1^\dagger \dots c_N^\dagger |0\rangle$, gde $|0\rangle$ označava prazno stanje. Srednja vrednost prvog člana je jednaka $\langle \Psi | \sum_i H_1(\mathbf{r}_i) | \Psi \rangle = \langle \Psi | \sum_{\alpha, \alpha'} \langle \alpha | H_1 | \alpha' \rangle c_\alpha^\dagger c_{\alpha'} | \Psi \rangle = \sum_{\alpha, \alpha'} \langle \alpha | H_1 | \alpha' \rangle \langle \Psi | c_\alpha^\dagger c_{\alpha'} | \Psi \rangle = \sum_{\alpha, \alpha'} \langle \alpha | H_1 | \alpha' \rangle \delta_{\alpha\alpha'}$, a drugog člana $\langle \Psi | \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} H_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) | \Psi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \alpha', \beta, \beta'} \langle \alpha \beta | H_2 | \alpha' \beta' \rangle \langle \Psi | c_\alpha^\dagger c_\beta^\dagger c_{\beta'} c_{\alpha'} | \Psi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} [\langle \alpha \beta | H_2 | \alpha \beta \rangle - \langle \alpha \beta | H_2 | \beta \alpha \rangle]$. Iskoristili smo da se zbog antikomutacionih relacija nenulti članovi dobijaju samo za $\alpha = \alpha', \beta = \beta'$, odnosno $\alpha = \beta', \beta = \alpha'$. Kada pređemo na koordinatni zapis, dobijamo izraz (9.7).

³Mnogo je lakše ako sa variranje izraza za energiju takođe uradi u zapisu druge kvantizacije.

Fizički smisao jednočestičnih energija ε_i nam objašnjava Kupmansova (*Koopmans*) teorema: uz pretpostavku da dodavanje ili uklanjanje jednog elektrona ne remeti ostala Hartri-Fokova stanja, lako se pokazuje da energija ε_i odgovara energiji koja je potrebna da se doda jedan elektron u stanje i . Energija $-\varepsilon_i$ je potrebna za uklanjanje elektrona iz stanja i .

Hartri-Fokove jednačine se u opštem slučaju rešavaju numerički, iterativnom procedurom. Pretpostave se početne jednočestične talasne funkcije, formira se direktan (Hartri) i izmrenski potencijal, reše Hartri-Fokove jednačine, pa se potom ponovljaju poslednja dva koraka dok se ne dođe do samousaglašenog rešenja.

9.1.3 Hartri-Fokova teorija elektronskog gasa

Rešenje Hartri-Fokovih jednačina se veoma jednostavno nalazi ako pretpostavimo da je jedini doprinos jona u tome da daju uniformno pozitivno naelektrisanje, koje kompenzuje negativno naelektrisanje valentnih elektrona što čini sistem neutralnim. Ovaj model se naziva žele model (*jellium model*).

Pošto je sistem translaciono invarijantan pretpostavićemo da su jednočestične talasne funkcije ravni talasi

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} \times \chi_{s_i},$$

gde je χ_{s_i} spinski deo talasne funkcije. Takođe, pretpostavićemo da su popunjena stanja za $|\mathbf{k}_i| < k_F$. Hartrijev član,

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\mathbf{r}' \frac{\sum_j |\psi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = -\frac{e}{4\pi\epsilon_0} \int d\mathbf{r}' \frac{-\frac{eN}{V}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = -\frac{e}{4\pi\epsilon_0} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho_-}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|},$$

poništava doprinos uniformnog pozitivnog naelektrisanja. Izmrenski član je jednak

$$\begin{aligned} & -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k_j < k_F} \int d\mathbf{r}' \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \frac{1}{V^{\frac{3}{2}}} e^{-i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}'} e^{i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}'} \\ &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{V^{\frac{3}{2}}} \sum_{k_j < k_F} \int d\mathbf{r}' \frac{1}{r'} e^{-i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}'} e^{i\mathbf{k}_i \cdot (\mathbf{r}' + \mathbf{r})} \\ &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{V} \sum_{k_j < k_F} \int d\mathbf{r}' \frac{1}{r'} e^{i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_j) \cdot \mathbf{r}'} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} \\ &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{V} \sum_{k_j < k_F} \frac{4\pi}{|\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_j|^2} \psi_i(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

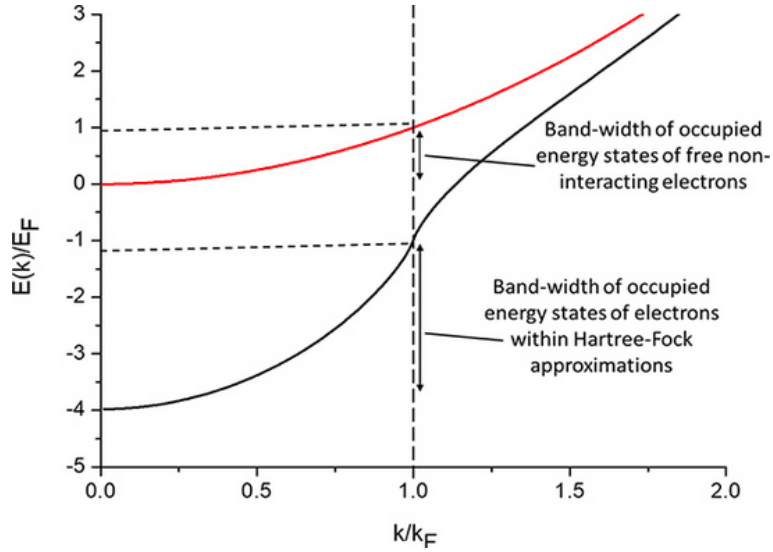
U drugom redu smo zamenili $\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r}' + \mathbf{r}$, a u poslednjem redu smo iskoristili izraz za Furijeov transform Kulonovog potencijala, $\int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} / r = 4\pi/k^2$.

Dakle, Hartri-Fokova jednačina (9.8) dobija sledeći oblik

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{(2\pi)^3 \epsilon_0} \int_{k_j < k_F} d\mathbf{k}_j \frac{1}{|\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_j|^2} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (9.9)$$

Ovim smo potvrdili da su ravni talasi zaista rešenja Hartri-Fokove jednačine i našli smo vrednosti za jednočestične energije

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{e^2}{(2\pi)^3 \epsilon_0} \int_{k' < k_F} d\mathbf{k}' \frac{1}{|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2}. \quad (9.10)$$



Slika 9.1: Jednočestična energija sa i bez izmenskog člana.

Ovaj integral može da se izračuna analitički i dobija se

$$\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{e^2 k_F}{4\pi^2 \epsilon_0} \left[1 + \frac{k_F^2 - k^2}{2kk_F} \ln \left| \frac{k + k_F}{k - k_F} \right| \right]. \quad (9.11)$$

Disperzione relacije sa i bez izmenskog člana su prikazane na slici 9.1. Izmenska interakcija snižava energiju i povećava širinu zone. Disperzija $\varepsilon(\mathbf{k})$ ima logaritamski singularitet na Fermijevom nivou, gde brzina elektrona $\mathbf{v}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}}$ divergira, a gustina stanja ide u nulu. I širenje zone i divergencija brzine su nefizički rezultati koji su nastali usled uračunavanja dugodometne Kulonove interakcije, odnosno usled divergencije u Furijeovom transformu $U(k) \sim 1/k^2$. U metalima je efektivna Kulonova interakcija zapravo kratkodometna, $U(r) \propto \frac{1}{r} e^{-r/l}$, što je posledica ekraniranja naelektrisanja.

Odredićemo jos ukupnu energiju elektrona. Polazeći od izraza (9.7), možemo da dobijemo da je ukupna energija jednaka $E = 2 \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_k^0 - \sum_{\mathbf{k}} (\varepsilon_k - \varepsilon_k^0)$. Ovu sumu, odnosno integral, možemo analitički da izračunamo. Dobija se da je ukupna energija jednaka

$$E = N \left[\frac{3}{5} \varepsilon_F - \frac{3}{16} \frac{e^2 k_F}{\pi^2 \varepsilon_0} \right], \quad (9.12)$$

odnosno

$$E = \left[\frac{2.21}{\left(\frac{r_s}{a_0}\right)^2} - \frac{0.916}{\frac{r_s}{a_0}} \right] \text{Ry}. \quad (9.13)$$

1Ry = 13.6 eV, a parametar $r_s = (3/(4\pi n))^{1/3}$ smo definisali u poglavlju 2.1. Energija ima minimum za $r_s/a_0 = 4.83$, odnosno za $r_s \approx 2.5 \text{ \AA}$, što se prilično dobro slaže sa r_s brojem u alkalnim metalima, imajući u vidu jednostavnost aproksimacije. Za litijum $r_s = 3.22 a_0$, za natrijum $3.96 a_0$, a za kalijum $4.86 a_0$.

9.2 Ekraniranje naelektrisanja

U metalima efektivna Kulonova interakcija postaje kratkodometna usled ekraniranja. U okolini pozitivnog (test) naelektrisanja q dolazi do preraspodele gustine elektrona i formiranja negativnog elektronskog oblaka, što dovodi do brzog opadanja Kulonovog potencijala sa rastojanjem. Najjednostavniji način da opišemo ekraniranje je semiklasična Tomas-Fermijeva (*Thomas-Fermi*) aproksimacija. Pre nego što izvedemo izraz za ekranirani Kulonov potencijal, navešćemo nekoliko formalnih relacija i definicija.

9.2.1 Susceptibilnost i dielektrična konstanta

Posmatramo uticaj spoljašnjeg naelektrisanja gustine $\rho^{\text{ext}}(\mathbf{r})$ na elektrone u metalu. Poasonova (*Poisson*) jednačina glasi

$$-\nabla^2 \phi^{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\epsilon_0} \rho^{\text{ext}}(\mathbf{r}),$$

gde je $\phi^{\text{ext}}(\mathbf{r})$ potencijal od eksternog naelektrisanja. Kulonova interakcija dovodi do preraspodele, odnosno indukovanja naelektrisanja $\rho^{\text{ind}}(\mathbf{r})$. Poasonova jednačina za ukupno naelektrisanje $\rho(\mathbf{r}) = \rho^{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \rho^{\text{ind}}(\mathbf{r})$ glasi

$$-\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\epsilon_0} \rho(\mathbf{r}).$$

U teoriji linearnog odziva, koja važi za mali spoljašnji potencijal, definišemo dielektričnu konstantu ϵ relacijom⁴

$$\phi^{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \epsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi(\mathbf{r}').$$

Dielektrična konstanta za uniforman sistem zavisi samo od razlike $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$ i tada su Furijeove komponente povezane relacijom

$$\phi(\mathbf{q}) = \frac{1}{\epsilon(\mathbf{q})} \phi^{\text{ext}}(\mathbf{q}).$$

Kao i ranije, Furijeov transform je definisan sa $\epsilon(\mathbf{q}) = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \epsilon(\mathbf{r})$, i $\epsilon(\mathbf{r}) = \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \epsilon(\mathbf{q})$.

Susceptibilnost χ_0 (*charge susceptibility*), odnosno funkcija linearnog odziva, je definisana sa

$$\rho^{\text{ind}}(\mathbf{q}) = \chi_0(\mathbf{q}) \phi(\mathbf{q}).$$

Pošto je $\rho^{\text{ind}}(\mathbf{q}) = \rho(\mathbf{q}) - \rho^{\text{ext}}(\mathbf{q})$ i kada iskoristimo Poasonove jednačine $q^2 \phi^{\text{ext}}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\epsilon_0} \rho^{\text{ext}}(\mathbf{q})$ i $q^2 \phi(\mathbf{q}) = \frac{1}{\epsilon_0} \rho(\mathbf{q})$, dobijamo da je

$$\phi(\mathbf{q}) = \frac{\phi^{\text{ext}}(\mathbf{q})}{1 - \frac{1}{\epsilon_0 q^2} \chi_0(\mathbf{q})}, \quad (9.14)$$

odnosno

$$\epsilon(\mathbf{q}) = 1 - \frac{1}{\epsilon_0 q^2} \chi_0(\mathbf{q}). \quad (9.15)$$

Ova relacija povezuje dielektričnu konstantu i susceptibilnost. Svi navedeni izrazi su opšti uz pretpostavku da je indukovano naelektrisanje linearno proporcionalno spoljašnjem polju.

⁴Analogno definiciji $\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \epsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \mathbf{E}(\mathbf{r}')$.

9.2.2 Tomas-Fermijeva aproksimacija

Izračunaćemo sada susceptibilnost i dielektričnu konstantu u statičkoj semiklasičnoj aproksimaciji. Pretpostavićemo da se $\phi(\mathbf{r})$ sporo menja na rastojanju $2\pi/k_F \sim a$, odnosno da $\phi(\mathbf{r})$ ima Furijeove komponente samo za $|\mathbf{q}| \ll k_F$, pa je elektronski gas lokalno posmatrano približno uniforman. $\phi(\mathbf{r})$ pomera energijske nivoe za $-e\phi(\mathbf{r})$, odnosno pomera lokalni hemijski potencijal za $e\phi(\mathbf{r})$. Indukovano naelektrisanje je

$$\rho^{\text{ind}}(\mathbf{r}) = -e\delta n(\mathbf{r}) = -e[n(\mu + e\phi(\mathbf{r})) - n(\mu)] = -e^2 \frac{\partial n}{\partial \mu} \phi(\mathbf{r}) = -e^2 g(\varepsilon_F) \phi(\mathbf{r}).$$

Iskoristili smo da je na niskoj temperaturi $\delta n = g(\varepsilon_F)\delta\mu$, odnosno $\partial n/\partial \mu = g(\varepsilon_F)$. Dakle, susceptibilnost je $\chi_0 = -e^2 g(\varepsilon_F)$, pa je dielektrična konstanta jednaka

$$\epsilon(\mathbf{q}) = 1 - \frac{1}{\epsilon_0 q^2} \chi_0(\mathbf{q}) = 1 + \frac{e^2 g(\varepsilon_F)}{\epsilon_0 q^2} = 1 + \frac{k_{TF}^2}{q^2}. \quad (9.16)$$

$k_{TF} = \left(\frac{e^2}{\epsilon_0} g(\varepsilon_F)\right)^{\frac{1}{2}}$ se naziva Tomas-Fermijev talasni vektor. Za slobodan elektronski gas $g(\varepsilon_F) = \frac{mk_F}{\pi^2 \hbar^2}$. Kada iskoristimo da je $k_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}$, $r_s = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{\frac{1}{3}}$ i $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2}$, dobija se da je $k_{TF} = 0.815 (r_s/a_0)^{1/2} k_F \sim k_F$, gde smo uzeli u obzir da je za metale $r_s/a_0 \sim 2 - 6$.

Tačkasto naelektrisanje stvara potencijal $\phi^{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r}$. Furijeov transform ovog potencijala je $\phi^{\text{ext}}(\mathbf{q}) = \frac{Q}{\epsilon_0 q^2}$, pa je ukupan (ekranirani) potencijal, $\phi(\mathbf{q}) = \phi^{\text{ext}}(\mathbf{q})/\epsilon(\mathbf{q})$, jednak

$$\phi(\mathbf{q}) = \frac{Q}{\epsilon_0 (q^2 + k_{TF}^2)}. \quad (9.17)$$

Kada izvršimo Furijeovu transformaciju, dobijamo Jukavin (*Yukawa*) potencijal

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q}{r} e^{-k_{TF} r}. \quad (9.18)$$

Dakle, ekranirani potencijal u metalima je kratkodometan, eksponencijalno opada sa rastojanjem, a dužina ekraniranja je jednaka $1/k_{TF} \sim 1/k_F \sim a \sim 1 \text{ \AA}$.

9.2.3 Frekventno zavisna susceptibilnost i Lindhardova funkcija

Da bi odredili odgovor elektronskog gasa na vremenski promenljivo i nehomogeno električno polje, moramo da primenimo teoriju vremenski zavisne perturbacije. Nalazimo da je indukovano naelektrisanje, $\rho^{\text{ind}}(\mathbf{q}, \omega) = \chi_0(\mathbf{q}, \omega)\phi(\mathbf{q}, \omega)$, u ukupnom električnom polju $\phi(\mathbf{r}, t) = \phi(\mathbf{q}, \omega)e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} - i\omega t}$, određeno Lindhardovom (*Lindhard*) funkcijom linearnog odziva

$$\chi_0(\mathbf{q}, \omega) = -e^2 \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \frac{n_{\mathbf{k}} - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \hbar\omega - i\eta} \quad (9.19)$$

(videti recimo Broun Ch. 24, Sigrist Ch. 3.2). $\eta \rightarrow 0^+$ odgovara postepenom uključivanju perturbacije u $t \rightarrow -\infty$ i obezbeđuje konvergenciju pojedinih integrala. Pored χ_0 definišemo i funkciju linearnog odziva (dinamičku susceptibilnost) χ koja povezuje indukovano naelektrisanje sa spoljašnjim električnim poljem, $\rho^{\text{ind}}(\mathbf{q}, \omega) = \chi(\mathbf{q}, \omega)\phi^{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega)$. Dobija se da je

$$\chi(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\chi_0(\mathbf{q}, \omega)}{\epsilon(\mathbf{q}, \omega)} = \frac{\chi_0(\mathbf{q}, \omega)}{1 - \frac{1}{\epsilon_0 q^2} \chi_0(\mathbf{q}, \omega)}. \quad (9.20)$$

Ovako definisana dinamička susceptibilnost uključuje efekat Kulonove interakcije na nivou samousaglašene Hartri (RPA) aproksimacije.

Nije teško pokazati sledeće posledice izraza Eq. (9.20) (Broun Ch. 24, Sigrist Ch. 3.2):

- Jednočestične (particle-hole) ekscitacije su određena sa $\hbar\omega_{\mathbf{q}} = \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}}$.
- Za $q \ll k_F$ i $\omega \gg v_F q$ postoje kolektivne (plazmene) oscilacije frekvence $\omega_{\mathbf{q}} = \omega_p \left(1 + \frac{3}{10} \frac{v_F^2}{\omega_p^2} q^2 + \dots \right)$.
- U limesu $\omega = 0$ i $q \ll k_F$ dobijamo Tomas-Fermijevo ekraniranje $\epsilon(\mathbf{q}, 0) \approx 1 + k_{TF}^2/q^2$.
- Za $k_F r \gg 1$ dobijamo dugodometne Fridelove (*Friedel*) oscilacije u gustini indukovnog naelektrisanja $\rho^{ind} \propto \frac{1}{r^3} \cos(2k_F r)$.

9.3 Landauove kvazičestice

Ekraniranje naelektrisanja je svakako jedan od razloga zašto zonska teorija odlično opisuje svojstva metala iako je Kulonova energija elektrona uporediva ili veća od Fermijeve energije. Dublji razlog nam pruža Landauova teorija interagujućih fermiona (*Landau Fermi liquid theory*).

Landau je 1956. godine razvio fenomenološku teoriju interagujućih fermiona sa ciljem da objasni svojstva ^3He na temperaturama $T \lesssim 1$ K. Fermijeva temperatura za ^3He je približno 5 K. Kako su eksperimenti pokazali (*Fairbank 1954*), toplotni kapacitet $C_v \propto T$ i spinska susceptibilnost χ koja je približno konstantna, imaju temperaturnu zavisnost upravo kako bi očekivali za neinteragujuće fermione, ali su prefaktori različiti u odnosu na neinteragujući slučaj.

Landau je pretpostavio da interagujuće fermione možemo da opišemo kao sistem neinteragujućih fermiona koji su "obučeni" (*dressed*) usled međusobne interakcije. Osnovno stanje odgovara obučenom Fermi moru, a niskoenergijske ekscitacije odgovaraju Landauovim kvazičesticama. Glavni uvid je u tome da se pri postepenom uključivanju interakcije struktura svojstvenih stanja ne menja tako da možemo da ih klasifikujemo sa istim kvantnim brojevima kao za neinteragujući sistem. Vreme života kvazičestica zavisi od faznog prostora koji imaju na raspolaganju za rasejanje, imajući u vidu da moraju da budu zadovoljeni zakoni održanja impulsa i energije. Nije teško pokazati da je inverzno vreme rasejanja kvazičestica na $T = 0$

$$\tau_{\mathbf{k}}^{-1} \propto (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_F)^2, \quad (9.21)$$

čime se objašnjava postojanje dugoživućih kvazičestica u blizini Fermijeve površi.⁵ Transportne i termodinamičke osobine su u okviru Landauove teorije određene sa nekoliko fenomenoloških parametara. Za detaljniji prikaz videti, recimo, Sigrist Ch. 5 ili S. Simon, *Lecture Notes for Quantum Matter*, Ch. 9.

9.4 Teorija funkcionala gustine

Teorija funkcionala gustine (DFT) predstavlja veoma efikasan numerički metod za određivanje zonske strukture, kao i proračun različitih fizičkih osobina kristalnih jedinjenja i molekula. Dostupne su razne implementacije DFT algoritma, a sa razvojem personalnih i superračunara numeričke DFT simulacije su stekle mnogobrojne primene u fizici i nauci o materijalima. Sve slike sa primerima zonske strukture prikazane u Poglavlju 6 su dobijene pomoću DFT proračuna.

⁵Na konačnoj temperaturi je $\tau_{\mathbf{k}}^{-1} \propto (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_F)^2 + \pi^2 T^2$ što dovodi do kvadratne zavisnosti otpornosti od temperature, $\rho \propto T^2$.

9.4.1 Hohenberg-Konove teoreme

Radi preglednosti, napisaćemo ponovo Hamiltonijan (9.1)

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) \right) + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (9.22)$$

koji opisuje elektrone u zadatom spoljašnjem potencijalu $U_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) \equiv U_{\text{ion}}(\mathbf{r}_i) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\mathbf{R}_j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|}$. Rešenje Šredingerove jednačine $H\Psi = E\Psi$ zahteva poznavanje funkcije $\Psi(\mathbf{r}_1 s_1, \dots, \mathbf{r}_N s_N)$ koja zavisi od N prostornih i spinskih promenljivih.

Formalno, možemo da primetimo da je ukupna energija elektrona funkcional talasne funkcije $E = \mathcal{F}[\Psi]$. Međutim, kao što su zapazili Hohenberg i Kon (*Hohenberg and Kohn*, 1964), energija osnovnog stanja može da se predstavi u obliku funkcionala koji zavisi samo od gustine elektrona

$$n(\mathbf{r}) = \langle \Psi | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle = \langle \Psi | \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \Psi \rangle = N \int d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N |\Psi(\mathbf{r} s_1, \mathbf{r}_2 s_2, \dots, \mathbf{r}_N s_N)|^2.$$

U poslednjoj jednakosti smo iskoristili antisimetričnost talasne funkcije Ψ .

Iskazi Hoenberga i Kona su sadržani u dve teoreme.⁶

Teorema 1: Za proizvoljan sistem interagujućih elektrona, spoljašnji potencijal $U_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ je jednoznačno određen gustom elektrona u osnovnom stanju $n(\mathbf{r})$, tj. ne postoje dva različita potencijala $U_{\text{ext}}^1(\mathbf{r})$ i $U_{\text{ext}}^2(\mathbf{r})$ koja daju isto $n(\mathbf{r})$. Pošto je Hamiltonijan jednoznačno određen sa $n(\mathbf{r})$, to znači da su jednoznačno određene i talasne funkcije osnovnog (a takođe i pobuđenog) stanja.

Teorema 2: Postoji univerzalan funkcional energije $E[n]$ takav da je za zadato $U_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ globalni minimum funkcionala $E[n]$ jednak egzaktnoj energiji osnovnog stanja, a gustina $n(\mathbf{r})$ koja minimizuje funkcional jednaka egzaktnoj gustini elektrona u osnovnom stanju. Dakle, poznavanje funkcionala $E[n]$ je dovoljno da bi odredili gustinu elektrona i energiju u osnovnom stanju.

Funkcional energije možemo da zapišemo kao

$$E[n] = T[n] + E_{\text{int}}[n] + \int d\mathbf{r} U_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \equiv F_{\text{HK}}[n] + \int d\mathbf{r} U_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}), \quad (9.23)$$

gde $F_{\text{HK}}[n] = T[n] + E_{\text{int}}[n] = \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{E}_{\text{int}} | \Psi[n] \rangle$ implicitno zavisi od $n(\mathbf{r})$. Ovaj funkcional je isti nezavisno od spoljašnjeg potencijala $U_{\text{ext}}(\mathbf{r})$. Egzaktan oblik funkcionala $F_{\text{HK}}[n]$ naravno ne znamo, tako da smo do sada samo preformulisali problem za određivanje energije osnovnog stanja.

⁶Dokaz navedenih teorema je zapravo veoma jednostavan. Pogledati recimo D. Broun, *Introduction to Solid State Physics*, Ch. 15, ili originalan rad P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964). Sveobuhvatan prikaz DFT metoda se može naći recimo u F. Giustino, *Materials Modelling using Density Functional Theory*.

9.4.2 Kon-Šamove jednačine

Kon i Šam (W. Kohn and L. J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Phys. Rev. 140, A1133 (1965)) su predložili jednostavan aproksimativan metod za proračun gustine elektrona u osnovnom stanju. Ideja je da se sistem interagujućih elektrona zameni odgovarajućim sistemom fiktivnih (*fictitious, auxiliary*) neinteragujućih čestica takvim da je gustina fiktivnih čestica u osnovnom stanju jednaka gustini interagujućih elektrona. Ovako postavljeni problem je moguće numerički rešiti pošto se svodi na samousaglašeno rešavanje jednočestične Šredingerove jednačine.

Funkcional energije je u Kon-Šamovom (KS) metodu je zapisan na sledeći način

$$E[n] = \sum_i \int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \psi_i(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} U_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + E_{\text{H}}[n] + E_{\text{xc}}[n], \quad (9.24)$$

gde je $n(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2$. Ideja je da kinetički član dobije jednostavan oblik

$$T_{\text{KS}}[n] = \sum_i \int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \psi_i(\mathbf{r}), \quad (9.25)$$

a da se glavni doprinos dugodometne Kulonove interakcije izdvoji kroz Hartrijev član E_{H} ,

$$E_{\text{H}}[n] = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (9.26)$$

Prva tri člana u jednačini (9.24) odgovaraju energiji u aproksimaciji nezavisnih elektrona. Funkcional kinetičke energije $T_{\text{KS}}[n]$ koji je implicitno određen gustinom fiktivnih čestica $n(\mathbf{r})$ razlikuje se od funkcionala kinetičke energije fizičkih elektrona $T[n]$. Funkcional E_{xc} uračunava izmensku (Fokovu) energiju, kao i korelacije koje nisu obuhvaćene Hartri-Fokovom aproksimacijom. Za izmensko-korelacioni član E_{xc} ne postoji egzaktan izraz, ali su razvijene veoma uspešne aproksimacije koje su dovele do širokih primena DFT metoda u fizici, hemiji i nauci o materijalima.

Kon-Šamove jednačine dobijamo iz uslova minimuma funkcionala. Zahtevamo da je varijacija $\delta(E[n] - \sum_i \varepsilon_i (\int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) - 1)) = 0$, gde Lagranžev množitelj ε_i obezbeđuje normiranost talasnih funkcija. Varijacijom po $\delta\psi_i^*(\mathbf{r})$ dobijamo jednačinu

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) + \left[U_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{\text{H}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{\text{xc}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (9.27)$$

gde smo iskoristili $\delta n(\mathbf{r}) / \delta \psi_i^*(\mathbf{r}) = \psi_i(\mathbf{r})$. Dobili smo dakle jednačinu Šredingerovog tipa

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U_{\text{KS}}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (9.28)$$

gde je efektivni (Kon-Šamov) potencijal $U_{\text{KS}}(\mathbf{r}) = U_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{\text{H}}[n]}{\delta n(\mathbf{r},\sigma)} + \frac{\delta E_{\text{xc}}[n]}{\delta n(\mathbf{r},\sigma)} = U_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + U_{\text{H}}(\mathbf{r}) + U_{\text{xc}}(\mathbf{r})$. Ovu jednačinu možemo uspešno numerički da rešavamo. Naravno, preduslov je da najpre odredimo aproksimativni oblik izmensko-korelacionog člana E_{xc} .

9.4.3 Lokalna aproksimacija izmensko-korelacionog funkcionala

Najjednostavnija i najznačajnija aproksimacija za izmensko-korelacioni funkcional E_{xc} je lokalna aproksimacija (*Local Density Approximation*, LDA) u kojoj pretpostavljamo oblik funkcionala

$$E_{\text{xc}}[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{xc}}(n(\mathbf{r})), \quad (9.29)$$

gde gustina izmensko-korelacione energije ε_{xc} zavisi samo od lokalne gustine $n(\mathbf{r})$. Pretpostavili smo da sistem nije spinski polarisan. Pošto je funkcional E_{xc} jedinstven, $\varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))$ možemo da numerički izračunamo u modelu uniformnog elektronskog gasa (žele modelu).

Hartrijev član je dat sa $E_H[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})\varepsilon_H(n(\mathbf{r}))$, gde je

$$\varepsilon_H(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|},$$

pa je Hartrijev potencijal jednak

$$U_H(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_H[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = 2\varepsilon_H(\mathbf{r}). \quad (9.30)$$

Energija osnovnog stanja u Hartri-Fokovoj aproksimaciji je jednaka $E_{HF} = N \left[\frac{3}{5}\varepsilon_F - \frac{3}{16} \frac{e^2 k_F}{\pi^2 \epsilon_0} \right]$ (videti Poglavlje 9.1). Zbog toga je u LDA aproksimaciji izmenska energija jednaka

$$E_x = -N \frac{3}{16} \frac{e^2 k_F}{\pi^2 \epsilon_0} = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})\varepsilon_x(n(\mathbf{r})),$$

pa je

$$\varepsilon_x = -\frac{3}{16} \frac{e^2 k_F}{\pi^2 \epsilon_0} = -\frac{3}{16} \frac{e^2}{\pi^2 \epsilon_0} (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}.$$

Izmenski potencijal je jednak

$$U_x = \frac{\delta E_x[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{4}{3}\varepsilon_x = -\frac{1}{4} \frac{e^2}{\pi^2 \epsilon_0} (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}. \quad (9.31)$$

Za korelicioni potencijal,

$$U_c = \frac{\delta E_c[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \varepsilon_c[n(\mathbf{r})] + n(\mathbf{r}) \frac{\delta \varepsilon_c[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}, \quad (9.32)$$

gde je $E_c[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})\varepsilon_c(n(\mathbf{r}))$, uzimamo numerički rezultat dobijen iz Monte Karlo simulacija za uniformni elektronski gas.

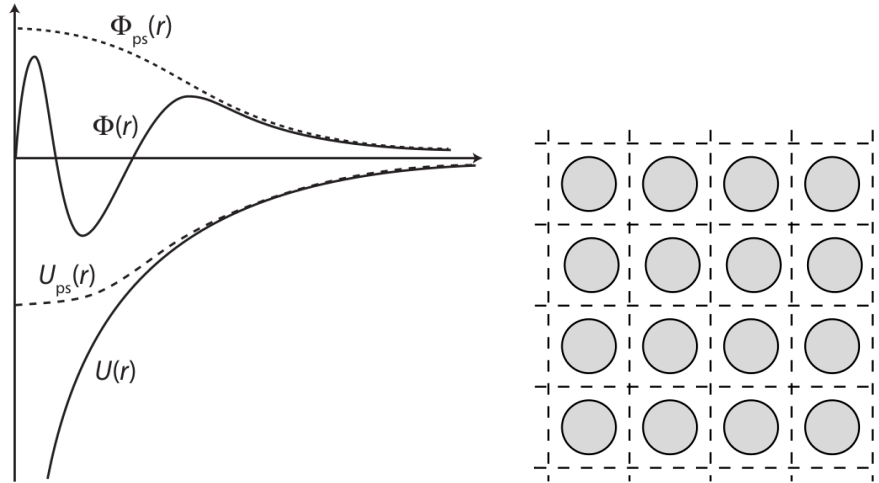
9.4.4 DFT algoritam

Kon-Šamove jednačine u praksi rešavamo iterativno. DFT petlja se sastoji iz sledećih koraka:

- (i) Izaberemo početnu gustinu naelektrisnaja $n(\mathbf{r})$.
- (ii) Izračunamo KS potencijal $U_{KS}(\mathbf{r}) = U_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + U_H(\mathbf{r}) + U_{xc}(\mathbf{r})$.
- (iii) Rešimo KS jednačine $\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U_{KS}(\mathbf{r})\right)\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r})$.
- (iv) Izračunamo novu gustinu naelektrisanja $n(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2$ i proverimo konvergenciju rešenja. Ako je odstupanje u $n(\mathbf{r})$ veće od zadate tačnosti, vraćamo se na korak (ii).

Za konkretnu implementaciju algoritma neophodno je izabrati bazis u kome računamo talasne funkcije. Postoje dva načina kako da to efikasno učinimo.

(a) U metodu pseudopotencijala eksplicitno opisujemo samo valentne elektrone. Stvarni potencijal $U(\mathbf{r})$ dovodi, međutim, do oscilacija talasne funkcije u blizini jezgara koje ne možemo da opišemo sa manjim brojem ravnih talasa. Zbog toga uvodimo pseudopotencijal U_{ps} koji eliminiše oscilacije talasne funkcije u neposrednoj okolini jezgra za $R < R_c$, dok su za $R > R_c$ talasne funkcije iste kao za fizičke valentne elektrone.



Slika 9.2: (a) Skica fizičkog potencijala i pseudopotencijala, kao i odgovarajućih elektronskih talasnih funkcija. (b) U APW metodu prostor je podeljen na *muffin-tin* i *interstitial* region. Talasne funkcije moraju, naravno, da budu kontinualne na granici regiona.

(ii) Drugi način je da eksplicitno uračunavamo sve elektrone u Kon-Šam jednačinama. U tom slučaju imamo dva tipa bazisnih funkcija: funkcije slične atomskim orbitalama kojima opisujemo talasne funkcije u blizini jezgara i ravne talase kojima opisujemo intersticijalni region, Slika 9.2. Ovaj pristup se naziva metod dopunjenih ravnih talasa (*augmented plane wave method, APW*).

Ako bi znali egzaktni funkcional $E_{xc}[n]$, mogli bi da nađemo egzaktni rezultat za gustinu čestica u osnovnom stanju, energiju osnovnog stanja⁷, kao i statičku spinsku ili čestičnu susceptibilnost. Čak iako bi znali egzaktni $E_{xc}[n]$, rezultati za Fermijevu površ, energiju ekscitacija, gustinu stanja i širinu zonskog procepa za izolatore, ne bi bili egzaktni, ali u praksi se često veoma dobro slažu sa eksperimentom. Iako talasne funkcije $\psi_{i\sigma}(\mathbf{r})$ i jednočestične energije ε_i nemaju neposredan fizički smisao, zonska struktura $\varepsilon_{\mathbf{k}n}$ (špageti dijagrami) se često iznenađujuće dobro slaže sa eksperimentom, iako formalno opravdanje za to ne postoji. U praksi, za konstantu rešetke i energije ekscitacije dobijamo vrednosti sa tačnošću boljom od 4%, odnosno ~ 0.2 eV/atomu. DFT međutim ne opisuje dobro Motove izolatore, poput visokotemperaturnih superprovodnika.

⁷U LDA aproksimaciji $E = \sum_{i\sigma} \varepsilon_i + \int d\mathbf{r}n(\mathbf{r}) [U_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \varepsilon_{\text{H}}(\mathbf{r}) + \varepsilon_{\text{x}}(\mathbf{r}) + \varepsilon_{\text{c}}(\mathbf{r}) - U_{\text{KS}}(\mathbf{r})]$.

10. Vibracije rešetke

Vibracije atoma, koje do sada nismo uzimali u obzir, su ključne za objašnjenje mnogih osobina kristalnih jedinjenja poput specifične toplote, termalne ekspanzije, električnog otpora, termalne provodnosti, neelastičnog rasejanja svetlosti i konvencionalne superprovodnosti.

U ovom poglavlju ćemo da izvedemo formule za specifičnu toplotu u Ajnštajnovom i Debajevom modelu, izvešćemo disperzione relacije za energije vibracija u jednoj dimenziji i osvrnućemo se na dinamiku kristalne rešetke i fononski spektar u realnim trodimenzionim sistemima.

10.1 Specifična toplota kristala

Toplotni kapacitet kristala¹ je uspešno izmeren u eksperimentima tokom 19. veka. Na visokim temperaturama toplotni kapacitet C po atomu je približno jednak $3k_B$, odnosno po molu $3R$ (Tabela 10.1) što odgovara zakonu Dulong-Petija iz 1819. godine (*Dulong-Petit*). Mikroskopso objašnjenje ove zakonitosti dao je Bolcman 1896. godine. Bolcman je pretpostavio da atomi osciluju u harmonijskoj potencijalnoj jami i da je, po principu tek zasnovane statističke fizike, njihov toplotni kapacitet $3k_B$ po čestici.

	C/R
Al	2.91
Sb	3.03
Cu	2.94
Au	3.05
Ag	2.99
C	0.735

Tabela 10.1: Toplotni kapacitet pojedinih kristala na sobnoj temperaturi.

Objašnjenje temperaturne zavisnosti specifične toplote na niskim temperaturama zahtevalo je, međutim, nove značajne korake koji su vodili ka zasnivanju kvantne teorije.

¹Toplotni kapacitet definišemo kao izvod unutrašnje energije po temperaturi. Specifična toplota je toplotni kapacitet po jedinice mase, ali se izraz specifična toplota često koristi i za toplotni kapacitet po čestici, što treba da bude jasno iz konteksta. Za čvrsta tela je toplotni kapacitet pri konstantnom pritisku približno jednak toplotnom kapacitetu pri konstantnoj zapremini pošto je koeficijent termalnog širenja mali. U opštem slučaju je $C_p - C_V = VT\alpha^2/\beta_T$, gde je β_T izotermalna kompresibilnost, a α koeficijent termalnog širenja.

10.1.1 Ajnštajnov model

Vodeći se fizičkom intuicijom i idejama iz Plankove (*M. Planck*) teorije zračenja crnog tela, Ajnštajn je 1907. godine izveo izraz za toplotni kapacitet koji uključuje pretpostavku kvantovanja energije. Ajnštajn je, slično kao i Bolcman, pretpostavio da atomi osciluju u harmonijskom potencijalu usled međusobnih interakcija. Pored toga, Ajnštajn je pretpostavio da svi atomi osciluju istom frekvencom ω , ali da je energija oscilacija kvantovana.

U jednoj dimenziji energija kvantnog oscilatora može da uzima vrednosti

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right). \quad (10.1)$$

Iz particione sume,

$$Z = \sum_{n \geq 0} e^{-\beta\hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{1}{2 \sinh \frac{\beta\hbar\omega}{2}},$$

se dobija srednja energija oscilatora

$$\langle E \rangle = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{\hbar\omega}{2} \coth \frac{\beta\hbar\omega}{2} = \hbar\omega \left[n_B(\beta\hbar\omega) + \frac{1}{2} \right].$$

$n_B(x) = 1/(e^x - 1)$ je Boze-Ajnštajnova (*Bose-Einstein*) raspodela koja nam daje srednju ekscitaciju nivoa, odnosno srednji broj popunjenosti kvantnog stanja. Ekvivalentno, kažemo da je bozonska orbitala popunjena sa n_B bozona. Toplotni kapacitet je jednak

$$C = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = k_B(\beta\hbar\omega)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2}.$$

U 3 dimenzije je

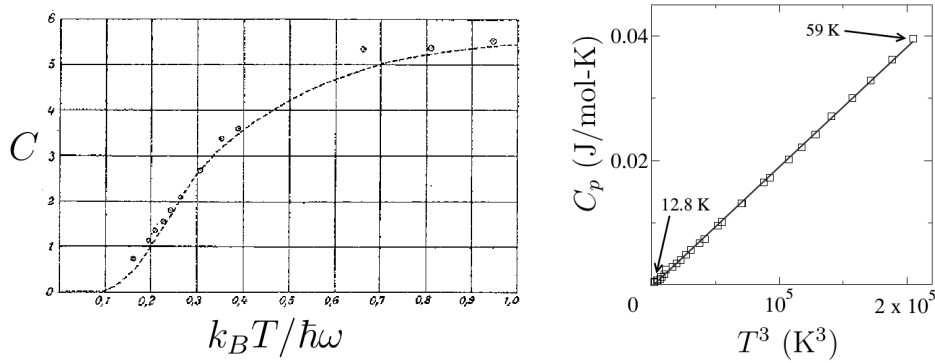
$$E = \hbar\omega \left[\left(n_x + \frac{1}{2}\right) + \left(n_y + \frac{1}{2}\right) + \left(n_z + \frac{1}{2}\right) \right].$$

Particiona suma je $Z = Z_{1d}^3$, a energija $\langle E \rangle = 3\langle E_{1d} \rangle$, pa je specifična toplota (toplotni kapacitet po čestici) jednaka

$$C = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = 3k_B(\beta\hbar\omega)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2}. \quad (10.2)$$

Na visokoj temperaturi, $k_B T \gg \hbar\omega$, nalazimo da je $e^{\beta\hbar\omega} \approx 1 + \beta\hbar\omega$, pa je toplotni kapacitet $C \approx 3k_B$. Na niskoj temperaturi, $k_B T \ll \hbar\omega$, toplotni kapacitet eksponencijalno opada sa temperaturom, $C \sim e^{-\beta\hbar\omega}$. Eksponencijalna zavisnost na niskim temperaturama je posledica postojanja konačne energije $\hbar\omega$ koja je neophodna za ekscitaciju harmonijskog oscilatora. U eksperimentima je međutim $C \propto T^3$, pa je vidljivo odstupanje na niskim temperaturama od Ajnštajnovog rezultata (Slika 10.1).

Frekvencija oscilovanja, odnosno Ajnštajnova temperatura $T_E = \hbar\omega/k_B$, je slobodan parametar koji bi dobili fitovanjem na eksperimentalne podatke. U Tabeli 10.1 upadljivo je da samo toplotni kapacitet dijamanta značajno odstupa od $3R$ na sobnoj temperaturi. Razlog je visoka frekvencija oscilovanja atoma ugljenika. Kovalentna veza između atoma u dijamantu je veoma jaka, a pošto je masa atoma ugljenika relativno mala, frekvencija oscilacija $\omega = \sqrt{\kappa/m}$ je visoka.



Slika 10.1: Toplotni kapacitet dijamanta (slika levo je iz originalnog Ajnštajnovog rada Ann. Phys. **22**, 180 (1907)). C je prikazano u jedinicama cal/Kmol u kojima je $3R \approx 5.96$. Parametar $T_E = \hbar\omega/k_B \approx 1320$ K. Na slici desno je prikazan toplotni kapacitet na niskoj temperaturi. Debajeva temperatura za dijamant je $T_D = 1850$ K.

10.1.2 Debajev model

Temperaturnu zavisnost toplotnog kapaciteta na niskim temperaturama je objasnio Debaj (*P. Debye*) 1912. godine. Ključni uvid Debaja je bio da atomi ne osciluju nezavisno, već postoje kolektivne oscilacije, tj. zvučni talasi. Zbog toga treba uzeti da je frekvencija oscilovanja proporcionalna talasnom vektoru

$$\omega(\mathbf{k}) = v|\mathbf{k}|, \quad (10.3)$$

gde je v brzina zvuka. Jednostavnosti radi, pretpostavićemo da je brzina zvuka izotropna i da ne zavisi od pravca polarizacije. Srednja energija vibracija je sada jednaka

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= 3 \sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \left[n_B(\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}}) + \frac{1}{2} \right] \\ &= 3 \frac{4\pi V}{(2\pi)^3} \int_0^\infty dk k^2 \hbar\omega_{\mathbf{k}} \left[n_B(\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}}) + \frac{1}{2} \right] \\ &= 3 \frac{4\pi V}{(2\pi)^3} \int_0^\infty d\omega \omega^2 \frac{1}{v^3} \hbar\omega \left[n_B(\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}}) + \frac{1}{2} \right]. \end{aligned}$$

Prefaktor 3 je zbog dve transverzalne i jedne longitudinalne polarizacije, a na prelasku na integraciju po frekvencama iskoristili smo periodične granične uslove, slično kao kada smo razmatrali elektronsku strukturu.

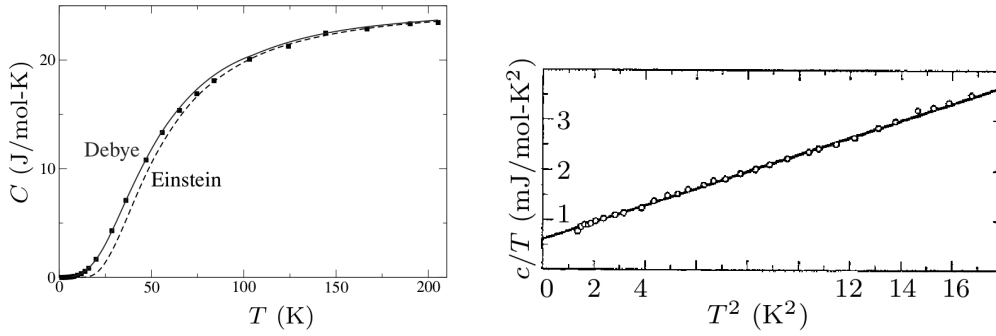
Po analogiji sa elektronskim spektrom, definišemo gustinu stanja $g(\omega)$, gde $g(\omega)d\omega$ odgovara broju moda oscilovanja u intervalu $(\omega, \omega + d\omega)$. Energija izražena preko gustine vibracionih stanja je jednaka

$$\langle E \rangle = \int_0^\infty d\omega g(\omega) \hbar\omega \left[n_B(\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}}) + \frac{1}{2} \right], \quad (10.4)$$

gde je

$$g(\omega) = V \frac{12\pi\omega^2}{(2\pi)^3 v^3} = N \frac{12\pi\omega^2}{(2\pi)^3 n v^3} = N \frac{9\omega^2}{\omega_D^3}. \quad (10.5)$$

$\omega_D = (6\pi^2 n v^3)^{1/3}$ je Debajeva frekvencija, a Debajevu temperaturu definišemo sa $T_D = \hbar\omega_D$.



Slika 10.2: (a) Toplotni kapacitet srebra (tačke) upoređen sa rezultatom dobijenim u Debajevom (puna linija) i Ajnštajnovom modelu (isprekidana linija). Debajeva temperatura je $T_D = 215$ K, a Ajnštajnova $T_E = 151$ K. Na visokoj temperaturi C se približava $3R = 24.945$ J/(molK). (b) Toplotni kapacitet srebra podeljen sa T ima na niskoj temperaturi oblik $C = \gamma T + \alpha T^3$, gde linearni član dolazi od elektronskog doprinosa. (preuzeto iz [1])

Srednja energija dobija sledeći oblik

$$\langle E \rangle = \frac{9N\hbar}{\omega_D^3} \int_0^\infty d\omega \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} + \text{const} = 9N \frac{\pi^4}{15} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar\omega_D)^3} + \text{const}.$$

gde smo iskoristili $\int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$, a konstantni član ne zavisi od temperature. Nalazimo da je toplotni kapacitet

$$C = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = N k_B \frac{12\pi^4}{5} \frac{(k_B T)^3}{(\hbar\omega_D)^3} \quad (10.6)$$

proporcionalan T^3 što se slaže sa eksperimentima. Primećujemo takođe da Debajeva teorija nema slobodne parametre zato što brzinu zvuka možemo da odredimo iz eksperimenta, za razliku od T_E koje bi dobili iz fitovanja rezultata za toplotni kapacitet. Dobijena je, međutim, stepena zavisnosti toplotnog kapaciteta i na visokim temperaturama, što je svakako pogrešno.

Debaj je dobio rezultat koji je ispravan i na visokim temperaturama nakon što je pretpostavio da broj vibracionih moda odgovara broju stepeni slobode. Opravdanje ove pretpostavke ćemo videti u sledećem odeljku. Možemo da uvedemo odsečak ω_c , odnosno najveću moguću frekvencu oscilovanja, iz jednakosti

$$3N = \int_0^{\omega_c} d\omega g(\omega) = 9N \int_0^{\omega_c} d\omega \frac{\omega^2}{\omega_D^3} = 3N \frac{\omega_c^3}{\omega_D^3}.$$

Nalazimo da ω_c jednako Debajevoj frekvenci ω_D . Najveći talasni vektor je $k = \omega/v = (6\pi^2 n)^{1/3} \sim 1/a$. Ukupna energija je sada jednaka

$$\langle E \rangle = \int_0^{\omega_D} d\omega g(\omega) \hbar\omega \left[n_B(\beta\hbar\omega) + \frac{1}{2} \right]. \quad (10.7)$$

Primećujemo da je odsečak u frekvenci uklonio i postojanje divergencije u konstantnom članu za energiju, koji je sada jednak $\frac{1}{2} \int_0^{\omega_D} d\omega g(\omega) = 3N/2$. Na visokim temperaturama, $T \gg \hbar\omega_D/k_B$, $n_B(\beta\hbar\omega) = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \rightarrow \frac{k_B T}{\hbar\omega}$, pa je $\langle E \rangle = k_B T \int_0^{\omega_D} d\omega g(\omega) = 3k_B T N$, u skladu sa zakonom Dulong-Petija.

10.2 Vibracije monoatomskeg lanca u jednoj dimenziji

U realnim materijalima disperziona relacija $\omega(\mathbf{k})$ je linearna samo za velike talasne dužine, odnosno male talasne vektore. Pre nego što se osvrnemo na dinamiku rešetke u realnim materijalima u tri dimenzije, razmotrićemo vibracije atoma u jednodimenzionom modelu.

Na Slici 10.3 je šematski prikazan potencijal u kome se nalaze atomi rešetke. Atomi, odnosno joni, osciluju oko ravnotežnih položaja x_{eq} u potencijalu

$$U(x) = U(x_{eq}) + \frac{\kappa}{2}(x - x_{eq})^2 + \frac{\kappa_3}{3!}(x - x_{eq})^3 + \dots \quad (10.8)$$

Na niskim temperaturama je dovoljno zadržati samo harmonijski član. Kubni član, koji je odgovoran za toplotno širenje kristala, dobija na značaju na višim temperaturama.

Posmatramo atome koji su u stanju ravnoteže na rastojanju a . Položaji ravnoteže su određeni koordinatama $x_n^{eq} = na$, a pomeraje iz ravnoteže označićemo sa $\delta x_n = x_n - x_n^{eq}$, gde n prebrojava atome u lancu. Ukupna energija oscilovanja je jednaka

$$U_{\text{tot}} = \sum_i U(x_i - x_{i+1}) = U_{eq} + \sum_i \frac{1}{2} \kappa (\delta x_i - \delta x_{i+1})^2. \quad (10.9)$$

Sila koja deluje na n -ti atom je

$$F_n = -\frac{\partial U_{\text{tot}}}{\partial x_n} = \kappa(\delta x_{n+1} - \delta x_n) + \kappa(\delta x_{n-1} - \delta x_n),$$

pa je jednačina kretanja data sa

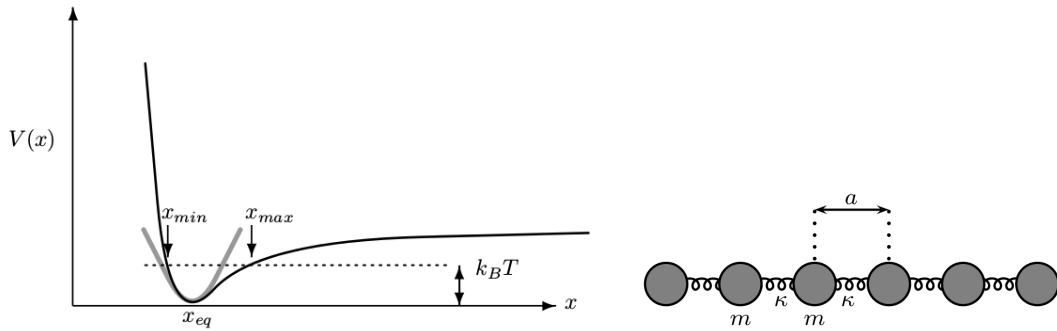
$$m \frac{d^2}{dt^2} \delta x_n = \kappa(\delta x_{n+1} + \delta x_{n-1} - 2\delta x_n). \quad (10.10)$$

Tražimo rešenje koje određuje normalnu modu, tj. kolektivnu oscilaciju sistema kada sve čestice osciluju istom frekvencijom. S obzirom da je sistem translatorno simetričan, rešenje tražimo u obliku

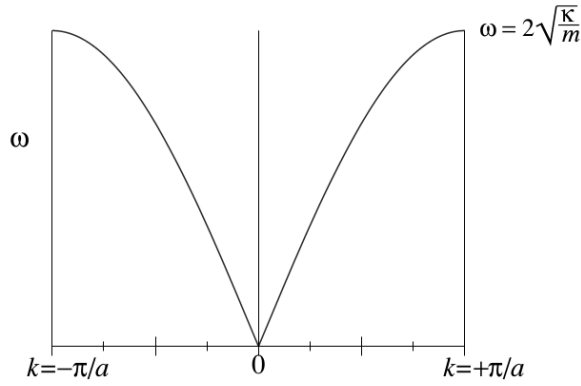
$$\delta x_n = Ae^{i\omega t - ikx_n^{eq}} = Ae^{i\omega t - ikna}, \quad (10.11)$$

gde se podrazumeva da nam treba realni deo ovog izraza. Zamenjujući ovaj ansatz u jednačinu kretanja, lako se dobija disperziona relacija

$$\omega = 2\sqrt{\frac{\kappa}{m}} \left| \sin \frac{ka}{2} \right|. \quad (10.12)$$



Slika 10.3: Šematski prikaz potencijala između susjednih atoma. Na temperaturi T atomi osciluju između pozicija x_{min} i x_{max} .



Slika 10.4: Disperziona relacija za monoatomski lanac u jednoj dimenziji.

Slično kao i za Blohove talase, dovoljno je uzeti vrednosti za k iz prve Brillouenove zone. Talasni vektor $k + \frac{2\pi}{a}$ odgovara istoj modi oscilovanja kao i vektor k pošto je $\delta x_n = Ae^{i\omega t - i(k+2\pi/a)na} = Ae^{i\omega t - ikna} e^{-i2\pi n} = Ae^{i\omega t - ikna}$. Iz periodičnih graničnih uslova nalazimo da je broj različitih normalnih moda jednak je broju stepeni slobode, odnosno broju čestica N .

Za $k \ll 1/a$ imamo da je $|\sin \frac{ka}{2}| \approx |\frac{ka}{2}|$, pa je $\omega \approx a\sqrt{\frac{\kappa}{m}}|k|$. Brzina zvuka, $v_s = d\omega/dk$, je jednaka $a\sqrt{\frac{\kappa}{m}}$. Brzinu zvuka možemo da dobijemo i iz termodinamičkih relacija. Ona je određena kompresibilnošću $\beta = -\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial P}$, odnosno modulom elastičnosti $B = 1/\beta$, kao $v_s = \sqrt{\frac{B}{\rho}} = \sqrt{\frac{1}{\rho\beta}}$, gde smo sa ρ označili gustinu mase. U jednoj dimenziji, koristeći $F = -\kappa\delta x$, dobijamo

$$\beta = -\frac{1}{L}\frac{\partial L}{\partial F} = -\frac{1}{Na}\frac{1}{\frac{1}{N}(-\kappa)} = \frac{1}{\kappa a},$$

pa je brzina zvuka jednaka

$$v_s = \sqrt{\frac{1}{\rho\beta}} = \sqrt{\frac{1}{\frac{m}{a}\frac{1}{\kappa a}}} = a\sqrt{\frac{\kappa}{m}}. \quad (10.13)$$

Normalne mode oscilovanja (10.11) predstavljaju rezultat klasične fizike. Kvantno rešenje vibracije rešetke se dobija analogno kvantovanju linarnog harmonijskog oscilatora, uz razliku da se sada kvantuju kolektivne oscilacije, tj. normalne mode.² Ako klasičan harmonijski sistem ima normalnu modu frekvence ω , odgovarajući kvantni sistem ima svojstvena stanja energije $E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$. Za zadati talasni vektor k svojstvena stanja imaju energije $\frac{1}{2}\hbar\omega_k, \frac{3}{2}\hbar\omega_k, \dots$ Kao u klasičnom slučaju, veća energija odgovara većoj amplitudi oscilovanja.

Diskretni kvant vibracije se naziva fonon. Kažemo da je energija mode talasnog vektora k ekscitvana do nivoa n , ili da je pobuđeno n fonona frekvence ω i talasnog vektora k . Kao i u slučaju fotona, fonon možemo da tretiramo kao česticu ili kao kvantizovani talas. Fononi su bozonske čestice. Popunjenost (srednja ekscitacija) mode je data Boze-Ajnštajnovom raspodelom

$$n_B(\beta\hbar\omega) = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}.$$

Srednja energija normalne mode oscilovanja je

$$\langle E_k \rangle = \hbar\omega_k \left[n_B(\beta\hbar\omega_k) + \frac{1}{2} \right],$$

²Videti recimo S. Simon, Exercises 9.1, 9.7.

pa dobijamo da je ukupna energija

$$\langle E \rangle = \sum_k \hbar\omega(k) \left[n_B(\beta\hbar\omega_k) + \frac{1}{2} \right] = \frac{Na}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk \hbar\omega_k \left[n_B(\beta\hbar\omega_k) + \frac{1}{2} \right].$$

Slično kao za elektronski sistem, možemo da definišemo fononsku gustine stanja $g(\omega)$ tako da je $g(\omega)d\omega$ jednako broju moda čija je frekvencija nalazi u intervalu $(\omega, \omega + d\omega)$. Energija jednodimenzionog lanca je jednaka

$$\langle E \rangle = \int d\omega g(\omega) \hbar\omega \left[n_B(\beta\hbar\omega) + \frac{1}{2} \right],$$

gde je $g(\omega) = 2 \frac{Na}{2\pi} \left| \frac{dk}{d\omega} \right|$. Primećujemo da je razlika u disperzionoj relaciji jedina razlika koja se pojavljuje u izrazu za energiju u odnosu na Ajnštajnov i Debajev model.

10.3 Vibracije dvoatomskog lanca u jednoj dimenziji

Ako jedinična ćelija sadrži više od jednog atoma, onda pored akustičkih normalnih moda postoje i tzv. optičke vibracione mode, za čije pobuđenje je potrebna konačna energija i u limesu $k \rightarrow 0$.

Posmatramo model koji je prikazan na Slici 10.5 koji se sastoji od atoma jednake mase, ali sadrži alternirajuće konstante elastičnosti, tako da jedinična ćelija sadrži dva neekvivalentna atoma koji se u ravnoteži nalaze na pozicijama x_n^{eq} i y_n^{eq} . Jednačine kretanja atoma su date sa

$$m \frac{d^2}{dt^2} \delta x_n = \kappa_2(\delta y_n - \delta x_n) + \kappa_1(\delta y_{n-1} - \delta x_n), \quad (10.14)$$

$$m \frac{d^2}{dt^2} \delta y_n = \kappa_1(\delta x_{n+1} - \delta y_n) + \kappa_2(\delta x_n - \delta y_n), \quad (10.15)$$

gde $\delta x_n(t)$ i $\delta y_n(t)$ označavaju odstupanja od ravnotežnih položaja atoma u n -toj jediničnoj ćeliji. Normalne mode oscilovanja tražimo u sledećem obliku

$$\delta x_n = A_x e^{i\omega t - ikna}, \quad (10.16)$$

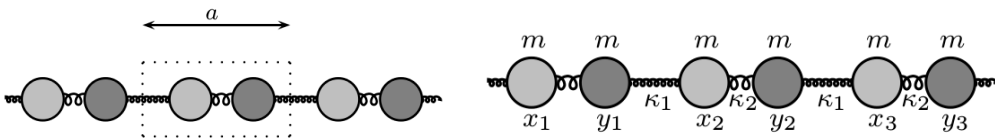
$$\delta y_n = A_y e^{i\omega t - ikna}. \quad (10.17)$$

Zamenom u jednačine kretanja, dobijamo matričnu jednačinu

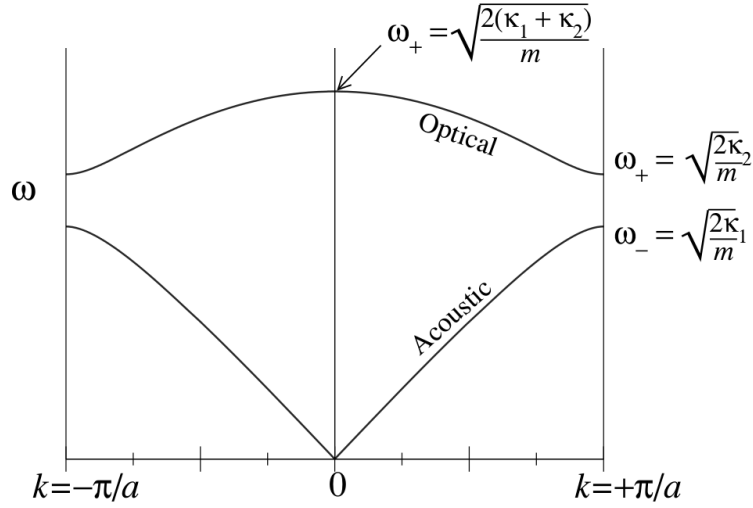
$$m\omega^2 \begin{pmatrix} A_x \\ A_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \kappa_1 + \kappa_2 & -\kappa_2 - \kappa_1 e^{ika} \\ -\kappa_2 - \kappa_1 e^{-ika} & \kappa_1 + \kappa_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_x \\ A_y \end{pmatrix}. \quad (10.18)$$

Rešenje ovog svojstvenog problema dobijamo iz uslova

$$\begin{vmatrix} (\kappa_1 + \kappa_2) - m\omega^2 & -\kappa_2 - \kappa_1 e^{ika} \\ -\kappa_2 - \kappa_1 e^{-ika} & (\kappa_1 + \kappa_2) - m\omega^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (10.19)$$



Slika 10.5: Dvoatomski lanac u jednoj dimenziji. Jedinična ćelija dužine a je označena isprekidanom linijom.



Slika 10.6: Diferziona relacija za model dvoatomskog lanca u jednoj dimenziji.

Dobija se $m\omega^2 = (\kappa_1 + \kappa_2) \pm |\kappa_1 + \kappa_2 e^{ika}|$, odnosno

$$\omega_{\pm} = \sqrt{\frac{\kappa_1 + \kappa_2}{m} \pm \frac{1}{m} \sqrt{\kappa_1^2 + \kappa_2^2 + 2\kappa_1\kappa_2 \cos(ka)}}. \quad (10.20)$$

Ova disperziona relacija je prikazana na Slici 10.6. Dobili smo dve disperzione grane - akustičku i optičku. Pošto imamo dva atoma u jediničnoj ćeliji, postoji ukupno $2N$ vibracionih moda.

U akustičkoj grani za $|k| \ll \pi/a$ dobijamo linearnu zavisnost frekvence od talasnog vektora,

$$\omega_- = \sqrt{\frac{\kappa_1\kappa_2}{2m(\kappa_1 + \kappa_2)}} a |k|, \quad (10.21)$$

što odgovara brzini zvuka $v_s = \frac{d\omega_-}{dk} = a \sqrt{\frac{\kappa_1\kappa_2}{2m(\kappa_1 + \kappa_2)}}$. Slično kao u prethodnom odeljku, do izraza za brzinu zvuka možemo da dođemo preko kompresibilnosti. Efektivna konstanta elastičnosti je jednaka $\kappa_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{\kappa_1\kappa_2}{\kappa_1 + \kappa_2}}$, pa je kompresibilnost $\beta = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} = -\frac{1}{L} \frac{\partial L}{\partial F} = -\frac{1}{Na} \frac{1}{\frac{1}{N}(-\kappa_{\text{eff}})} = \frac{1}{\kappa_{\text{eff}}a}$. Gustina mase je $\rho = \frac{2m}{a}$, pa je $v_s = \sqrt{\frac{1}{\rho\beta}} = a \sqrt{\frac{\kappa_{\text{eff}}}{2m}} = a \sqrt{\frac{\kappa_1\kappa_2}{2m(\kappa_1 + \kappa_2)}}$.

Pogledaćemo sada kako izgledaju normalne mode za mali talasni vektor k , odnosno za velike talasne dužine. U limesu $k \rightarrow 0$ jednačina (10.18) ima oblik

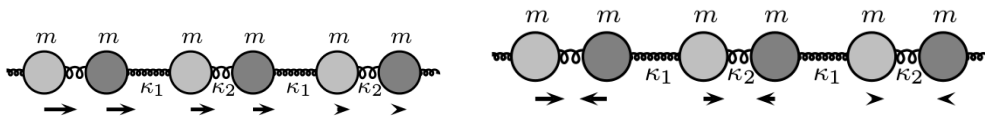
$$\omega^2 \begin{pmatrix} A_x \\ A_y \end{pmatrix} = \frac{\kappa_1 + \kappa_2}{m} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_x \\ A_y \end{pmatrix}.$$

Svojstveni vektor za $\omega = \omega_- \rightarrow 0$ je dat sa

$$\begin{pmatrix} A_x \\ A_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix},$$

pa susedni atomi osciluju u fazi (Slika 10.7). Dovoljna je i mala energija da bi pobudili ovakve zvučne talase. Sa druge strane, frekvencija oscilovanja u optičkoj grani za $k = 0$ jednaka je $\omega = \omega_+ = \sqrt{\frac{2(\kappa_1 + \kappa_2)}{m}}$, čemu odgovara svojstveni vektor

$$\begin{pmatrix} A_x \\ A_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix},$$



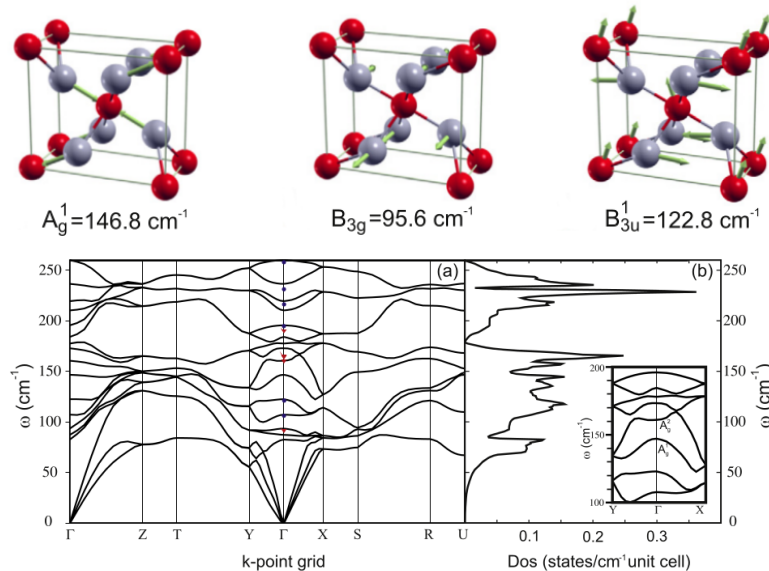
Slika 10.7: Dugotalasna akustička (slika levo) i optička (slika desno) normalna moda.

pa susedni atomi osciluju u suprotnoj fazi. Napomenimo još da je optička moda dobila naziv po tome što ova moda može da bude pobuđena putem apsorpcije fotona. Za razliku od toga, foton ne može da bude apsorbovan na akustičkoj vibracionoj modi jer zbog velike razlike u brzinama, $v_s \ll c$, ne mogu da budu istovremeno ispunjeni zakoni održanja impulsa i energije.

10.4 Dinamika rešetke u trodimenzionim materijalima

Najvažnija svojstva vibracija rešetke u realnim materijalima smo mogli da vidimo već na primerima u jednoj dimenziji. Ako jedinična ćelija u tri dimenzije sadrži N_a atoma, onda imamo ukupno $3N_a$ normalnih moda za zadato \mathbf{k} . Od toga su 3 mode akustičke, a $3N_a - 3$ optičke. Znajući tip jedinične ćelije, simetrijsku analizu normalnih moda možemo da uradimo uz pomoć tablica ili koristeći neki od programa koji su deo standardnih DFT programskih paketa.

Ovde ćemo samo da pokažemo jedan primer. Jedinična ćelija FeSb_2 poseduje $Pnmm$ (D_{2h}^{12}) prostornu grupu simetrije sa 6 atoma u jediničnoj ćeliji. Na Slici 10.8 su prikazane 3 od ukupno 18 vibracionih moda, kao i fononski spektar dobijen iz DFT proračuna. Fononske frekvence u Γ tački se odlično slažu sa eksperimentalnim rezultatima dobijenim pomoću Ramanove i infracrvene spektroskopije.



Slika 10.8: Primer tri vibracione mode za FeSb_2 (slika gore). Fononski spektar i fononska gustina stanja za FeSb_2 dobijeni iz DFT proračuna (slika dole). Crveni trouglići (plavi kružići) označavaju eksperimentalno određene energije Ramanovih (infracrveno aktivnih) moda u Γ tački. (N. Lazarević *et al.*, J. Phys. Cond. Matt. **24**, 255402 (2012))

10.5 Elektron-fonon interakcija

Na sobnoj temperaturi elektron-fonon interakcija je obično glavni uzrok električnog otpora metala i poluprovodnika. Rasejanje elektrona nastaje usled vibracija atoma, odnosno termalne distorzije rešetke čime se narušava translaciona simetrija. Kvantno-mehanički posmatrano, rasejanje elektrona možemo da opišemo preko apsorpcije i emisije fonona. Dominantni su jednofononski procesi u kojima se elektron talasnog vektora \mathbf{k} i energije $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ rasejava u stanje dato sa \mathbf{k}' i $\varepsilon_{\mathbf{k}'}$, pri čemu moraju da budu ispunjeni zakoni održanja impulsa i energije. Dakle,

$$\begin{aligned}\mathbf{k} &= \mathbf{k}' \pm \mathbf{q} + \mathbf{K}, \\ \varepsilon_{\mathbf{k}} &= \varepsilon_{\mathbf{k}'} \pm \hbar\omega_{\mathbf{q}},\end{aligned}\tag{10.22}$$

gde su $\hbar\omega_{\mathbf{q}}$ i $\hbar\mathbf{q}$ energija, odnosno impuls emitovanog ili apsorbovanog fonona. Nenulti vektor \mathbf{K} odgovara tzv. *Umklapp* rasejanju. Polazeći od zakona održanja, i uzimajući u obzir da je $\hbar\omega_{\mathbf{q}} \leq \hbar\omega_D \ll \varepsilon_F$, možemo da dobijemo vreme rasejanja, odnosno otpornost. Na temperaturama koje su veće od Debajevе temperature, broj fonona približno linearno raste sa temperaturom i dobija se da je $\rho(T) \propto T$. Za $k_B T \ll \hbar\omega_D$ nalazimo da je $\rho(T) \propto T^5$. Napominjemo da je Debajeva temperatura za metale uporediva ili manja od sobne temperature. Za detaljan prikaz videti Ashcroft&Mermin Ch. 26 ili Sigrist Ch. 6.4.

11. Magnetizam

Magnetna svojstva materijala su od velikog značaja za primene u energetici i elektronici. Magnetizam je takođe veoma značajna tema i u savremenoj fizici. To je kvantni efekat za čije objašnjenje je neophodno da se eksplicitno uzme u obzir Kulonova interakcija između elektrona. Opšta teorija faznih prelaza i kritičnih fenomena je u značajnoj meri proistekla iz proučavanja (anti)feromagnetizma. Magnetne interakcije su u fokusu fizike jako korelisanih elektrona, a pogotovu je intrigantna veza između magnetnih interakcija i superprovodnosti u kupratima i superprovodnicima na bazi gvožđa.

11.1 Poreklo magnetnih momenata i Hundova pravila

U klasičnoj fizici magnetni moment strujne konture je jednak $\boldsymbol{\mu} = I\mathbf{S}$, gde je S površina strujne konture. Međutim, po klasičnoj statističkoj fizici magnetizacija sistema u ravnotežnom stanju je jednaka nuli, kao posledica toga što energija sistema ne zavisi od magnetnog polja. Ovo je iskaz Bor-van Leven (*Bohr-van Leeuwen*) teoreme, koju je jednostavno dokazati. U prisustvu spoljašnjeg magnetnog polja Hamiltonijan sistema je dat sa¹

$$H = \frac{1}{2m} \sum_i (\mathbf{p}_i + e\mathbf{A}(\mathbf{r}_i))^2 + V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (11.1)$$

Particiona funkcija je jednaka

$$Z = \int \int \dots \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N e^{-\beta H}.$$

Pošto smena promenljive $\mathbf{p}_i + e\mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \rightarrow \tilde{\mathbf{p}}_i$ ne menja granice integracije, particiona funkcija ne zavisi od vektorskog potencijala, odnosno od magnetnog polja. Samim tim je magnetizacija, $M = -\partial F/\partial B$, jednaka nuli. Zaključujemo da magnetizacija, odnosno postojanje magnetnih momenata, mora da bude suštinski kvantni fenomen.

Postoje dva doprinosa magnetnom momentu: od orbitalnog kretanja

$$\boldsymbol{\mu}_l = -\mu_B \mathbf{l}, \quad (11.2)$$

i od spina

$$\boldsymbol{\mu}_s = -g\mu_B \boldsymbol{\sigma}. \quad (11.3)$$

Znak minus potiče od negativnog znaka naelektrisanja elektrona. Spin elektrona je $\mathbf{s} = \hbar\boldsymbol{\sigma}$, gde σ_z uzima vrednosti $\pm 1/2$. μ_B je Borov magneton, $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.274 \times 10^{-24} \text{ J/T} = 0.67k_B \text{ K/T}$, a g -faktor je približno jednak 2. Magnetni moment protona i neutrona je znatno manji od magnetnog momenta elektrona usled njihove veće mase.

¹Hamiltonijan u magnetnom polju smo dobili minimalnim kuplovanjem $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - q\mathbf{A}$, gde je $q = -e$. (Videti recimo Blundell, Ch. 1, za opravdanje ove relacije.)

Koliki je magnetni moment višelektronskog atoma? Odgovor nam daju empirijska Hundova pravila (*Hund*, 1925). Prvo Hundovo pravilo kaže da elektroni popunjavaju orbitale tako da maksimizuju ukupan spin S , odnosno $|S_z|$. Po drugom Hundovom pravilu ugaoni moment L , odnosno $|L_z|$, je maksimalan mogući uz uslov da je prvo pravilo zadovoljeno. Po trećem Hundovom pravilu, ukupan moment $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ je jednak $|L - S|$ ako je ljuska manje nego polupopunjena, a $|L + S|$ za veću popunjenost ljuske. Na primer, sumpor ima 4 elektrona u p-ljusci, koji popunjavaju stanja $l_z = -1, 0, 1$ sa spinom gore i stanje $l_z = 1$ sa spinom dole. Zbog toga je $S = |S_z| = 1$ i $L = |L_z| = 1$. Pošto je ljuska natpolovično popunjena, nalazimo da je $J = L + S = 2$.

Prvo i drugo pravilo su posledica minimizacije Kulonove energije uz poštovanje uslova antisimetričnosti ukupne talasne funkcije, odnosno Paulijevog principa (videti Poglavlje 11.4), a treći je posledica minimizacije energije koja potiče od spin-orbitne interakcije.

11.2 Paramagnetizam i dijamagnetizam atoma

Analiziraćemo najpre Hamiltonijan atoma koji ima samo jedan valentni elektron. Hamiltonijan je dat sa

$$H = \frac{1}{2m} (\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2 + g\mu_B \mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\sigma} + U(\mathbf{r}). \quad (11.4)$$

Član koji zavisi od spina se naziva Zemanov član (*P. Zeeman*). Iskoristićemo kalibraciju $\mathbf{A} = \frac{1}{2}\mathbf{B} \times \mathbf{r}$ i stavićemo da je magnetno polje usmereno duž z-ose. U ovoj kalibraciji je $\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$. Dobija se

$$H = H_0 + \mu_B \mathbf{B} \cdot (1 + g\boldsymbol{\sigma}) + \frac{e^2}{2m} \frac{1}{4} |\mathbf{B} \times \mathbf{r}|^2, \quad (11.5)$$

gde je $H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + U(\mathbf{r})$ i $\hbar \mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$. Član koji zavisi od orbitalnog i spinskog magnetnog momenta daje paramagnetni doprinos susceptibilnosti, a član proporcionalan B^2 daje dijamagnetni doprinos.

Pogledajmo najpre izraz za spinsku susceptibilnost bez da uzmemo u obzir orbitalno kretanje. Particiona funkcija spina 1/2 je jednaka $Z = e^{-\beta\mu_B B} + e^{\beta\mu_B B}$. Magnetni moment po spinu je $m = -\frac{\partial F}{\partial B} = -\frac{\partial}{\partial B}(-\frac{1}{\beta} \ln Z) = \mu_B \tanh(\beta\mu_B B)$, pa je spinska susceptibilnost jednaka

$$\chi = \frac{1}{V} \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\partial M}{\partial H} = \frac{1}{V} \lim_{B \rightarrow 0} \mu_0 \frac{\partial M}{\partial B} = n \frac{\mu_0 \mu_B^2}{k_B T}, \quad (11.6)$$

gde n označava gustinu čestica. Ovaj izraz je poznat kao Kirijev zakon, a paramagnetizam koji potiče od lokalnih magnetnih momenta nazivamo Lanževinov (*P. Langevin*) ili Kirijev (*P. Curie*) paramagnetizam.

U slučaju da imamo više valentnih elektrona Hamiltonijan glasi

$$H = H_0 + \mu_B \mathbf{B} \cdot (\mathbf{L} + g\mathbf{S}) + \frac{e^2}{8m} \sum_i |\mathbf{B} \times \mathbf{r}_i|^2, \quad (11.7)$$

gde je $\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i$ i $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i$. Paramagnetni član ima približan oblik

$$H_p = \tilde{g}\mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{J},$$

gde je \mathbf{J} ukupan ugaoni moment, $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$, a efektivni g -faktor je jednak

$$\tilde{g} = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

(videti Blundell, Appendix C). Slično kao za $S = 1/2$, dobijamo izraz za spinsku susceptibilnost

$$\chi = n \frac{\mu_0 (\tilde{g} \mu_B)^2 J(J+1)}{3 k_B T}. \quad (11.8)$$

Dijamagnetni doprinos, odnosno Larmorov (*Larmor*) dijamagnetizam, postaje važan kada je $L = S = J = 0$, kao u slučaju plemenitih gasova. Isto važi kada imamo popunjene molekulske orbitale, kao na primer u N_2 , gde je takođe $L = S = J = 0$. Dijamagnetnu susceptibilnost (na $T = 0$) dobijamo iz izraza za energiju

$$\delta E = \frac{e^2}{8m} \sum_{i=1}^Z \langle |\mathbf{B} \times \mathbf{r}_i|^2 \rangle = \frac{e^2 B^2}{8m} \sum_{i=1}^Z \langle x_i^2 + y_i^2 \rangle = \frac{e^2 B^2}{12m} \sum_{i=1}^Z \langle r_i^2 \rangle.$$

Stavili smo $\mathbf{B} = B \hat{\mathbf{z}}$ i iskoristili $\langle x_i^2 + y_i^2 \rangle = \frac{2}{3} \langle r_i^2 \rangle$. Magnetizacija po atomu je $M/N = -\partial E / \partial B = -\frac{e^2}{6m} B \sum_{i=1}^Z \langle r_i^2 \rangle$. Susceptibilnost $\chi = \frac{1}{V} \mu_0 \left. \frac{\partial M}{\partial B} \right|_{B=0}$ je jednaka

$$\chi = -n \frac{\mu_0 e^2}{6m} \sum_{i=1}^Z \langle r_i^2 \rangle. \quad (11.9)$$

Namopenimo na kraju da se za $J = 0$, ali $L \neq 0$, $S \neq 0$, dobija u drugom redu teorije perturbacije paramagnetni, van Vleckov (*J. H. Van Vleck*), doprinos magnetizaciji (videti Blundell, Ch. 2.4).

11.3 Magnetni momenti u metalima i izolatorima

U metalima su valentni elektroni delokalizovani (“putujući”, *itinerant*) tako da ne postoje lokalni magnetni momenti, pa samim tim ni Kirijev paramagnetizam. Kao što smo pokazali u odeljku 3.4, susceptibilnost ima Paulijev oblik

$$\chi_{Pauli} = \mu_0 \mu_B^2 g(\varepsilon_F), \quad (11.10)$$

gde je $g(\varepsilon_F)$ gustina stanja na Fermijevom nivou. Paulijeva susceptibilnost je znatno manja od Kirijeve što možemo lako da vidimo ako uporedimo Paulijevu susceptibilnost za slobodne elektrone i za lokalne momente spina $1/2$,

$$\frac{\chi_{Pauli}}{\chi_{Curie}} \sim \frac{\mu_0 \mu_B^2 \frac{3n}{2\varepsilon_F}}{\mu_0 \mu_B^2 \frac{n}{k_B T}} \sim \frac{k_B T}{\varepsilon_F},$$

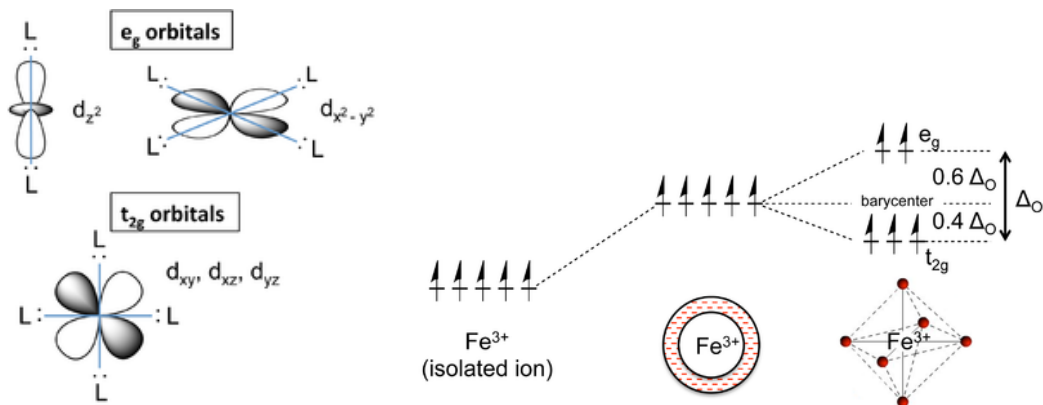
gde je n označava gustinu elektrona.

Pored Larmorovog dijamagnetizma koji potiče od unutrašnjih elektrona i dat je izrazom (11.9), u metalima postoji i Landauov dijamagnetni doprinos od valentnih elektrona (videti Blundell Ch. 7)

$$\chi_{Landau} = -\frac{1}{3} \chi_{Pauli}. \quad (11.11)$$

U pojedinim metalima poput bakra, dijamagnetni doprinos $\chi_{Landau} + \chi_{Larmor}$ je veći od Paulijevog tako da je bakar dijamagnet.

Postojanje lokalnih magnetnih momenata u izolatorima je usko povezano sa pojmom Motovih izolatora, čije objašnjenje moramo da potražimo izvan konvencionalne Blohove zonske teorije. U Motovim izolatorima imamo neparan broj valentnih elektrona pa bi prema zonskoj teoriji sistem morao da bude metalan. Ipak, jaka kratkodometna ekrani-rana Kulonova interakcija sprečava dvostruku okupiranost orbitala i dovodi do lokalizacije



Slika 11.1: Orijenaticija d orbitala i razdvajanje energijskih nivoa na primeru Fe^{3+} .

talasnih funkcija.² Zbog toga, Motovi izolatori poseduju lokalne magnetne momente (što se može videti po magnetnoj susceptibilnosti koja je Kirijevo tipa, $\chi \sim 1/T$). U Motove izolatore spadaju mnogi oksidi ili intermetalici prelaznih elemenata (delimično popunjena d -ljuska) i retkih zemalja (delimično popunjena f -ljuska). Najpoznatiji Motovi izolatori su visokotemperaturni superprovodnici - kuprati.

Kako kristalno okruženje menja vrednost lokalnog magnetnog momenta? Jedna razlika nastaje zbog valence jona u kristalu. Na primer, izolovani atom Pr: $[\text{Xe}] 4f^3 6s^2$, po Hundovim pravilima ima magnetni moment $J = 9/2$ ($S = 3/2$, $L = 6$, $J = L - S = 9/2$). U mnogim jedinjenjima, međutim, imamo jon Pr^{3+} : $[\text{Xe}] 4f^2 6s^0$, čiji je magnetni moment $J = 4$ ($S = 1$, $L = 5$, $J = L - S = 4$).

Drugi razlog promene magnetnog momenta je razdvajanje energijskih nivoa usled kristalnih polja (*crystal field splitting*), koje nastaje zbog narušenja sferne simetrije potencijala u kome se jon nalazi. Posmatrajmo primer atoma gvožđa u oktaedarskom okruženju atoma kiseonika, gde se formira jon Fe^{2+} : $[\text{Ar}] 3d^6$. d orbitale elektrona nisu simetrične: d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} (t_{2g}) su usmerene između x, y, z osa, dok su $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ (e_g) orbitale usmerene duž koordinatnih osa. t_{2g} orbitale imaju manje preklapanje sa p orbitalama kiseonika koji se nalaze u temenima oktaedra, tako da je energija t_{2g} orbitala niža nego e_g orbitala (Slika 11.1). U prisustvu slabog kristalnog polja, tj. male razlike u energijama t_{2g} i e_g orbitala, Hundovo pravilo primenjujemo na svih 5 orbitala pa dobijamo da je ukupan spin $S = 2$. Za jako kristalno polje svih 6 elektrona popunjava t_{2g} orbitale i ukupan spin je $S = 0$. (Obratite pažnju da je na Slici 11.1 prikazana ilustracija za jon Fe^{3+} , a ne Fe^{2+} .)

Koliko iznosi orbitalni ugaoni moment L ? Uticaj kristalnih polja na orbitalno kretanja d elektrona je značajan (pošto je poluprečnik za $3s$ i $3p$ orbitale manji nego za $3d$, pa su d orbitale slabo ekranirane), tako da dolazi do mešanja svojstvenih stanja za različito L_z . Veoma često je $\langle L_x \rangle \approx \langle L_y \rangle \approx \langle L_z \rangle \approx 0$, odnosno $L = 0$ (*quenching of the orbital angular momentum*), pa je $\tilde{g} \approx g = 2$, $\mu_{eff} = 2\mu_B \sqrt{S(S+1)}$ i $J \approx S$ (Blundell, Ch. 3). Uticaj kristalnih polja na f elektrone je znatno slabiji pošto su oni zaštićeni od uticaja kristalnih polja $5s$ i $5p$ elektronima koji imaju veći poluprečnik orbitale nego $4f$ elektroni.

²U tzv. jako korelisanim materijalima mogu da postoje elektroni koji su na granici između lokalizovanih i "putujućih" (*itinerant*), pa je fizika u ovim sistemima znatno komplikovanija.

11.4 Izmenska interakcija

Po klasičnoj elektrodinamici, energija interakcije dva magnetna momenta (odnosno magnetna dipola) na rastojanju r je jednaka

$$E = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left[\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2 - \frac{3}{r^2} (\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\mu}_2 \cdot \mathbf{r}) \right] \sim \frac{\mu_0 \mu^2}{4\pi r^3}.$$

Ako uzmemo da je magnetni moment $\sim \mu_B$ i rastojanje $\sim 1 \text{ \AA}$, dobija se energija dipola $\sim 1 \text{ K}$ (u jedinicama $k_B = 1$). Dakle, klasična magnetna interakcija ne bi mogla da dovede do feromagnetizma na sobnim temperaturama. Efektivna interakcija koja dovodi do magnetnog uređenja je zapravo posledica Kulonove interakcije i antisimetričnosti elektronske talasne funkcije. Ova interakcija se naziva izmenska interakcija (*exchange interaction*) koju ćemo da prikažemo kroz dva važna primera.

11.4.1 Direktna feromagnetna izmenska interakcija

Posmatraćemo pojednostavljen primer sistema od dva interagujuća elektrona u polju jezgra (ili jezgara u slučaju molekula). Ograničićemo se na potprostor određen dvema jednočestičnim orbitalama $\psi_a(\mathbf{r})$ i $\psi_b(\mathbf{r})$ koje su popunjene sa po jednim elektronom. Modelni Hamiltonijan ima oblik

$$H = H_0(\mathbf{r}_1) + H_0(\mathbf{r}_2) + U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (11.12)$$

Jednočestični bazis je određen stanjima $\{|a \uparrow\rangle, |a \downarrow\rangle, |b \uparrow\rangle, |b \downarrow\rangle\}$, gde je $|a \uparrow\rangle = \psi_a(\mathbf{r})\chi_{\uparrow}(s)$ i $H_0\psi_a(\mathbf{r}) = \varepsilon_a\psi_a(\mathbf{r})$ itd., a $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = e^2/(4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$. Da bi odredili matricne elemente i potom rešili svojstveni problem matrice dimenzije 4×4 , potrebno je da vodimo računa o antisimetričnosti ukupne (dvočestične) talasne funkcije. Napisaćemo odmah rezultat.³

³Izvođenje nije posebno komplikovano. Polazi se od bazisa u prostoru dvočestičnih stanja koji je dat sa $\{|a \uparrow; b \uparrow\rangle, |a \downarrow; b \downarrow\rangle, |a \uparrow; b \downarrow\rangle, |a \downarrow; b \uparrow\rangle\}$, gde moramo da vodimo računa da su ova stanja antisimetrizovana. Na primer,

$$\begin{aligned} |a \uparrow; b \uparrow\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} |a \uparrow\rangle_1 & |a \uparrow\rangle_2 \\ |b \uparrow\rangle_1 & |b \uparrow\rangle_2 \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|a \uparrow\rangle \otimes |b \uparrow\rangle - |b \uparrow\rangle \otimes |a \uparrow\rangle) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) - \psi_b(\mathbf{r}_1)\psi_a(\mathbf{r}_2)] \chi_{\uparrow}(s_1)\chi_{\uparrow}(s_2). \end{aligned}$$

Hamiltonijan je u matricnom zapisu jednak

$$H = (\varepsilon_a + \varepsilon_b)I + \begin{bmatrix} C_{ab} - J_{ab} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & C_{ab} - J_{ab} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & C_{ab} & -J_{ab} \\ 0 & 0 & -J_{ab} & C_{ab} \end{bmatrix},$$

gde je

$$\begin{aligned} C_{ab} &= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\psi_a(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_b(\mathbf{r}_2)|^2, \\ J_{ab} &= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_a^*(\mathbf{r}_1)\psi_b^*(\mathbf{r}_2)\psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1). \end{aligned}$$

C_{ab} označava Kulonov, a J_{ab} izmenski integral. Dijagonalizacijom ovog Hamiltonijana dobijamo svojstvene vektore $\Psi_{S/T}$ i svojstvene energije $E_{S/T}$.

Svojtvene talasne funkcije su antisimetrične (simetrične) u spinskom, odnosno simetrične (antisimetrične) u orbitalnom potprostoru

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) + \psi_b(\mathbf{r}_1)\psi_a(\mathbf{r}_2)] \chi_S, \quad (11.13)$$

$$\Psi_T = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) - \psi_b(\mathbf{r}_1)\psi_a(\mathbf{r}_2)] \chi_T. \quad (11.14)$$

Singletno spinsko stanje je dato sa

$$\chi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle), \quad (11.15)$$

a tripletna spiska stanja su

$$\chi_T = \left\{ |\uparrow\uparrow\rangle, \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle), |\downarrow\downarrow\rangle \right\}, \quad (11.16)$$

gde smo uvele oznake $\chi_\uparrow(s_1)\chi_\uparrow(s_2) \equiv |\uparrow\uparrow\rangle$ itd. Svojtvena energija singletnog stanja je $E_S = \varepsilon_a + \varepsilon_b + C_{ab} + J_{ab}$, a tripletnog $E_T = \varepsilon_a + \varepsilon_b + C_{ab} - J_{ab}$. Može da se pokaže da je u ovom modelu $J_{ab} > 0$. Dakle, iako je interakcija između elektrona spinski nezavisna, iz zahteva da je ukupna talasna funkcija antisimetrična, dobili smo da su energije singletnog i tripletnog stanja različite. Izmensku konstantu J definišemo sa

$$J \equiv E_S - E_T = 2J_{ab} = 2 \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_a^*(\mathbf{r}_1)\psi_b^*(\mathbf{r}_2)\psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1). \quad (11.17)$$

Sada možemo da definišemo efektivni spinski Hamiltonijan

$$H^{\text{spin}} = -J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2, \quad (11.18)$$

koji ima istu razliku svojstvenih energija kao polazni Hamiltonijan. Da bismo ovo pokazali, iskoristićemo identitet $\mathbf{S}^2 = (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2)^2 = \mathbf{S}_1^2 + \mathbf{S}_2^2 + 2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$. Pošto spinski operator \mathbf{S}^2 ima svojstvene vrednosti $S(S+1)$, imamo da je $\mathbf{S}_1^2 = \mathbf{S}_2^2 = \frac{3}{4}$, dok je $S^2 = 0$ ($S^2 = 2$) u singletnom (tripletnom) stanju. Dakle, svojstvene vrednosti operatora $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ su $1/4$ u tripletnom stanju i $-3/4$ u singletnom stanju, pa se dobija razlika energija između singletnog i tripletnog stanja jednaka J . Ova vrednost je jednaka razlici energija singletnog i tripletnog stanja u polaznom Hamiltonijanu. Pozitivna vrednost $J > 0$ dovodi do tripletnog osnovnog stanja, dok bi za $J < 0$ imali singletno osnovno stanje. Kvalitativno rečeno, elektroni su međusobno udaljeniji u tripletnom stanju kada je orbitalni deo talasne funkcije antisimetričan, pa je energija Kulonove interakcije u ovom slučaju niža. Navedeni primer objašnjava važenje prvog Hundovog pravila.⁴

11.4.2 Kinetička antiferomagnetna izmenska interakcija

Prikazaćemo sada drugi tip izmenske interakcije koji najčešće dovodi do antiferomagnetnog uređenja. Posmatračemo tzv. Habardov dimer (*Hubbard dimer*), čiji je Hamiltonijan u formalizmu druge kvantizacije dat sa

$$H = -t \sum_{\sigma} (c_{A\sigma}^\dagger c_{B\sigma} + c_{B\sigma}^\dagger c_{A\sigma}) + U(n_{A\uparrow}n_{A\downarrow} + n_{B\uparrow}n_{B\downarrow}), \quad (11.19)$$

⁴Mehanizam koji dovodi do prvog Hundovog pravila je zapravo nešto komplikovaniji, videti Simon, Ch. 19.2.



Slika 11.2: Habardov dimer. Elektroni sa antiparalelnim spinovima mogu da prelaze sa čvora na čvor, dok je hopping za paralelne spinove blokiran usled Paulijevog principa.

gde su c_σ^\dagger (c_σ) operatori kreacije (anihilacije), a $n_{A\sigma} = c_{A\sigma}^\dagger c_{A\sigma}$ ($n_{B\sigma} = c_{B\sigma}^\dagger c_{B\sigma}$) označava operator broja čestica na čvoru A (B). Uzimamo da se na svakom čvoru nalazi po jedna orbitala. Prvi član u Hamiltonijanu je kinetički član koji opisuje prelaze (hopping) elektrona između dve orbitale, a drugi član je potencijalni član koji opisuje Kulonovu interakciju dva elektrona kada se nađu na istoj orbitali. Parametar U određuje jačinu interakcije. S obzirom da jedna orbitala može da bude prazna, popunjena sa jednim elektronom spina gore ili dole, ili dvostruko popunjena, ukupan Hilbertov prostor dimera je dimenzije $4 \times 4 = 16$.

Da bi odredili izmensku interakciju ograničićemo se na Hilbertov potprostor sa dva elektrona, koji je određen bazisnim vektorima

$$\begin{aligned} & \{ |\uparrow\downarrow; 0\rangle, |0; \uparrow\downarrow\rangle, |\uparrow; \downarrow\rangle, |\downarrow; \uparrow\rangle, |\uparrow; \uparrow\rangle, |\downarrow; \downarrow\rangle \} \\ & = \left\{ c_{A\uparrow}^\dagger c_{A\downarrow}^\dagger |0\rangle, c_{B\uparrow}^\dagger c_{B\downarrow}^\dagger |0\rangle, c_{A\uparrow}^\dagger c_{B\downarrow}^\dagger |0\rangle, c_{A\downarrow}^\dagger c_{B\uparrow}^\dagger |0\rangle, c_{A\uparrow}^\dagger c_{B\uparrow}^\dagger |0\rangle, c_{A\downarrow}^\dagger c_{B\downarrow}^\dagger |0\rangle \right\}. \end{aligned}$$

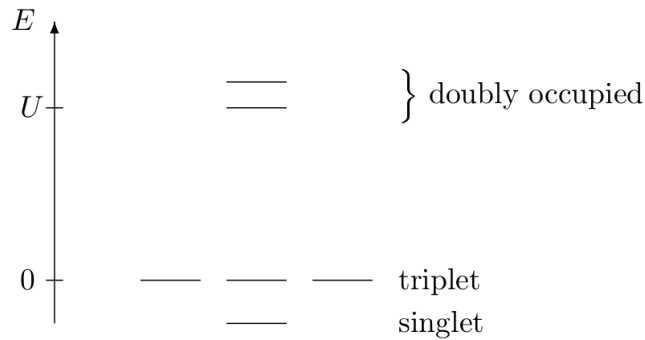
Sledeći korak je da se napiše Hamiltonijan u ovom potprostoru⁵ i reši svojstveni problem (Simon Ch. 23.3). Za energijski spektar dobijamo (videti Sliku 11.3): $\frac{1}{2}(U + \sqrt{U^2 + 16t^2})$, U , $0, 0, 0, \frac{1}{2}(U - \sqrt{U^2 + 16t^2})$. U limesu $t \ll U$ dobija se približno $U + \frac{4t^2}{U}$, $U, 0, 0, 0, -\frac{4t^2}{U}$. Prve dve svojstvene vrednosti odgovaraju svojstvenim stanjima sa dvostrukom popunjenošću, a vrednost 0 tripletnom stanju sa jednostruko popunjenom orbitalom. Energija $-4t^2/U$ odgovara singletnom stanju $\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow; \downarrow\rangle - |\downarrow; \uparrow\rangle) + \mathcal{O}(t/U)$. Razlika energija u singletnom i tripletnom stanju, $J = E_S - E_T = -\frac{4t^2}{U} < 0$, favorizuje antiparalelnu orijentaciju spinova. Zaključujemo da (virtuelni) hopping u singletnom stanju dovodi do snižavanja kinetičke energije, dok je u tripletnom stanju hopping blokiran zbog Paulijevog principa.

Naglasimo da su ovi zaključci izvedeni pod pretpostavkom jake interakcije U . Pri slaboj interakciji, $U/t \ll 1$, osnovno stanje jeste singletno ali talasna funkcija dozvoljava dvostruko popunjenost orbitala i poprima oblik vezujuće molekularne orbitale $|\Psi\rangle \approx \frac{1}{2}(|\uparrow\downarrow; 0\rangle + |\uparrow; \downarrow\rangle - |\downarrow; \uparrow\rangle + |0; \uparrow\downarrow\rangle)$. U ovom slučaju nemamo magnetne momente i ne možemo da napišemo efektivni spinski Hamiltonijan.

⁵Matrični elementi se lako dobijaju u zapisu druge kvantizacije. Na primer, $\langle \uparrow\downarrow; 0 | H | \uparrow; \downarrow \rangle = (c_{A\uparrow}^\dagger c_{A\downarrow}^\dagger |0\rangle)^\dagger H c_{A\uparrow}^\dagger c_{B\downarrow}^\dagger |0\rangle = \langle 0 | c_{A\downarrow} c_{A\uparrow} (-t) c_{A\downarrow}^\dagger c_{B\downarrow}^\dagger c_{A\uparrow}^\dagger c_{B\downarrow}^\dagger |0\rangle = t \langle 0 | c_{A\downarrow} c_{A\uparrow} c_{A\downarrow}^\dagger c_{A\uparrow}^\dagger (1 - c_{B\downarrow}^\dagger c_{B\downarrow}) |0\rangle = -t \langle 0 | (1 - c_{A\downarrow}^\dagger c_{A\downarrow})(1 - c_{A\uparrow}^\dagger c_{A\uparrow}) |0\rangle = -t$. Hamiltonijan u potprostoru sa dva elektrona ima oblik

$$\begin{bmatrix} U & 0 & -t & t & 0 & 0 \\ 0 & U & -t & t & 0 & 0 \\ -t & -t & 0 & 0 & 0 & 0 \\ t & t & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix},$$

odakle dijagonalizacijom lako nalazimo svojstvene energije.



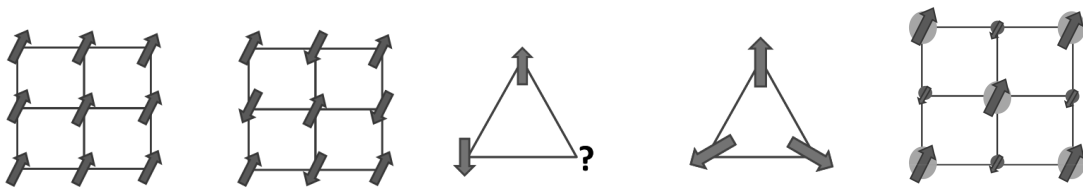
Slika 11.3: Dvočestični energijski nivoi u modelu Habardovog dimera.

11.5 Tipovi magnetnog uređenja

U makroskopskim sistemima izmenska interakcija može da dovede do dugodometnog magnetnog uređenja, odnosno do spontane magnetizacije. Osnovni model za opisivanje magnetizma koji potiče od lokalnih magnetnih momenata je Hajzenbergov model,

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (11.20)$$

koji dobijamo kada generalizujemo izraz za izmensku interakciju na beskonačnu rešetku. Često je dovoljno zadržati samo interakciju između najbližih suseda. Za $J > 0$ se dobija feromagnetno uređenje ispod kritične temperature T_c . Na primer, EuO je feromagnetan ispod $T_c = 70$ K. Za $J < 0$ se dobija antiferomagnetno (Nelovo, *L. Néel*) uređenje, koje se često javlja u oksidima prelaznih metala ili retkih zemalja.⁶ Na primer, antiferomagneti su MnO (Nelova temperatura $T_c = 116$ K), NiO ($T_c = 525$ K), $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ ($T_c \sim 500$ K). Zanimljivo je da je magnetni mineral magnetit, Fe_3O_4 , zapravo ferimagnet. Spinovi na susednim jonima gvožđa su antiferomagnetno poređani, ali je magnetizacija različita na različitim podrešetkama, tako da je ukupna magnetizacija nenulta (Slika 11.4).



Slika 11.4: Ilustracija feromagnetnog i antiferomagnetnog uređenja, magnetne frustracije, kao i ferimagnetnog uređenja.

⁶Pošto je ukupna magnetizacija jednaka nuli, detektovanje antiferomagnetnog uređenja nije sasvim jednostavno. Antiferomagnetizam može da se primeti po kinkovima (neanalitičnosti) u termodinamičkim veličinama poput spinske susceptibilnosti. Najprecizniji podaci se dobijaju rasejanjem neutrona. Iako su neutroni električno neutralni, oni poseduju spin 1/2 i zbog toga nose informaciju o magnetnom uređenju kristala na kojem ih rasejavamo.

Pored jačine izmenske interakcije, magnetna svojstva zavise od oblika rešetke, kao i od stepena anizotropije. T_c je znatno niže za trougaonu rešetku usled frustracije magnetne interakcije. U tzv. frustriranim sistemima ne možemo da usmerimo spinove tako da izmenska energija između svaka dva susedna spina bude minimalna (Silka 11.4).

Anizotropija dovodi do preferentnog pravca za magnetno uređenje. Jednostavan model koji favorizuje spinsku polarizaciju duž z -ose je dat Hamiltonijanom

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \kappa \sum_i (S_i^z)^2, \quad (11.21)$$

gde parametar κ određuje jačinu anizotropije. U slučaju veoma jake anizotropije Hajzenbergov model se svodi Izingov (*Ising*) model

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \sigma_i \sigma_j, \quad (11.22)$$

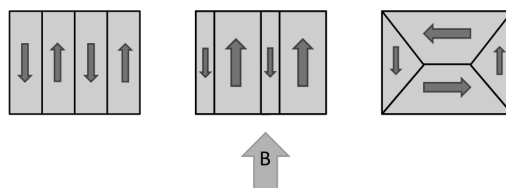
gde σ_i uzima vrednosti $\pm S$.

11.6 Magnetni domeni i histerezis

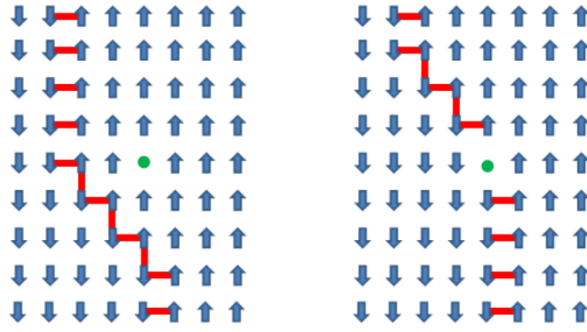
Konstatovali smo da je dipolna magnetna interakcija slaba i da ne bi mogla da dovede do magnetnog uređenja na $T \gtrsim 1$ K. Međutim, ako postoji makroskopska magnetizacija, odnosno veliki broj isto orijentisanih magnetnih momenata, ukupna energija magnetne interakcije više nije zanemariva. Dipolna interakcija je dugodometna, $E_{dipole} \sim \boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2 / r^3$, što dovodi do interakcije velikog broja magnetnih momenata. Zbog toga se formiraju magnetni domeni sa suprotno orijentisanim magnetnim dipolima, čime se snižava magnetostatička energija. Stanje najniže energije odgovara nultoj ukupnoj magnetizaciji. U spoljašnjem magnetnom polju paramagnetno orijentisani domeni se uvećavaju, ali nakon isključenja polja, magnetizacija bi nestala (Sika 11.5).

Za postojanje permanentnih magneta je ključno postojanje nečistoća, odnosno defekata u kristalu. Energija domenskog zida, koji definišemo kao granicu na kojoj se menja orijentacija magnetizacije, se smanjuje ako on prolazi kroz nemagnetne nečistoće (defekte) u kristalu, pošto na tom mestu ne postoji energijski nepovoljna izmenska interakcija (Slika 11.6). U jakom polju magnetni domeni teže da se zakače za nečistoće (*pinning*). Kada isključimo spoljašnje polje, domenski zidovi mogu da ostanu zakačeni za defekte u kristalu, pa feromagnetno uređenje može da opstane i u nultom polju.

Razmotrićemo sada malo pažljivije domenski, odnosno Blohov zid. Postojanje domenskog zida je svakako energijski nepovoljno sa stanovišta izmenske interakcije pošto na njemu imamo spinove suprotnih orijentacija za $J > 0$. Dakle, postoji kompeticija između formiranja domenskog zida koji povećava energiju sistema i dipolne interakcije magnetnih domena koja snižava energiju. Kolika je širina domenskog zida? U slučaju veoma jake



Slika 11.5: Ilustracija formiranja magnetnih domena.



Slika 11.6: Energija domenskog zida je niža ako domenski zid prolazi kroz poziciju defekta u kristalu. Defekt je na slici označen tačkom, odnosno nedostajućim spinom. Energijski nepovoljni parovi suprotno orijentisanih spinova su označeni linijom. Pretpostavili smo jaku anizotropiju pa su spinovi usmereni duž preferentnog pravca. Ako domenski zid prolazi kroz defekt (slika desno), broj ovakvih parova se smanjuje za dva, što snižava ukupnu energiju sistema.

anizotropije spinovi se usmeravaju duž pravca anizotropije, pa je širina domenskog zida praktično jednaka konstanti rešetke. Međutim, najčešće je anizotropija slabija, tako da je energijski povoljnije postepeno obrtanje spinova.

Stavićemo da je dužina magnetnog domena $L = Na$, tj. da ga čini N spinova koji postepeno menjaju pravac (Slika 11.7). Ako su dva susedna spina orijentisana pod uglom $\delta\theta = \pi/N$, izmenska interakcija se povećava za

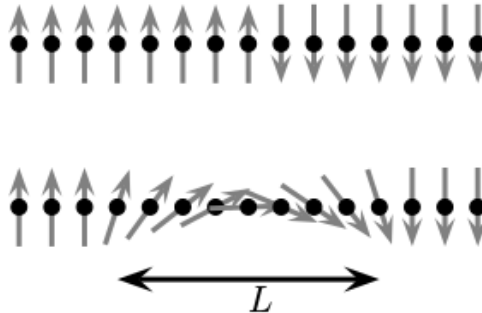
$$\delta E_{\text{one-bond}} = -JS^2 \cos \delta\theta - (-JS^2) \approx JS^2 \frac{(\delta\theta)^2}{2} = \frac{1}{2} JS^2 \left(\frac{\pi}{N} \right)^2. \quad (11.23)$$

Po jedinici površine A , izmenska energija na celom domenskom zidu je uvećana za

$$\frac{\delta E_{\text{stiffness}}}{A/a^2} = N \delta E_{\text{one-bond}} = \frac{\pi^2}{2} JS^2 \frac{1}{N}.$$

Usled anizotropije energija domenskog zida je takođe povećana pošto spinovi nisu orijentisani duž preferentnog pravca. Ovu energiju procenjujemo (do na prefaktor) sa

$$\frac{\delta E_{\text{anisotropy}}}{A/a^2} \sim \kappa S^2 N.$$



Slika 11.7: Blohov domenski zid na gornjoj slici je širine a , a na donjoj $L \sim 10a$.

Optimalnu širinu zida nalazimo minimizacijom energije, odnosno iz uslova $\delta E_{\text{total}} = \delta(E_{\text{stiffness}} + E_{\text{anisotropy}}) = 0$. Dobija se da je

$$N \sim \sqrt{\frac{J}{\kappa}}. \quad (11.24)$$

Širina domenskog zida se, očekivano, povećava sa smanjenjem anizotropije.

U mnogim kristalima širina domenskog zida je reda $\sim 100a$, što znači da u 3d materijalu domenski zid obuhvata $\sim 10^6$ atoma. Oдавde sledi da su u kristalićima koji obuhvataju $\sim 10^6$ atoma svi spinovi približno paralelni i da ga možemo posmatrati kao magnetni dipol fiksne magnitute. Jednostavna analiza orijentacije magnetnog dipola u spoljašnjem magnetnom polju može da nam pomogne da razumemo histerezisnu krivu. Energija po jedinici zapremine ovakvog dipolnog momenta je

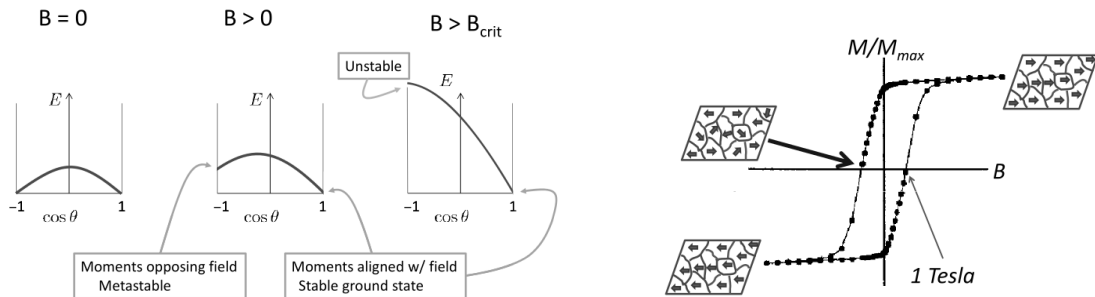
$$\frac{E}{V} = E_0 - \mathbf{M} \cdot \mathbf{B} - \kappa M_z^2,$$

gde je pravac anizotropije duž z -ose. Usmerićemo polje \mathbf{B} isto duž z -ose. Dakle,

$$\frac{E}{V} = E_0 - MB \cos \theta - \kappa M^2 \cos^2 \theta. \quad (11.25)$$

U zavisnosti od magnetnog polja, funkcija $f(x) = E_0 - MBx - \kappa M^2 x^2$ pored globalnog minimuma može da ima i lokalni minimum energije koji odgovara metastabilnom stanju. Ovde smo se naravno ograničili na interval $-1 \leq x \leq 1$. Za $B = 0$, postoje dva jednaka minimuma energije u $x = \pm 1$. Sa povećanjem magnetnog polja menja se relativna vrednost ovih minimuma energije, od kojih jedan odgovara metastabilnom rešenju. Za $B \geq B_c = 2\kappa M$, maksimum parabole se pomera iz intervala $-1 \leq x \leq 1$ pa preostaje samo jedan minimum energije u ovom intervalu (Slika 11.8). Dakle, ako posmatarmo samo jedan dipolni moment i ako zanemarimo termalne fluktuacije, potrebno nam je konačno magnetno polje da bi izbacili sistem iz metastabilnog stanja i promenili orijentaciju magnetizacije.

Generalizacijom na slučaj polikristala koji se sastoji od velikog broja kristalića možemo da objasnimo tipičnu histerezisnu krivu, koja objašnjava postojanje spontane magnetizacije, odnosno permanentnih magneta. Magnetno polje B_c za koje magnetizacija menja znak se naziva koercitivno polje (Slika 11.8).



Slika 11.8: Energija jednog magnetnog domena u funkciji magnetnog polja (slika levo). Magnetni histerezis u polikristalu nastaje postepenim preokretanjem magnetnih domena kristalića (slika desno). (preuzeto iz [1])

11.7 Vajsova teorija srednjeg polja

Teorija srednjeg polja, odnosno Vajsova teorija (*P. E. Weiss*), pruža najjednostavniji opis magnetnih faznih prelaza. Posmatraćemo primer Izingovog modela spina 1/2 sa feromagnetnom izmenschkom interakcijom $J > 0$, čiji je Hamiltonijan dat sa

$$H = -\frac{1}{2}J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j + g\mu_B B \sum_j \sigma_j. \quad (11.26)$$

Fokusiraćemo se na spin u tački rešetke i . Njegova interakcija sa okolinom je opisana Hamiltonijanom

$$H_i = \left(g\mu_B B - J \sum_j \sigma_j \right) \sigma_i = g\mu_B B_{\text{eff},i} \sigma_i,$$

gde j prebrojava najbliže susede spina i . U aproksimaciji srednjeg polja operator $g\mu_B B_{\text{eff},i} = g\mu_B B - J \sum_j \sigma_j$ zamenjujemo srednjom vrednošću

$$g\mu_B \langle B_{\text{eff},i} \rangle = g\mu_B B - J \sum_j \langle \sigma_j \rangle = g\mu_B B - Jz \langle \sigma \rangle,$$

gde je z broj najbližih suseda i gde smo pretpostavili da je rešenje uniformno. Sada je lako izračunati partionu funkciju

$$Z_i = e^{-\frac{1}{2}\beta g\mu_B \langle B_{\text{eff}} \rangle} + e^{\frac{1}{2}\beta g\mu_B \langle B_{\text{eff}} \rangle},$$

i srednji spin $\langle \sigma \rangle = \frac{1}{Z_i} \sum_{\alpha=\uparrow,\downarrow} \sigma_\alpha e^{-\beta \varepsilon_\alpha}$,

$$\langle \sigma \rangle = -\frac{1}{2} \tanh \left[\frac{1}{2} \beta g\mu_B \langle B_{\text{eff}} \rangle \right] = -\frac{1}{2} \tanh \left[\frac{1}{2} \beta (g\mu_B B - Jz \langle \sigma \rangle) \right]. \quad (11.27)$$

Ova jednačina se naziva jednačina samousaglašenosti, pošto zadaje uslov da je spin okoline (rezervoara, medijuma) jednak srednjoj vrednosti izabranog spina.

Potražićemo najpre rešenje za $B = 0$. Koristeći razvoj $\tanh x \approx x - \frac{1}{3}x^3$, nalazimo da jednačina samousaglašenosti ima magnetno rešenje $\langle \sigma \rangle \neq 0$ za $\frac{1}{4}\beta Jz > 1$, odnosno za $T < T_c$, gde

$$T_c = \frac{Jz}{4k_B} \quad (11.28)$$

označava kritičnu temperaturu. Magnetizaciju u okolini kritične temperature, odnosno za $1 - T/T_c \ll 1$, možemo da odredimo analitički. Zadržavajući član trećeg reda u Tejlorovom razvoju nalazimo da je

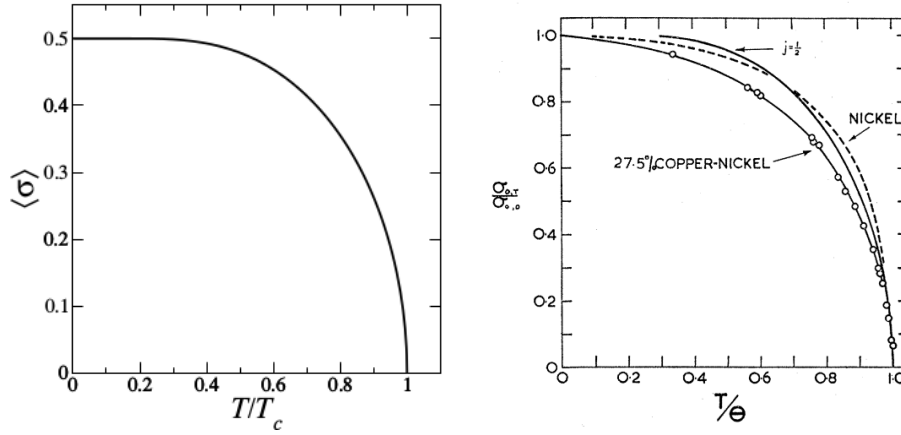
$$\langle \sigma \rangle = \frac{1}{2} \frac{\beta Jz}{2} \langle \sigma \rangle - \frac{1}{6} \left(\frac{\beta Jz}{2} \right)^3 \langle \sigma \rangle^3.$$

U članu trećeg reda možemo da stavimo $\beta \approx 1/k_B T_c$, pa je $\beta Jz/2 \approx 2$. Dobijamo jednačinu

$$1 = \frac{Jz}{4k_B T} - \frac{4}{3} \langle \sigma \rangle^2,$$

odnosno

$$\langle \sigma \rangle^2 = \frac{3}{4} \left(\frac{Jz}{4k_B T} - 1 \right) = \frac{3}{4} \left(\frac{T_c}{T} - 1 \right) \approx \frac{3}{4} \left(1 - \frac{T}{T_c} \right). \quad (11.29)$$



Slika 11.9: Magnetizacija u teoriji srednjeg polja (slika levo). Eksperimentalno izmerena magnetizacija nikla, kao i legure bakra i nikla, se prilično dobro slaže sa rezultatom u teoriji srednjeg polja. (preuzeto iz Rev. Mod. Phys. **25**, 34 (1953))

Dakle, za $T \lesssim T_c$ dobijamo da magnetizacija $m = -g\mu_B \langle \sigma \rangle$ ima stepenu zavisnost od $T_c - T$,

$$m \propto \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^\beta, \quad (11.30)$$

gde se eksponent β naziva kritični eksponent. U teoriji srednjeg polja $\beta = 1/2$.

Susceptibilost za $T \gtrsim T_c$ možemo takođe da odredimo analitički. U malom magnetnom polju, zadržavajući samo prvi član u Tejlorovom razvoju, dobijamo

$$\langle \sigma \rangle \approx \frac{1}{2} \left[\frac{\beta J z \langle \sigma \rangle}{2} - \frac{\beta g \mu_B B}{2} \right],$$

odnosno

$$m = -g\mu_B \langle \sigma \rangle \approx -2\mu_B \langle \sigma \rangle = \frac{\mu_B^2 B}{k_B(T - T_c)}.$$

Spinska susceptibilnost, $\chi = \mu_0 \partial m / \partial B$, je jednaka

$$\chi = \chi_{Curie} \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)^{-\gamma}, \quad (11.31)$$

gde je $\gamma = 1$. Susceptibilnost divergira za $T \rightarrow T_c^+$ jer je sistem na granici spontanog magnetnog uređenja, pa malo spoljašnje magnetno polje dovodi do velike magnetizacije sistema. U antiferomagnetima susceptibilnost ne divergira na T_c vec ima kink (neanalitičnost). U ovom slučaju rešenje u teoriji srednjeg polja dobijamo postavljajući jednačine samousaglasenosti za dve podrešetke (Simon, Exercise 22.5).

Sasvim opšte, u slučaju kontinualnog faznog prelaza postoji stepeni zakon parametra poretka u okolini kritične tačke. Koeficijente β i γ se nazivaju kritični eksponenti. Tačna vrednost eksponenta zavisi od tipa parametra poretka i dimezionalnosti sistema. Teorija srednjeg polja postaje egzaktna u limesu beskonačne dimezije. Za Hajzenbergov model u tri dimezije numerički nalazimo $\beta = 0.367$ i $\gamma = 1.388$, što se prilično dobro slaže sa izrazom za rezultat u teoriji srednjeg polja⁷ (Slika 11.9).

⁷U 1d nema dugodometnog magnetnog uređenja na $T > 0$. U slučaju 3d Hajzenbergovog modela spinski ekscitacije čine spinski talasi (videti Blundell Ch. 6.6). Dve dimezije su granični slučaj u kome takođe ne postoji dugodometno magnetno uređenje na $T > 0$ (Mermin-Wagner-ova teorema). Za Izingov model postoji fazni prelaz u 2d (Onsager, 1944) pošto parametar poretka nema kontinualnu simetriju.

11.8 Stonerov kriterijum za feromagnetizam u metalima

U metalima su valentni elektroni delokalizovani (“putujući”, *itinerant*) tako da ne postoje lokalni magnetni momenti. Ipak, magnetno uređenje može da postoji, što objašnjava Stonerov model feromagnetizma. Posmatraćemo Habardov model čiji je Hamiltonijan najzgodnije prikazati u zapisu druge kvantizacije. Hamiltonijan glasi

$$H = H_0 + H_{\text{int}} = - \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \sum_i U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}. \quad (11.32)$$

H_0 je kinetički član, a H_{int} opisuje kratkodometnu (*on-site*) interakciju kojoj su izloženi elektroni kada se nađu na istoj orbitali. $n_{i\sigma}$ su operatori broja čestica, Habardov parametar U određuje jačinu interakcije, a t_{ij} je hopping parametar. $c_{i\sigma}$ ($c_{i\sigma}^\dagger$) su operatori anihilacije (kreacije) elektrona. Za $U = 0$ sistem je neinteragujući i u tom slučaju bi lako odredili disperzionu relaciju $\varepsilon(\mathbf{k})$, odnosno dijagonalizovali Hamiltonijan. Za $U \neq 0$ egzaktno rešenje znamo samo u posebnim slučajevima, a inače moramo da pristupimo aproksimacijama. Habardov model je polazni model u proučavanju jako korelisanih sistema, što je jedna od najzastupljenijih tema u savremenoj fizici.

Pojavu spontane magnetizacija u ovom modelu možemo da razumemo kao kompeticiju dva procesa: (i) spinska polarizacija smanjuje potencijalnu energiju jer smanjuje dvostruku okupiranost orbitala (u graničnom slučaju kada su svi spinovi polarizovani energija interakcije je jednaka nuli). (ii) spinska polarizacija, međutim, povećava kinetičku energiju jer se polarizacijom elektroni izmeštaju iznad Fermijevе energije za $M = 0$.

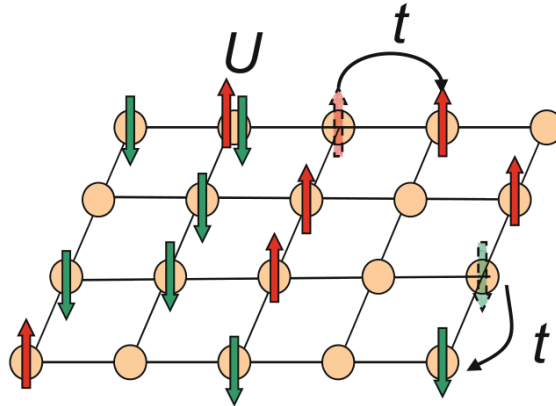
Jednostavan kriterijum za nastanak spontane magnetizacije možemo da dobijemo u aproksimaciji srednjeg polja. Operator $U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$ zamenjujemo srednjom vrednošću na sledeći način

$$U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} = \frac{U}{4} (n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow})^2 - \frac{U}{4} (n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow})^2 \approx \frac{U}{4} \langle n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow} \rangle^2 - \frac{U}{4} \langle n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow} \rangle^2. \quad (11.33)$$

Interakciona energija je jednaka

$$\langle H_{\text{int}} \rangle \approx N \frac{U}{4} \left[x^2 - \left(\frac{VM}{N\mu_B} \right)^2 \right],$$

gde $x = \langle n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow} \rangle$ označava popunjenost rešetke, a $M = -\frac{N}{V} \mu_B \langle n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow} \rangle$ magnetizaciju.



Slika 11.10: Šematski prikaz Habardovog modela.

Pri nenulnoj magnetizaciji kinetičke energije elektrona na Fermijevom nivou za spin dole i spin gore se razlikuju: $\varepsilon_{F\uparrow} = \varepsilon_F + \frac{\delta\varepsilon}{2}$, $\varepsilon_{F\downarrow} = \varepsilon_F - \frac{\delta\varepsilon}{2}$, gde $\delta\varepsilon$ zavisi od razlike gustine elektrona različitih spinova, $n_\uparrow - n_\downarrow = \delta\varepsilon \frac{g(\varepsilon_F)}{2}$. Magnetizacija je $M = -\mu_B \delta\varepsilon \frac{g(\varepsilon_F)}{2}$. (Podsetimo se da $g(\varepsilon_F)$ određuje gustinu elektrona kada su uračunate obe projekcije spina.) Kinetička energija (na $T = 0$) je jednaka

$$E_{\text{kin}} = \int_0^{\varepsilon_F + \frac{\delta\varepsilon}{2}} d\varepsilon \varepsilon \frac{g(\varepsilon)}{2} + \int_0^{\varepsilon_F - \frac{\delta\varepsilon}{2}} d\varepsilon \varepsilon \frac{g(\varepsilon)}{2} \approx E_{\text{kin}}(M = 0) + \frac{g(\varepsilon_F)}{2} \left(\frac{\delta\varepsilon}{2} \right)^2.$$

Ukupna energija po jedinici zapremine u aproksimaciji srednjeg polja je jednaka

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{tot}}(M = 0) + \left(\frac{M}{\mu_B} \right)^2 \left(\frac{1}{2g(\varepsilon_F)} - \frac{vU}{4} \right),$$

gde je $v = V/N$ zapremina jedinične ćelije. Magnetizacija snižava ukupnu energiju ako je

$$U > \frac{2}{vg(\varepsilon_F)}, \quad (11.34)$$

što predstavlja Stonerov kriterijum za feromagnetizam u metalima. Napominjemo da je u realnosti situacija često znatno komplikovanija. Na primer, u slučaju polupopunjene rešetke (za $x = 1$), rešenje Habardovog modela daje antiferomagnetni izolator. Fizika dopiranih Motovih izolatora je posebno zanimljiva i čini jednu od najaktivnijih oblasti istraživanja u fizici kondenzovane materije u poslednjih tridesetak godina.

A. Pitanja za usmeni deo ispita

1. Navesti pretpostavke Drudeove teorije. Nabrojati efekte koje je Drudeova teorija uspela da opiše, kao i glavne nedostatke Drudeovog pristupa. Izvesti izraz za Holovu otpornost.
2. Polazeći od jednačine kretanja u Drudeovom modelu, izvesti izraz za frekventno zavisnu provodnost. Jednostavnim elektrostatičkim argumentima izvesti izraz za plazmenu frekvencu. Polazeći od talasne jednačine i približnog izraza za dielektričnu konstantu, izvesti Drudeov uslov za transparentnost metala.
3. Izraziti Fermijevu energiju preko koncentracije u slobodnom elektronskom gasu u *tri* dimenzije. Izvesti izraz za gustinu stanja. Izvesti izraz za toplotni kapacitet elektronskog gasa do na prefaktor, bez korišćenja Zomerfeldovog razvoja.
4. Izraziti Fermijevu energiju preko koncentracije u slobodnom elektronskom gasu u *dve* dimenzije. Izvesti izraz za gustinu stanja. Izvesti izraz za toplotni kapacitet elektronskog gasa do na prefaktor, bez korišćenja Zomerfeldovog razvoja.
5. Definisati jediničnu ćeliju i primitivne vektore rešetke u direktnom i inverznom prostoru. Definisati Vigner-Zajcovu jediničnu ćeliju i prvu Brilluenu zonu. Definisati Millerove indekse.
6. Nabrojati tipove Bravaisovih kristalnih rešetki. Nabrojati nekoliko tipova kristalnih rešetki sa kubnom strukturom koji se često susreću u prirodi i napisati odgovarajuće primitivne vektore. Definisati Millerove indekse.
7. Napisati Laueov i Braggov uslov rasejanja X-zraka. Napisati Fermijevo zlatno pravilo za rasejanje X-zraka i izvesti Laueov uslov difrakcije. Pokazati ekvivalenciju uslova Lauea i Braga. Objasniti razliku u difrakcionoj slici za Cs i CsCl.
8. Izvesti izraz za Šredingerovu jednačinu u k -prostoru i objasniti kako odatle sledi Blohova teorema.
9. Izračunati energiju na granici Brilluene zone u teoriji perturbacije degenerisanog nivoa u jednoj dimenziji. Skicirati zonsku strukturu.
10. Izvesti disperzionu relaciju za jednodimenzioni sistem u modelu jake veze sa jednom orbitalom po jediničnoj ćeliji.
11. Izvesti disperzionu relaciju za jednodimenzioni sistem u modelu jake veze sa alterirajućom energijom susednih orbitala.
12. Skicirati kako izgleda Fermijeva površ za monovalentni i dvovalentni kristal na kvadratnoj rešetki u zavisnosti od jačine periodičnog potencijala. Objasniti rezultat. Kako izgleda Fermijeva površ bakra?
13. Izraziti gustinu elektronskih stanja preko disperzione relacije. Izračunati gustinu stanja za jednodimenzioni sistem polazeći od izraza $\varepsilon(k) = -2t \cos(ka)$. Odrediti efektivnu masu za slabo popunjenu rešetku.
14. Navesti i objasniti tipove hemijske veze u kristalima. Objasniti pojmove vezujuće i antivezujuće orbitale u kovalentnim kristalima.
15. Napisati jednačine za semiklasičnu dinamiku elektrona u kristalu. Kada važi semiklasična dinamika? Izvesti izraz za Blohove oscilacije.

16. Napisati disperzione relacije za skoro popunjenu i skoro praznu zonu i objasniti koncept šupljine. Napisati jednačine kretanja i prokomentarisati znak Holovog koeficijenta. Napisati izraz za struju izražen preko elektrona, kao i ekvivalentan izraz preko šupljina. Kolika je električna struja potpuno popunjene zone?
17. Objasniti zašto je dijamant transparentan za vidljivu svetlost. Kako može dijamant da dobije crvenkastu, odnosno plavičastu boju? Zašto metal ne propušta radio talase ili vidljivu svetlost? Objasniti pojam direktnog i indirektnog energijskog procepa u poluprovodnicima. Skicirati kako apsorpcioni koeficijent za Si i GaAs zavisi od talasne duzine.
18. Izvesti izraz za energiju i degeneraciju Landauovih nivoa. Napisati Onzagerovu relaciju i objasniti zašto nastaju de Has-van Alfenove oscilacije u magnetizaciji.
19. Gde se nalazi hemijski potencijal u p i n dopiranom poluprovodniku? Objasniti preraspodelu naelektrisanja na p-n spoju u ravnoteži. Napisati strujno-naponsku karaktersitiku p-n spoja i objasniti kako dolazimo do te formule. Objasniti princip rada MOSFETa.
20. Napisati Hartri-Fokove jednačine. Izvesti izraz za disperziju elektrona u žele modelu (bez računanja završnog integrala). Nacrtati disperzionu relaciju i navesti razlog divergencije brzine na Fermijevom nivou. Nacrtati zavisnost ukupne energije od r_s broja i prokomentarisati stabilnost metalnih jedinjenja.
21. Izvesti izraz za Tomas-Fermijevo ekraniranje.
22. Napisati opšti oblik Kon-Šamove jednačine. Koje članove sadrži Kon-Šamov potencijal? U čemu se sastoji LDA aproksimacija? Od kojih koraka se sastoji DFT petlja?
23. Izvesti izraz za toplotni kapacitet u Ajnštajnovom modelu.
24. Izvesti izraz za toplotni kapacitet u Debajevom modelu.
25. Izvesti fononsku disperzionu relaciju za monoatomski lanac u jednoj dimenziji. Izvesti izraz za brzinu zvuka polazeći od termodinamičkih relacija. Šta su fononi?
26. Izvesti fononsku disperzionu relaciju za dvoatomski lanac u jednoj dimenziji. Kako izgledaju normalne mode u limesu $k \rightarrow 0$?
27. Objasniti poreklo magnetnih momenata i objasniti Hundova pravila na nekom primeru.
28. Izvesti izraze za Kirijev i Paulijev paramagnetizam, kao i Larmorov dijamagnetizam.
29. Objasniti kako kristalno okruženje utiče na formiranje lokalnog magnetnog momenta. Navesti primer Fe^{2+} jona u oktaedarskom okruženju.
30. Objasniti (skicirati izvođenje) kako dolazimo do efektivnog spinskog Hamiltonijana u slučaju direktne izmenske interakcije. Objasniti zašto dolazi do favorizovanja antiferomagnetnog uređenja u slučaju kinetičke izmene na primeru Habardovog dimera.
31. Izvesti izraze za susceptibilnost iznad kritične temperature i magnetizaciju u blizini kritične temperature u aproksimaciji srednjeg polja.
32. Zašto nastaju magnetni domeni u feromagnetima? Izvesti procenu širine domenskog zida u zavisnosti od izmenske konstante i koeficijenta anizotropije. Objasniti zašto nastaje magnetni histerezis i kako neuređenost, odnosno defekti mogu da dovedu do formiranja permanentnog magneteta.
33. Izvesti Stonerov kriterijum za feromagnetizam u metalima.

B. Kolokvijum (parcijalni ispit), 25. 4. 2019.

1. Izvesti izraz za Holov koeficijent u Drudeovoj teoriji. Kada je u realnim sistemima znak Holovog koeficijenta pozitivan, odnosno negativan?
2. Izračunati gustinu stanja elektrona u modelu jake veze u jednoj dimenziji, polazeći od disperzione relacije $\epsilon(k) = -2t \cos(ka)$.
3. Napisati disperzionu relaciju $\epsilon(k) = -2t \cos(ka)$ u aproksimaciji efektivne mase u slučaju male popunjenosti. Kako izgleda relacija kada je zona skoro popunjena?
4. (a) Opisati strukturu saća kao Braveovu rešetku sa bazisom. Nacrtati primitivne vektore Braveove rešetke i označiti Vigner-Zajcovu primitivnu ćeliju.
(b) Odrediti primitivne vektore recipročne rešetke. Skicirati prvu Brilluenuovu zonu.
5. Napisati Hamiltonijan u aproksimaciji jake veze u bra-ket notaciji kada imamo dva atoma u elemenarnoj ćeliji, a hopping između najbližih suseda je t . Predstaviti Hamiltonijan u blok-dijagonalnom obliku. Skicirati kako izgleda zonska struktura. (Nije neophodno da se eksplicitno izračuna $\epsilon(k)$.)
6. (a) Natrijum, koji je monovalentan, ima 2 atoma u BCC konvencionalnoj jediničnoj ćeliji. Koliko ima atoma Na u primitivnoj jediničnoj ćeliji? Zašto je Na metal?
(b) Kalcijum, koji je dvovalentan, ima 4 atoma u FCC konvencionalnoj jediničnoj ćeliji. Koliko ima atoma Ca u primitivnoj jediničnoj ćeliji? Zašto je Ca metal?
7. Napisati Laueov i Bragov uslov difrakcije. Napisati Fermijevo zlatno pravilo za rasejanje i izvesti Laueov uslov difrakcije.
8. Izvesti izraz za Blohove oscilacije polazeći od disperzione relacije $\epsilon(k) = -2 \cos(ka)$. Koji uslov mora da bude zadovoljen da bi Blohove oscilacije mogle da postoje?
9. Napisati jednačine kvaziklasične dinamike za elektrone i za šupljine u aproksimaciji efektivne mase sa fenomenološkim Drudeovim članom koji opisuje rasejanje.
10. Silicijum je poluprovodnik sa indirektnim procepom 1.1 eV, odnosno direktnim 3.4 eV. GaAs ima direktni energijski procep od 1.44 eV. Skicirati grafik apsorpcije za Si i GaAs u funkciji energije fotona.

C. Kolokvijum (parcijalni ispit), 8. 6. 2020.

1. Polazeći od jednačine kretanja u Drudeovom modelu, izvesti izraz za frekventno zavisnu provodnost.
2. Izvesti izraz za toplotni kapacitet elektronskog gasa do na prefaktor, bez korišćenja Zomerfeldovog razvoja.
3. (a) Opisati strukturu saća kao rešetku sa bazisom. Nacrtati primitivne vektore rešetke i označiti Vigner-Zajcovu primitivnu ćeliju.
(b) Odrediti primitivne vektore recipročne rešetke. Skicirati prvu Brilluenuovu zonu.
4. Napisati Laueov i Bragov uslov difrakcije. Napisati Fermijevo zlatno pravilo za rasejanje X-zraka i izvesti Laueov uslov difrakcije.
5. Objasniti sa stanovišta kvante mehanike zašto se pri standardnim uslovima formira molekul H_2 , a ne formira molekul He_2 .
6. Nabrojati nekoliko fundamentalnih osobina kristalnih jedinjenja koje su objašnjene u okviru zonske teorije, a ne bismo mogli da ih razumemo samo iz Drudeove i Zomerfeldove teorije.
7. (a) Izračunati energijski procep na granici Brillueneve zone u teoriji perturbacije za jednodimenzioni sistem.
(b) Objasniti kako jačina periodičnog potencijala određuje da li će dvovalentni materijal da bude metal ili izolator.
8. Izračunati gustinu stanja elektrona u modelu jake veze u jednoj dimenziji polazeći od disperzione relacije $\epsilon(k) = -2t \cos(ka)$.
9. Napisati jednačine semiklasične dinamike za elektrone i za šupljine u aproksimaciji efektivne mase sa fenomenološkim Drudeovim članom koji opisuje rasejanje. Da li može Holov koeficijent u metalu da bude jednaka nuli?
10. Silicijum je poluprovodnik sa indirektnim procepom 1.1 eV, odnosno direktnim 3.4 eV. GaAs ima direktni energijski procep od 1.44 eV. Skicirati i objasniti grafik apsorpcije za Si i GaAs u funkciji energije fotona.

D. Domaći zadaci

Zadatak 1. Koristeći tabelu 1.1 za gustinu elektrona i tabelu 1.2 za otpornost iz Ashcroft&Mermin knjige, izračunati vreme rasejanja τ za zlato, srebro i aluminijum na $T = 273$ K. Odrediti dužinu slobodnog puta l u okviru klasičnog Drudeovog modela i uporediti je sa konstantom rešetke. Ponoviti proračun na $T = 77$ K.

Zadatak 2. Izračunati plazmenu frekvencu za bakar na 273 K. Da li je $\omega_p \tau \gg 1$? Za koje vrednosti frekvenci i talasnih dužina je bakar transparentan?

Zadatak 3. Elektronski gas u dve dimenzije (2d) je od velikog interesa u fizici slojevitih materijala, poput kuprata, i u heterostrukturama kao što su Si-MOSFETi. (a) Za slobodni 2d elektronski gas odrediti Fermijev talasni vektor k_F , brzinu v_F i energiju ε_F u funkciji koncentracije elektrona n . (b) Izraziti ove veličine preko odnosa r_s/a_0 , slično kao u jednačinama (2.22-2.26) u AM knjizi, gde je Borov radijus $a_0 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{h^2}{me^2} = 0.529 \times 10^{-10}$ m. (c) Odrediti gustinu stanja $g(\varepsilon)$ za 2d elektronski gas.

Zadatak 4. Koncentracija elektrona može vrlo precizno da se podešava u Si-MOSFETima, tako da Fermijeva energija može da se menja u širokom opsegu. (a) Kolika je Fermijeva temperatura pri koncentraciji $n = 10^{15} \text{cm}^{-2}$, a kolika za $n = 10^{10} \text{cm}^{-2}$? (b) Kulonovu (elektrostatičku) energiju po čestici možemo da procenimo kao $E_{e-e} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_s}$. Količnik E_{e-e}/ε_F daje procenu značaja Kulonove interakcije koja je zanemarena u modelu slobodnih elektrona. Izrazite E_{e-e}/ε_F preko r_s broja, odnosno bezdimenzionane veličine r_s/a_0 , a zatim odredite E_{e-e}/ε_F za koncentracije date pod (a). U kom slučaju je efekat interakcija važniji?

Zadatak 5. Grafen formira dvodimenzionalnu kristalnu rešetku strukture saća (honeycomb lattice).

(a) Objasniti zašto saće rešetka nije Bravaisova i kako možemo da je opišemo kao Bravaisovu rešetku sa bazisom. Nacrtati primitivne vektore Bravaisove rešetke i označiti Vigner-Zajcovu primitivnu ćeliju.

(b) Odrediti primitivne vektore recipročne rešetke i skicirati rešetku. Kako izgleda prva Brillouinova zona?

Zadatak 6. Tri različita monoatomska kubna kristala u formi praška su analizirana Debaj-Šererovom metodom. Jedan uzorak formira FCC rešetku, drugi BCC, dok treći uzorak ima dijamantsku strukturu. Pozicije prva četiri difrakciona prstena, određene uglom ϕ između upadnog i rasejanog talasnog vektora \mathbf{k} i \mathbf{k}' , su prikazane u tabeli:

(a) Identifikovati kristalne strukture A, B i C.

(b) Ako je talasna dužina upadnog X-zraka 1.5 \AA , kolika je dužina stranice konvencionalne kubne jedinične ćelije u sva tri slučaja.

A	B	C
42.2°	28.8°	42.8°
49.2°	41.0°	73.2°
72.0°	50.8°	89.0°
87.3°	59.6°	115.0°

(c) Ako se dijamantska struktura zameni strukturom ZnS (zinblend) tipa iste dužine konvencijalne elementarne ćelije, pod kojim uglovima će da se pojave prva četiri difrakciona maksimuma?

Zadatak 7. (a) Izvesti izraz za disperzionu relaciju, $\varepsilon = \varepsilon_0 - 2t(\cos(k_x a) + \cos(k_y a))$, za kvadratnu rešetku u modelu jake veze uzimajući u obzir samo preskoke (hopping) između najbližih suseda. U nastavku zadatka uzeti parametre $\varepsilon_0 = 0$, $a = 1$, $t = 1$. Prikazati disperzionu relaciju na trodimenzionom grafiku, kao i na kolornom grafiku u dve dimenzije gde ce se videti konture konstantne energije.

(b) Odrediti numerički, metodom histograma, gustinu stanja. (Napraviti grid \mathbf{k} -tačaka u prvoj Brilluonovoj zoni i izdeliti energiju na M intervala. Za svako \mathbf{k} odrediti interval u koji upada $\varepsilon_{\mathbf{k}}$. Možete da iskoristite integer funkciju u tu svrhu. Zadatak uraditi u Python-u ili u nekom drugom programskom jeziku.)

(c) Pokazati grafički da gustina stanja logaritamski divergira u sredini zone. Ova divergencija je posledica prevojnih tačaka. Identifikovati položaje prevojnih tačaka u Brilluonovoj zoni.

(d) Pokazati analitički da gustina stanja ima logaritamsku divergenciju u sredini energijske zone, a da ima skok na granicama zone.

Zadatak 8. Zonska struktura valentnih elektrona grafena može da se opiše modelom jake veze na saće rešetki u dve dimenzije koji uključuje samo jednu orbitalu po atomu ugljenika.

- (a) Izračunati disperzione relacije uračunavajući hopping između najbližih suseda.
- (b) Prikazati zonsku strukturu na 3d grafiku.
- (c) Izračunati numerički gustinu stanja.

Zadatak 9. Preuzmite Python program za proračun elektronske strukture sa sajta <http://www.physics.rutgers.edu/haule/681/> Pogledajte pažljivo strukturu programa. Parametri su podešeni za fcc kristalnu rešetku Cu. Minimalnim izmenama u programu, uradite sledeće:

(a) Nacrtajte disperzionu relaciju duž pravca Γ -X-W-K- Γ . Uporedite rezultat sa podacima iz literature. Možete da ukucate u google pretraživanju “materialsproject.org/materials Cu cubic 225” i tako pronađete bazu podataka za bakar. (Monoatomska fcc rešetka ima grupu simetrije broj 225.)

(b) Nacrtajte disperzione relacije za Cr i Al, a na sličan način kao za Cu pronađite rezultat iz baze podataka.

(c) Unesite strukturu bcc rešetke i koordinate tačaka visoke simetrije koristeći, recimo, <http://lampx.tugraz.at/hadley/ss1/bzones/bcc.php>. Nacrtajte disperzione relacije za V ili neki drugi monoatomski metal sa bcc strukturom. Proverite da li se rezultat slaže sa rezultatom iz baze podataka, koji nalazite pretraživanjem “materialsproject.org/materials V cubic 229”.

(d) Elektronska struktura bakra se sastoji od zona koje potiču od d-orbitala u uskom in-

tarvalu energija ispod Fermijeve površi i energijske zone koja potiče uglavnom od s-elektrona i obuhvata širok interval energija od Γ do W tačke (videti Figure 15.4 u Ashcroft&Mermin knjizi). Nacrtajte disperzionu relaciju za slobodne elektrone $\epsilon(k) = \hbar^2 k^2 / 2m + E_0$ i proverite u kojoj meri se ona slaže sa energijskom zonom s-tipa u bakru. (Vodite računa da koristite iste jedinice za energiju kao u kodu.)

Zadatak 10. Problem 6, Oxford exam 2011,

Zadatak 11. Problem 2, Oxford exam 2014,

Zadatak 12. Problem 8, Oxford exam 2011,

Literatura

- [1] S. Simon, *The Oxford Solid State Basics* (Oxford University Press, 2013).
- [2] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College Publishing, 1976).
- [3] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed. (John Wiley and Sons, 2005).
- [4] M. Fox, *Optical Properties of Solids* (Oxford University Press, 2001).
- [5] J. Singleton, *Band Theory and Electronic Properties of Solids* (Oxford University Press, 2001).
- [6] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter* (Oxford University Press, 2001).
- [7] M. Sigrist, *Solid State Theory* (lecture notes, ETH Zürich, 2014.)
- [8] D. M. Broun, *Introduction to Solid State Physics*, (lecture notes, Simon Fraser University).
- [9] D. Tong, *Applications of Quantum Mechanics* (lecture notes, Cambridge, 2017).
- [10] C. Timm, *Theory of Magnetism* (lecture notes, Technische Universität Dresden, 2015).
- [11] L. Mihály and M. C. Martin, *Solid State Physics: Problems and Solutions* (John Wiley and Sons, 1996).

II. Računske vežbe

1	Drudeova teorija metala	2
1.1	Zadaci	2
1.2	Odabrana rešenja	4
2	Kristalna struktura. Recipročna rešetka	9
2.1	Zadaci	9
2.2	Odabrana rešenja	11
3	Zomerfeldova teorija metala	14
3.1	Zadaci	14
3.2	Odabrana rešenja	15
4	Elektroni u periodičnom potencijalu. Blohova teorema	18
4.1	Zadaci	18
4.2	Odabrana rešenja	20
5	Elektroni u slabom periodičnom potencijalu	26
5.1	Zadaci	26
5.2	Odabrana rešenja	27
6	Aproksimacija jake veze	30
6.1	Zadaci	30
6.2	Odabrana rešenja	34
7	Semiklasični model dinamike elektrona	44
7.1	Zadaci	44
7.2	Odabrana rešenja	45
8	Klasična teorija harmonijskog kristala	48
8.1	Zadaci	48
8.2	Odabrana rešenja	51
9	Zadaci sa ispitnih rokova	62
9.1	Junski ispitni rok (18. jun 2020.)	62
9.2	Julski ispitni rok (4. jul 2020.)	63
9.3	Avgustovski ispitni rok (20. avgust 2020.)	64
9.4	Septembarski ispitni rok (10. septembar 2020.)	65
9.5	Januarski ispitni rok (21. januar 2021.)	66

Glava 1

Drudeova teorija metala

1.1 Zadaci

1. U Drudeovoj teoriji, verovatnoća da će se elektron sudariti u toku bilo kog infinitezimalnog vremenskog intervala dt je dt/τ .¹

(a) Pokazati da je verovatnoća da proizvoljni elektron nije pretrpeo sudar u prethodnom vremenskom intervalu t jednaka $e^{-t/\tau}$. Pokazati da je ona jednaka verovatnoći da elektron neće pretrpeti sudar u narednom vremenskom intervalu dužine t .

(b) Ako se dati elektron poslednji put sudario u početnom trenutku ($t = 0$), pokazati da je verovatnoća da će se sledeći put sudariti u intervalu $[t, t + dt]$ jednaka $(dt/\tau) e^{-t/\tau}$.

(c) Pokazati da je srednje vreme između dva uzastopna sudara za dati elektron jednako τ .

2. Jedna od osnovnih pretpostavki Drudeove teorije je da se energija elektrona tokom sudara ne očuvava.² Razmotriti metal koji se nalazi na stalnoj temperaturi u stacionarnom homogenom električnom polju \mathbf{E} . Elektron, koji se prvi put sudario u početnom trenutku ($t = 0$), sledeći put se sudara u trenutku t .

(a) Naći gubitak energije ovog elektrona nakon drugog sudara usrednjen po svim pravcima.

(b) Naći srednji gubitak energije elektrona po sudaru. Koristeći taj rezultat, izvesti makroskopsku relaciju za snagu toplotnih gubitaka (Džulov zakon) u žici dužine L i poprečnog preseka S .

3. *Tomsonov efekat*

U okviru Drudeove teorije, razmotriti metal u kome pored stacionarnog i homogenog električnog polja \mathbf{E} postoji i stacionarni i homogeni gradijent temperature ∇T . Pokazati da je doprinos gradijenta temperature snazi toplotnih gubitaka član proporcionalan $\nabla T \cdot \mathbf{E}$ i naći faktor proporcionalnosti.

4. *Helikonski talasi*

Metal se nalazi u homogenom i stacionarnom magnetnom polju $\mathbf{B} = B\mathbf{e}_z$. Normalno na magnetno polje uključeno je vremenski promenljivo električno polje $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) e^{-i\omega t}$ koje je cirkularno polarizovano ($E_y = \pm iE_x$).

(a) Pokazati da je električna provodnost data izrazom (σ_0 je statička provodnost u okviru Drudeovog modela)

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i(\omega \mp \omega_c)\tau}, \quad \omega_c = \frac{eB}{m}.$$

(b) Pokazati da tada Maksvelove jednačine imaju rešenje $E_x(\mathbf{r}, t) = E_0 e^{-i(\omega t - kz)}$, $E_y(\mathbf{r}, t) = \pm iE_x(\mathbf{r}, t)$, $E_z(\mathbf{r}, t) = 0$, pri čemu je disperziona relacija data sa $c^2 k^2 = \epsilon(\omega)\omega^2$, a dielektrična konstanta se može predstaviti izrazom (ω_p je plazmena frekvencija)

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega \mp \omega_c + i/\tau)}.$$

¹Videti [1], str. 6., pretpostavka 3.

²Gubitak energije elektrona potiče od interakcije elektrona sa jonima, nakon čega se višak energije oslobađa u vidu toplote. Na taj način je u okviru Drudeovog modela, iako mehanizam sudara nije preciziran, uračunata interakcija sa jonima.

- (c) Uzimajući da je $E_y = iE_x$, skicirati grafik funkcije $\epsilon(\omega)$ za $\omega > 0$ i pokazati da rešenja (po ω) jednačine $c^2 k^2 = \epsilon(\omega)\omega^2$ postoje u oblastima $\omega < \omega_c$ i $\omega > \omega_p$ za proizvoljno k . Pretpostaviti da je $\omega_c \tau \gg 1$ i $\omega_p/\omega_c \gg 1$.
- (d) Naći vezu između ω i k za nisko-frekventno rešenje pretpostavljajući još da je $\omega \ll \omega_c$. Takav nisko-frekventni talas se naziva helikonom.

5. Površinski plazmoni

Elektromagnetni talasi koji mogu da se prostiru u uskoj oblasti uz površinu metala – *površinski plazmoni* – otežavaju detekciju standardnih (bulk) plazmona. Pretpostaviti da se metal nalazi u oblasti $z > 0$, pri čemu je u oblasti $z < 0$ vakuum, a ukupna zapreminska gustina naelektrisanja je $\rho_{sl+ext} = 0$. Površinski plazmoni su rešenje Maksvelovih jednačina dato sledećim izrazima ($q \in \mathbb{R}$, $K, K' > 0$, $A, B, C, D \in \mathbb{C}$):

$$E_x(\mathbf{r}, \omega) = A e^{iqx} e^{-Kz}, \quad E_y(\mathbf{r}, \omega) = 0, \quad E_z(\mathbf{r}, \omega) = B e^{iqx} e^{-Kz}, \quad z > 0;$$

$$E_x(\mathbf{r}, \omega) = C e^{iqx} e^{K'z}, \quad E_y(\mathbf{r}, \omega) = 0, \quad E_z(\mathbf{r}, \omega) = D e^{iqx} e^{K'z}, \quad z < 0.$$

- (a) Pretpostavljajući da je $\omega \tau \gg 1$ izraziti q, K, K' kao funkcije ω i skicirati funkciju $q^2 c^2 = f(\omega^2)$. Pretpostaviti da je površinska gustina naelektrisanja u graničnoj ravni $z = 0$ jednaka nuli.
- (b) U slučaju kada je $qc \gg \omega$, pokazati da postoji rešenje na frekvenciji $\omega = \omega_p/\sqrt{2}$. Razmatrajući K i K' , pokazati da se talas prostire samo u uskoj oblasti uz površinu metala. Ispitati njegovu polarizaciju. Ovaj talas se naziva površinskim plazmonom.
6. Pokazati da dijagonalne komponente tenzora otpornosti metala, u slučaju kada su električno i magnetno polje stacionarni i međusobno ortogonalni, ne zavise od jačine magnetnog polja.

7. Magnetootpornost

U okviru Drudeovog modela, razmotriti materijal u kome postoje dva nosioca naelektrisanja iste koncentracije (n) i suprotnog znaka naelektrisanja ($-e$ i e). Njihove mase su m_1 i m_2 , a vremena relaksacije τ_1 i τ_2 . Uzorak načinjen od razmatranog materijala je postavljen (u tzv. Holovoj geometriji) u homogeno i stacionarno električno i magnetno polje čiji su vektori međusobno ortogonalni.

- (a) Izračunati magnetootpornost $\Delta\rho = \rho(B) - \rho(B = 0)$.
- (b) Izračunati Holov koeficijent $R_H = E_y/(j_x B)$.
- (c) U nedopiranom poluprovodniku, temperaturska zavisnost koncentracije nosilaca naelektrisanja je opisana Maksvel-Bolcmanovom raspodelom $n = n_0 e^{-\Delta/(k_B T)}$. Kako u tom slučaju od temperature zavise magnetootpornost i Holov koeficijent?

1.2 Odabrana rešenja

1. (a) Za dati elektron, vreme između dva uzastopna sudara T je slučajna veličina koja može uzeti proizvoljnu vrednost iz intervala $(0, +\infty)$. Označimo sa $w(T)$ njenu gustinu verovatnoće tako da je $w(t)dt$ elementarna verovatnoća da $T \in (t, t+dt)$. U zadatku se traži verovatnoća da dati elektron u prethodnom vremenskom intervalu dužine t nije pretrpeo sudar. To znači da je vreme između dva uzastopna sudara $T \geq t$, pa je odgovarajuća verovatnoća

$$W(t) = \int_t^{+\infty} dT w(T). \quad (1.1)$$

Tejlorov razvoj zaključno sa prvim redom po maloj veličini Δt daje

$$W(t + \Delta t) = W(t) + \frac{dW(t)}{dt} \Delta t. \quad (1.2)$$

S druge strane, zbog nezavisnosti događaja sledi

$$W(t + \Delta t) = W(t) \left(1 - \frac{\Delta t}{\tau}\right). \quad (1.3)$$

Kombinovanjem se dobija diferencijalna jednačina za $W(t)$

$$\frac{dW(t)}{dt} = -\frac{W(t)}{\tau} \quad (1.4)$$

čije rešenje glasi

$$W(t) = C e^{-t/\tau}. \quad (1.5)$$

Konstanta C se određuje iz uslova $W(0) = 1$ (normiranost gustine verovatnoće), odakle sledi $C = 1$. Zato je verovatnoća da dati elektron nije pretrpeo sudar u prethodnom vremenskom intervalu dužine t

$$W(t) = e^{-t/\tau}. \quad (1.6)$$

- (b) Na osnovu dela (a), gustina verovatnoće je

$$w(t) = -\frac{dW(t)}{dt} = \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau}. \quad (1.7)$$

Zato je, za elektron koji se poslednji put sudario u trenutku $t = 0$, verovatnoća da će se sledeći put sudariti tokom intervala $(t, t+dt)$ jednaka $w(t)dt = (dt/\tau)e^{-t/\tau}$.

- (c) Srednje vreme između dva uzastopna sudara za dati elektron je

$$\langle T \rangle = \int_0^{+\infty} dT T \frac{1}{\tau} e^{-T/\tau} = \tau. \quad (1.8)$$

2. (a) Iz sudara koji se desi u početnom trenutku elektron izlazi sa brzinom $\mathbf{v}_T^{(1)}$ čiji je intenzitet srazmeran kvadratnom korenu iz temperature (termalna brzina). Neposredno pre sudara u trenutku t , brzina elektrona je

$$\mathbf{v}(t-0) = \mathbf{v}_T^{(1)} - \frac{e}{m} \mathbf{E}t, \quad (1.9)$$

gde je naelektrisanje elektrona $-e < 0$. Neposredno nakon sudara u trenutku t , brzina elektrona je

$$\mathbf{v}(t+0) = \mathbf{v}_T^{(2)} \quad (1.10)$$

pri čemu je $|\mathbf{v}_T^{(1)}| = |\mathbf{v}_T^{(2)}|$. Gubitak energije uočenog elektrona nakon sudara u trenutku t je

$$\Delta \mathcal{E} = \frac{m}{2} [\mathbf{v}(t+0)^2 - \mathbf{v}(t-0)^2] = e \mathbf{E} \cdot \mathbf{v}_T^{(1)} - \frac{e^2 \mathbf{E}^2}{2m} t^2. \quad (1.11)$$

Nakon usrednjavanja po svim pravcima brzine $\mathbf{v}_T^{(1)}$, prvi sabirak na desnoj strani poslednje jednačine daje nulu, pa je gubitak energije elektrona nakon sudara u trenutku t usrednjen po svim pravcima jednak

$$\langle \Delta \mathcal{E} \rangle_{\text{dir}} = -\frac{e^2 \mathbf{E}^2}{2m} t^2. \quad (1.12)$$

- (b) Pošto je vreme t koje protekne između dva uzastopna sudara slučajna veličina (čiju smo raspodelu našli u prethodnom zadatku), srednji gubitak energije elektrona po sudaru je

$$\langle \Delta \mathcal{E} \rangle_{\text{dir}, t} = \int_0^{+\infty} dt w(t) \left(-\frac{e^2 \mathbf{E}^2}{2m} t^2 \right) = -\frac{e^2 \mathbf{E}^2 \tau^2}{m}. \quad (1.13)$$

U zapremini ΔV provodnika ima $\Delta N = n \Delta V$ elektrona, gde je n koncentracija elektrona. Tokom infinitezimalnog intervala Δt , broj elektrona koji pretrpe sudar je $\Delta N_{\text{coll}} = \Delta N \times (\Delta t / \tau)$, a svaki od njih u srednjem izgubi energiju $\langle \Delta \mathcal{E} \rangle_{\text{dir}, t}$. Zato je snaga toplotnih gubitaka u jedinici zapremine jednaka

$$p = \frac{\Delta N_{\text{coll}} \langle \Delta \mathcal{E} \rangle_{\text{dir}, t}}{\Delta t \Delta V} = - \underbrace{\frac{ne^2 \tau}{m}}_{\mathbf{j}} \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} = -\mathbf{j} \cdot \mathbf{E}, \quad (1.14)$$

gde je \mathbf{j} gustina električne struje. Polazeći od dobijenog Džulovog zakona u diferencijalnom obliku, jednostavno je izvesti Džulov zakon u obliku koji sadrži jačinu struje i otpor ili jačinu struje i pad napona na krajevima provodnika.

3. Rezonovanje je slično kao u prethodnom zadatku: uočimo elektron koji se sudario u trenutku 0 i po prvi put nakon toga u trenutku t . Treba voditi računa o tome da, zbog prisustva gradijenta temperature, $|\mathbf{v}_T^{(1)}| \neq |\mathbf{v}_T^{(2)}|$. Naime, iz jednačine kretanja

$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}(0) + \mathbf{v}_T^{(1)} t - \frac{e \mathbf{E}}{2m} t^2 \quad (1.15)$$

sledi da je razlika temperatura u položajima elektrona u trenucima t i 0 jednaka

$$T(t) - T(0) = \nabla T \cdot [\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)] = \nabla T \cdot \left[\mathbf{v}_T^{(1)} t - \frac{e \mathbf{E}}{2m} t^2 \right]. \quad (1.16)$$

Imajući u vidu da je intenzitet termalne brzine $v_T = a \sqrt{k_B T / m}$, gde je a realna konstanta, sledi da je gubitak energije elektrona nakon sudara u trenutku t jednak

$$\Delta \mathcal{E} = \frac{m}{2} \left[a \frac{k_B}{m} (\nabla T \cdot \mathbf{v}_T^{(1)}) t - a \frac{k_B}{m} \frac{e}{2m} (\nabla T \cdot \mathbf{E}) t^2 + 2 \frac{e}{m} (\mathbf{E} \cdot \mathbf{v}_T^{(1)}) t - \frac{e^2 \mathbf{E}^2}{m^2} t^2 \right]. \quad (1.17)$$

Nakon usrednjavanja po svim pravcima brzine $\mathbf{v}_T^{(1)}$ sledi rezultat

$$\langle \Delta \mathcal{E} \rangle_{\text{dir}} = -\frac{m}{2} \left[a \frac{k_B}{m} \frac{e}{2m} (\nabla T \cdot \mathbf{E}) + \frac{e^2 \mathbf{E}^2}{m^2} \right] t^2, \quad (1.18)$$

odakle se vidi da je doprinos gradijenta temperature snazi toplotnih gubitaka član srazmeran sa $\nabla T \cdot \mathbf{E}$.

4. (a) Zadatak ćemo rešavati u okvirima lokalne elektrodinamike, pa prostorni argument \mathbf{r} možemo izostaviti. Drudeova jednačina kretanja je

$$\frac{d\mathbf{p}(t)}{dt} = -\frac{\mathbf{p}(t)}{\tau} - e \left[\mathbf{E}(t) + \frac{\mathbf{p}(t)}{m} \times \mathbf{B} \right] \quad (1.19)$$

pa iz postavke zadatka sledi

$$\frac{dp_x(t)}{dt} = -\frac{p_x(t)}{\tau} - eE_x(t) - \frac{eB}{m} p_y(t) \quad (1.20)$$

$$\frac{dp_y(t)}{dt} = -\frac{p_y(t)}{\tau} - eE_y(t) + \frac{eB}{m} p_x(t) \quad (1.21)$$

$$\frac{dp_z(t)}{dt} = -\frac{p_z(t)}{\tau}. \quad (1.22)$$

Rešenje tražimo u obliku

$$\mathbf{p}(t) = \mathbf{p}(\omega) e^{-i\omega t} \quad (1.23)$$

odakle, uz korišćenje $E_y(\omega) = \pm iE_x(\omega)$ i uvođenje ciklotronske frekvencije $\omega_c = \frac{eB}{m}$, sledi

$$p_z(\omega) = 0, \quad p_x(\omega) = -\frac{eE_x(\omega)\tau}{1 - i(\omega \mp \omega_c)\tau}, \quad p_y(\omega) = \mp i \frac{eE_x(\omega)\tau}{1 - i(\omega \mp \omega_c)\tau}. \quad (1.24)$$

Dalje je

$$\mathbf{j}(\omega) = -\frac{ne\mathbf{P}(\omega)}{m} = \sigma(\omega)\mathbf{E}(\omega) \quad (1.25)$$

uz

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i(\omega \mp \omega_c)\tau}. \quad (1.26)$$

(b) Talasna jednačina glasi

$$\Delta\mathbf{E}(\mathbf{r},t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}(\mathbf{r},t)}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial \mathbf{j}(\mathbf{r},t)}{\partial t}. \quad (1.27)$$

Njena projekcija na x osu

$$\Delta E_x(\mathbf{r},t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E_x(\mathbf{r},t)}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial j_x(\mathbf{r},t)}{\partial t} \quad (1.28)$$

se nakon zamene predloženog oblika rešenja svodi na sledeću vezu između ω i k :

$$-c^2 k^2 + \omega^2 = -i\omega\sigma(\omega). \quad (1.29)$$

Dielektrična konstanta je definisana kao $c^2 k^2 = \omega^2 \epsilon(\omega)$ (kvadrat kompleksnog frekventno-zavisnog indeksa prelamanja), pa je zato

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{i\sigma(\omega)}{\epsilon_0\omega} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega \mp \omega_c + i/\tau)}, \quad (1.30)$$

gde je uvedena plazmena frekvencija ω_p izrazom $\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\epsilon_0 m}$.

(c) Ako je $E_y = iE_x$, izraz za dielektričnu konstantu se svodi na

$$\begin{aligned} \epsilon(\omega) &= 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega - \omega_c + i/\tau)} \\ &= 1 - \underbrace{\frac{\omega_p \omega_p}{\omega_c \omega} \frac{\omega/\omega_c - 1}{(\omega/\omega_c - 1)^2 + (\omega_c\tau)^{-2}}}_{\text{Re } \epsilon(\omega)} + i \underbrace{\frac{\omega_p \omega_p}{\omega_c \omega} \frac{(\omega_c\tau)^{-1}}{(\omega/\omega_c - 1)^2 + (\omega_c\tau)^{-2}}}_{\text{Im } \epsilon(\omega)} \end{aligned} \quad (1.31)$$

U oblasti $\omega > \omega_p$ važi

$$\frac{\omega}{\omega_c} > \frac{\omega_p}{\omega_c} \gg 1, \quad (1.32)$$

što u kombinaciji sa $\omega_c\tau \gg 1$ daje

$$\text{Re } \epsilon(\omega) \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad \text{Im } \epsilon(\omega) \approx 0. \quad (1.33)$$

Dakle, jednačina $c^2 k^2 = \omega^2 \epsilon(\omega)$ u oblasti $\omega > \omega_p$ ima rešenje $\omega \approx \sqrt{\omega_p^2 + c^2 k^2}$ za proizvoljno k . U oblasti $\omega < \omega_c$, ponovo možemo uzeti $\text{Im } \epsilon(\omega) \approx 0$, dok za realni deo važi $\text{Re } \epsilon(\omega) > 1$, dok za $\omega \rightarrow \omega_c$ važi $\text{Re } \epsilon(\omega) \rightarrow 1$. U okolini $\omega = 0$, tj. za $\omega \ll \omega_c$, realni deo dielektrične konstante može aproksimirati kao

$$\text{Re } \epsilon(\omega) \approx \frac{\omega_p^2}{\omega\omega_c}, \quad (1.34)$$

tj. on divergira kao ω^{-1} pri $\omega \rightarrow 0$. Dakle, za $c^2 k^2 = \omega_c^2$, jednačina $c^2 k^2 / \omega^2 = \epsilon(\omega)$ ima najmanje jedno rešenje $\omega = \omega_c$. Za $c^2 k^2 < \omega_c^2$, kao i za $c^2 k^2 > \omega_c^2$, jednačina $c^2 k^2 / \omega^2 = \epsilon(\omega)$ takođe ima najmanje jedno rešenje u oblasti $\omega \in (0, \omega_c)$. U narednom delu zadatka pokazujemo kako se dobija rešenje u oblasti malih ω , $\omega/\omega_c \ll 1$. Koristeći grafičku metodu, čitalac može detaljnije ispitati postojanje drugih rešenja u intervalu $(0, \omega_c)$.

(d) Koristeći jednačinu (1.34), zaključujemo da je disperziona relacija za helikon vida

$$\omega_{\text{hel}}(k) = \omega_c \frac{c^2 k^2}{\omega_p^2}. \quad (1.35)$$

5. (a) Prema uslovu zadatka, i u vakuumu i u metalu važi jednačina

$$\text{div } \mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega) = 0, \quad (1.36)$$

gde je vektor električne indukcije u vakuumu $\mathbf{D}_{<}(\mathbf{r}, \omega) = \varepsilon_0 \mathbf{E}_{<}(\mathbf{r}, \omega)$, dok u metalu važi $\mathbf{D}_{>}(\mathbf{r}, \omega) = \varepsilon_0 \epsilon(\omega) \mathbf{E}_{>}(\mathbf{r}, \omega)$. Dielektrična konstanta $\epsilon(\omega)$ je data Drudeovim rezultatom

$$\epsilon(\omega) = 1 + i \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 \omega (1 - i \omega \tau)} \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (1.37)$$

gde smo iskoristili aproksimaciju $\omega \tau \gg 1$. Jednačina (1.36) se u oblasti $z > 0$ svodi na

$$iqA = KB, \quad (1.38)$$

dok se u oblasti $z < 0$ dobija

$$iqC = -K'D. \quad (1.39)$$

Prostiranje talasa kroz vakuum opisuje talasna jednačina

$$\Delta \mathbf{E}_{<}(\mathbf{r}, \omega) + \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E}_{<}(\mathbf{r}, \omega) = 0 \quad (1.40)$$

iz koje se dobija

$$K'^2 - q^2 = -\frac{\omega^2}{c^2}. \quad (1.41)$$

U metalu važi talasna jednačina

$$\Delta \mathbf{E}_{>}(\mathbf{r}, \omega) + \epsilon(\omega) \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E}_{>}(\mathbf{r}, \omega) = 0 \quad (1.42)$$

iz koje se dobija

$$K^2 - q^2 = -\epsilon(\omega) \frac{\omega^2}{c^2}. \quad (1.43)$$

Iskoristićemo i uslove koji važe na granici između dve sredine. Tangencijalna komponenta vektora jačine električnog polja \mathbf{E} je neprekidna na granici između vakuuma i metala, tj. $\mathbf{E}_{>,\tau} = \mathbf{E}_{<,\tau}$. Takođe, skok normalne projekcije vektora električne indukcije \mathbf{D} pri prelasku iz vakuuma u metal je jednak površinskoj gustini naelektrisanja, tj. $D_{>,n} - D_{<,n} = \sigma_{\text{sl+ext}}$. Prema uslovima zadatka, $\sigma_{\text{sl+ext}} = 0$, pa važe jednačine

$$E_{x,>|z=0} = E_{x,<|z=0} \implies A = C \quad (1.44)$$

$$(\epsilon(\omega) E_{z,>})_{z=0} = E_{z,<|z=0} \implies \epsilon(\omega) B = D. \quad (1.45)$$

Kombinujući jednačine (1.38), (1.39), (1.41), (1.43), (1.44) i (1.45) dobija se

$$K^2 = K'^2 [\epsilon(\omega)]^2 = -\frac{\omega^2}{c^2} \frac{[\epsilon(\omega)]^2}{1 + \epsilon(\omega)}. \quad (1.46)$$

Zato je

$$c^2 q^2 = c^2 K^2 + \epsilon(\omega) \omega^2 = \omega^2 \frac{\epsilon(\omega)}{1 + \epsilon(\omega)}. \quad (1.47)$$

Koristeći jednačinu (1.37) konačno sledi tražena veza između $c^2 q^2$ i ω^2 :

$$c^2 q^2 = \omega^2 \frac{\omega^2 - \omega_p^2}{2\omega^2 - \omega_p^2}. \quad (1.48)$$

Pošto su K, K' realni brojevi, iz jednačine (1.46) sledi da treba razmatrati samo onu oblast frekvencija u kojoj važi $\epsilon(\omega) < -1$. Koristeći jednačinu (1.37) za dielektričnu konstantu sledi da treba razmatrati samo oblast $\omega^2 < \omega_p^2/2$. Takođe, zbog uslova $K, K' > 0$, imamo da je

$$K = -\frac{\omega}{c} \frac{\epsilon(\omega)}{\sqrt{-(1 + \epsilon(\omega))}}, \quad K' = \frac{\omega}{c} \frac{1}{\sqrt{-(1 + \epsilon(\omega))}}. \quad (1.49)$$

- (b) Ako je $(qc/\omega)^2 \gg 1$, onda jednačina (1.48) ima rešenje $\omega_* \approx \omega_p/\sqrt{2}$. Zbog uslova $\omega^2 < \omega_p^2/2$, uzećemo da je $\omega_*^2 = \frac{\omega_p^2}{2} - (\Delta\omega)^2$, gde je $\Delta\omega \ll \omega_p$. Jednačina (1.37) tada daje

$$\epsilon(\omega) \approx -1 - 4 \left(\frac{\Delta\omega}{\omega_p} \right)^2, \quad (1.50)$$

pa koristeći jednačinu (1.49) dobijamo da je $K \approx K' \approx \frac{\omega_p^2}{2\sqrt{2}c\Delta\omega}$. Pošto je ω_p najveća, a $\Delta\omega$ najmanja frekvencija u problemu, zaključujemo da se talas prostire samo u uskoj oblasti uz površinu metala. Da bismo ispitali polarizaciju talasa, treba da nađemo vezu između koeficijenata A i B (u metalu), odnosno C i D u vakuumu. Koristeći jednačinu (1.48) zaključujemo da je $q^2 \approx K^2 \approx K'^2$, pa je $q \approx \pm K$. Uzimajući da je $q \approx K$, iz jednačine (1.38) sledi da je $B = iA$, tj. da u metalu važi $E_z = iE_x$. Iz jednačine (1.39) sledi da je $D = -iC$, tj. da u vakuumu važi $E_z = -iE_x$. Dakle, talas je cirkularno polarizovan, pri čemu su smerovi rotacije vektora \mathbf{E} u vakuumu i metalu suprotni.

Glava 2

Kristalna struktura. Recipročna rešetka

2.1 Zadaci

1. Naći primitivne vektore recipročne rešetke za *fcc* (face-centered cubic) rešetku, ako su njeni primitivni vektori: $\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\mathbf{e}_y + \mathbf{e}_z)$, $\mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(\mathbf{e}_z + \mathbf{e}_x)$ i $\mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y)$.
2. Data je trojka nekomplanarnih vektora $\{\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3\}$, pomoću kojih su obrazovani vektori inverznog triedra $\{\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3\}$. Dokazati sledeća tvrđenja:
 - (a) zapremina inverznog triedra je $\Omega_0 \propto \frac{1}{V_0}$, gde je V_0 zapremina triedra u realnom prostoru;
 - (b) triedar $\{\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2, \mathbf{c}_3\}$ recipročan triedru $\{\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3\}$ je polazni triedar;
 - (c) proizvoljan vektor \mathbf{q} se može zapisati na dva ekvivalentna načina: $\mathbf{q} = \sum_{i=1}^3 \frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{b}_i}{2\pi} \mathbf{a}_i$ i $\mathbf{q} = \sum_{i=1}^3 \frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_i}{2\pi} \mathbf{b}_i$.
3. Natrijum na temperaturi $T \approx 23\text{K}$ menja svoju kristalnu strukturu prelazeći iz *bcc* u *hcp* rešetku. Pretpostavljajući da se gustina kristala ne menja i da je odnos c/a idealan, izračunati konstantu *hcp* rešetke, ako je poznato da je konstanta *bcc* rešetke $a' = 4,23 \text{ \AA}$.
4. Atomi u ravni su smešteni u centrima šestouglova stranice a . Za primitivne vektore su odabrani vektori $\mathbf{a}_1 = \frac{3a}{2}\mathbf{e}_x + \frac{\sqrt{3}a}{2}\mathbf{e}_y$ i $\mathbf{a}_2 = \sqrt{3}a\mathbf{e}_y$. Naći primitivne vektore recipročne rešetke i nacrtati I Brilluovu zonu (IBZ).
5. *Teorema o vezi familije kristalnih ravni i vektora recipročne rešetke*
 - \Rightarrow Za svaku familiju kristalnih ravni međusobne udaljenosti d postoje vektori recipročne rešetke ortogonalni na ravni od kojih je najkraći dužine $\frac{2\pi}{d}$;
 - \Leftarrow Za svaki vektor recipročne rešetke \mathbf{K} postoji familija kristalnih ravni na međusobnom rastojanju d ortogonalna na taj vektor, pri čemu je $\frac{2\pi}{d}$ dužina najkraćeg vektora recipročne rešetke paralelnog sa \mathbf{K} .
6. Pokazati da su preseki kristalne ravni $(h \ k \ l)$ sa osama određenim primitivnim vektorima direktne rešetke dati relacijom: $h : k : l = \frac{1}{x_1} : \frac{1}{x_2} : \frac{1}{x_3}$. Dalje, pokazati da je vektor recipročne rešetke $\mathbf{K} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$ normalan na ravan $(h \ k \ l)$ direktne rešetke.
7. Skicirati ravni *fcc* rešetke određene Milerovim indeksima $(1 \ 0 \ 0)$, $(1 \ 1 \ 0)$ i $(1 \ 1 \ 1)$ i pritom označiti elementarne vektore translacija u tim ravnima.
8. Milerovi indeksi dveju ravni u kubnom kristalu su $(0 \ 0 \ 1)$ i $(h_2 \ 1 \ 1)$. Naći h_2 tako da je kosinus ugla koji zaklapaju normale ovih dveju ravni jednak $1/\sqrt{3}$.
9. Odrediti Milerove indekse kristalne ravni koja sadrži 3 čvora određena vektorima: $\mathbf{R}_1 = \mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2$, $\mathbf{R}_2 = 2\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_3$ i $\mathbf{R}_3 = 3\mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3$ gde su $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ elementarni vektori translacija kristalne rešetke.
10. Eksperimenti pokazuju da je maksimum difrakcije X-zračenja koji potiče od $(2 \ 0 \ 0)$ ravni *fcc* C_{60} kristala ¹ (konstanta rešetke $a = 14,11 \text{ \AA}$) izuzetno slab. Pretpostavljajući da se gustina

¹W. Krätschmer, Nature **347**, 354–358 (1990).

naelektrisanja fulerena može aproksimirati ravnomerno naelektrisanom sferom poluprečnika $R = 3,5 \text{ \AA}$, izračunati form faktor molekula fulerena i pokazati da je maksimum $(2\ 0\ 0)$ ravni znatno slabiji od maksimuma koji potiče od $(1\ 1\ 1)$ ravni.

11.
 - (a) Pokazati da strukturni faktor za monoatomski *hcp* kristal može uzimati samo vrednosti $1 + e^{in\pi/3}$, gde je $n = 1, \dots, 6$.
 - (b) Pokazati da svi čvorovi recipročne rešetke u ravni koja sadrži $\mathbf{K} = 0$ i normalna je na *c*-osu imaju strukturni faktor različit od nule.
 - (c) Pokazati da se ravni recipročne rešetke normalne na *c*-osu u kojima postoje čvorovi sa nultim strukturnim faktorom naizmenično smenjuju sa ravnima u kojima takvi čvorovi ne postoje.
 - (d) Pokazati da se odbacivanjem svih čvorova recipročne rešetke sa nultim strukturnim faktorom u jednoj takvoj ravni trougaona rešetka prevodi u saćastu.
12. Pokazati da je provodnost tetragonalnog kristala izotropna u ravni normalnoj na *c*-osu.

2.2 Odabrana rešenja

1. Primitivni vektori recipročne rešetke se izražavaju preko primitivnih vektora kristalne rešetke izrazima:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{V_0}, \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{V_0}, \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{V_0}, \quad (2.1)$$

gde je $V_0 = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) = a^3/4$ zapremina elementarne ćelije *fcc* rešetke. Prvi primitivni vektor recipročne rešetke je:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{a/2(1,0,1) \times a/2(1,1,0)}{V_0} = \frac{a^2\pi}{4V_0} \begin{vmatrix} \mathbf{e}_x & \mathbf{e}_y & \mathbf{e}_z \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{vmatrix} = \frac{2\pi}{a}(-1,1,1). \quad (2.2)$$

Na isti način nalazimo i preostala dva primitivna vektora recipročne rešetke:

$$\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(1, -1, 1), \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(1, 1, -1). \quad (2.3)$$

2. (a) Zapremina elementarne ćelije recipročne rešetke jednaka je mešovitom proizvodu njenih vektora. Koristeći vektorski identitet $\mathbf{A} \times (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = (\mathbf{A} \cdot \mathbf{C})\mathbf{B} - (\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})\mathbf{C}$ nalazimo:

$$\begin{aligned} \Omega_0 &= \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) = \frac{(2\pi)^3}{V_0^3} (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) \cdot \left[\underbrace{(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)}_{\mathbf{A}} \times \left(\underbrace{\mathbf{a}_1}_{\mathbf{B}} \times \underbrace{\mathbf{a}_2}_{\mathbf{C}} \right) \right] \\ &= \frac{(2\pi)^3}{V_0^3} (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) \left[\underbrace{\mathbf{a}_1}_{=V_0} \cdot \underbrace{(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)}_{\cdot \mathbf{a}_2} - \underbrace{\mathbf{a}_2}_{=0} \cdot \underbrace{(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)}_{\cdot \mathbf{a}_1} \right] = \frac{(2\pi)^3}{V_0} \end{aligned} \quad (2.4)$$

- (b) Koristeći izraze (2.1) za vektore recipročne rešetke i vektorski identitet iz dela zadatka a), lako dolazimo do ekvivalencije $\mathbf{c}_1 \equiv \mathbf{a}_1$.
- (c) Proizvoljan vektor \mathbf{q} može da se razvije u bazu koji čine primitivni vektori recipročne rešetke $\mathbf{q} = \sum_{i=1}^3 \alpha_i \mathbf{a}_i$. Iz skalarnog proizvoda $\mathbf{q} \cdot \mathbf{b}_j$ služeći se relacijama $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$ dobijamo $\alpha_j = \mathbf{q} \cdot \mathbf{b}_j / (2\pi)$. Slično, raspisujući proizvoljan vektor \mathbf{q} u bazu primitivnih vektora recipročne rešetke $\mathbf{q} = \sum_{i=1}^3 \beta_i \mathbf{b}_i$ dobijamo $\beta_j = \mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_j / (2\pi)$.
3. *hcp* rešetka nije Bravaisova ali se svodi na heksagonalnu rešetku sa dva atoma u bazu. Primitivni vektori heksagonalne rešetke i položaji atoma u bazu su:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= a(1,0,0), \quad \mathbf{a}_2 = a/2(1, \sqrt{3}, 0), \quad \mathbf{a}_3 = c(0,0,1), \\ \mathbf{d}_1 &= 0, \quad \mathbf{d}_2 = (a/2, a\sqrt{3}/6, c/2). \end{aligned} \quad (2.5)$$

Odnos c/a se naziva *idealnim* kada je rastojanje između atoma 1 i 2 jednako konstanti rešetke a , tj. $|\mathbf{d}_2| = \sqrt{a^2/3 + c^2/4} = a$, odakle je $c/a = \sqrt{8/3}$. Zapremina jedinične ćelije *hcp* rešetke je $V_0^{hcp} = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) = a^2 c \sqrt{3}/2$, odnosno za idealni c/a odnos $V_0^{hcp} = a^3 \sqrt{2}$. S druge strane, *bcc* rešetka se može predstaviti kao prosta kubna konstante a' sa dva atoma u bazu. Kako se po uslovu zadatka gustina kristala ne menja prilikom strukturnog faznog prelaza, sledi

$$\rho = \frac{2m_{\text{Na}}}{V_0^{hcp}} = \frac{2m_{\text{Na}}}{a^3 \sqrt{2}} = \frac{2m_{\text{Na}}}{(a')^3}, \quad (2.6)$$

odakle je $a = a'/2^{1/6} = 3,77 \text{ \AA}$.

5. Videti udžbenik [1], Glava 5, odeljak LATTICE PLANES, strane 89-91.
6. (a) Odaberimo (bilo koju) ravan kojoj je vektor \mathbf{K} ortogonalan. Za sve tačke \mathbf{r} u ovoj ravni važi da je $\mathbf{r} \cdot \mathbf{K} = A$ gde je A konstanta. Ako odaberemo presek ravni i prave čiji je pravac zadat vektorom \mathbf{a}_1 onda za ovu tačku važi $\mathbf{r} = x_1 \mathbf{a}_1$ i još

$$x_1 \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{K} = (h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3) \cdot x_1 \mathbf{a}_1 = 2\pi h x_1 = A. \quad (2.7)$$

Na sličan način je $x_2 \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{K} = 2\pi k x_2$ i $x_3 \mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{K} = 2\pi l x_3$, te pošto su sva tri skalarna proizvoda jednaka A sledi $h : k : l = \frac{1}{x_1} : \frac{1}{x_2} : \frac{1}{x_3}$.

(b) Odaberimo tri vektora $x_1\mathbf{a}_1$, $x_2\mathbf{a}_2$ i $x_3\mathbf{a}_3$ čiji vrhovi leže u ravni (hkl). Njihove razlike

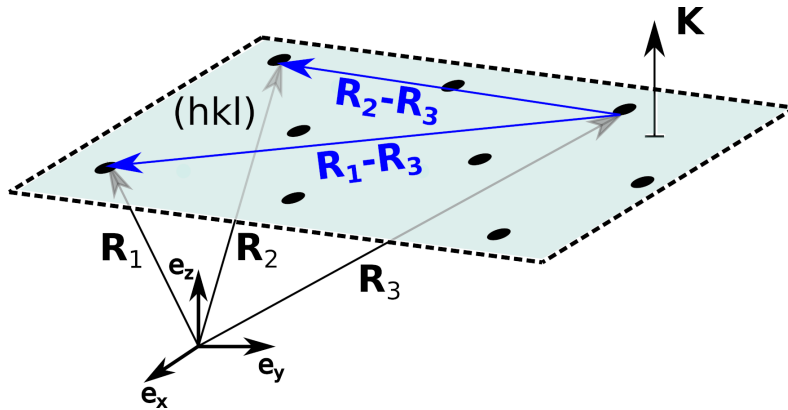
$$\begin{aligned}\Delta\mathbf{r}_1 &= x_1\mathbf{a}_1 - x_2\mathbf{a}_2 = \frac{A}{2\pi} \left(\frac{\mathbf{a}_1}{h} - \frac{\mathbf{a}_2}{k} \right), \\ \Delta\mathbf{r}_2 &= x_1\mathbf{a}_1 - x_3\mathbf{a}_3 = \frac{A}{2\pi} \left(\frac{\mathbf{a}_1}{h} - \frac{\mathbf{a}_3}{l} \right),\end{aligned}\quad (2.8)$$

paralelne su ravni (hkl). Kako je $\mathbf{K} \cdot \Delta\mathbf{r}_1 = \mathbf{K} \cdot \Delta\mathbf{r}_2 = 0$ sledi da je $\mathbf{K} \perp \Delta\mathbf{r}_1, \Delta\mathbf{r}_2$ a prema tome $\mathbf{K} \perp (hkl)$.

9. Tačka u kristalnoj ravni (hkl) se može predstaviti na sledeći način

$$\begin{aligned}\mathbf{r} &= \mathbf{R}_3 + \alpha(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_3) + \beta(\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_3) \\ &= (\alpha + 2\beta)\mathbf{a}_1 + (3 - 4\alpha - 3\beta)\mathbf{a}_2 + (1 - \alpha)\mathbf{a}_3 \\ &= x_1\mathbf{a}_1 + x_2\mathbf{a}_2 + x_3\mathbf{a}_3.\end{aligned}\quad (2.9)$$

U koordinatama primitivnih vektora rešetke tačka prodora prave čiji je vektor pravca \mathbf{a}_1 kroz



Slika 2.1: Skica proizvoljne kristalne ravni.

ravan (hkl) je $(a_1, 0, 0)$. Iz (2.9) sledi da je $\alpha = 1$ i $\beta = -\frac{1}{3}$, odakle se dobija $x_1 = \alpha + 2\beta = \frac{1}{3}$. Na sličan način, tačke prodora pravih čiji su vektori pravca \mathbf{a}_2 i \mathbf{a}_3 u bazu primitivnih vektora rešetke date su izrazima $(0, x_2, 0)$ i $(0, 0, x_3)$, respektivno. Iz (2.9) na sličan način nalazimo $x_2 = \frac{1}{2}$ i $x_3 = -\frac{1}{5}$, te su traženi Milerovi indeksi $(hkl) = (325)$.

10. Intenzitet reflektovanog zračenja je proporcionalan kvadratu *strukturnog faktora* $S_{\mathbf{K}}$, koji zavisi od *geometrijskog strukturnog faktora* (rasporeda jona unutar bazisa) i *atomske form faktora* (vrste jona koji čine bazis) (videti [1], jednačina 6.21):

$$S_{\mathbf{K}} = \sum_j f_j(\mathbf{K}) e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{d}_j}. \quad (2.10)$$

Atomski form faktor je dat relacijom (videti [1], jednačina 6.22):

$$f(\mathbf{K}) = -\frac{1}{e} \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}), \quad (2.11)$$

gde je $-e$ naelektrisanje elektrona a $\rho(\mathbf{r})$ je raspodela elektronskog naelektrisanja jona. Kako smo fuleren aproksimirali ravnomerno naelektrisanom sferom, raspodela elektronskog naelektrisanja je $\rho(\mathbf{r}) = -\frac{360e}{4\pi R^2} \delta(r - R)$. Konstantu proporcionalnosti smo odredili integrirajući raspodelu $\rho(\mathbf{r})$ po celom prostoru uz uslov da fuleren sadrži 360 elektrona. Iz jednačine 2.11 dobijamo:

$$f(\mathbf{K}) = \frac{360}{4\pi R^2} \int_0^\infty dr r^2 \delta(r - R) \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\theta d\theta \sin\theta e^{iKr \cos\theta} = \frac{360}{KR} \sin(KR). \quad (2.12)$$

Dakle, u ovom slučaju form faktor zavisi samo od intenziteta vektora \mathbf{K} . Predstavljajući fcc rešetku kao prostu kubnu sa bazisom $\mathbf{d}_j = \{0, a/2(\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y), a/2(\mathbf{e}_y + \mathbf{e}_z), a/2(\mathbf{e}_z + \mathbf{e}_x)\}$,

primitivni vektori recipročne rešetke su $\mathbf{b}_1 = 2\pi/a\mathbf{e}_x$, $\mathbf{b}_2 = 2\pi/a\mathbf{e}_y$, $\mathbf{b}_3 = 2\pi/a\mathbf{e}_z$.² Vektori recipročne rešetke koji odgovaraju datim ravnima su:

$$\mathbf{K}_{(200)} = 2\mathbf{b}_1, \quad \mathbf{K}_{(111)} = \mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3, \quad (2.13)$$

Moduli ovih vektora su $K_{(200)} = 2 \cdot 2\pi/a$ i $K_{(111)} = \sqrt{3} \cdot 2\pi/a$. Form faktore dobijamo iz 2.12:

$$f_{(200)} = 360 \frac{\sin(4\pi R/a)}{4\pi R/a} = 0,008, \quad f_{(111)} = 360 \frac{\sin(2\pi\sqrt{3}R/a)}{2\pi\sqrt{3}R/a} = 0,16. \quad (2.14)$$

U ovom slučaju su svi joni identični, tako da se intenziteti zračenja reflektovanog od ravni (200) i (111) odnose kao:

$$\frac{I_{(111)}}{I_{(200)}} \propto \frac{|S_{(111)}|^2}{|S_{(200)}|^2} = \frac{f_{(111)}^2}{f_{(200)}^2} \frac{\left| \sum_j e^{i\mathbf{K}_{(111)} \cdot \mathbf{d}_j} \right|^2}{\left| \sum_j e^{i\mathbf{K}_{(200)} \cdot \mathbf{d}_j} \right|^2} = \frac{0,16^2}{0,008^2} \frac{4^2}{4^2} = 400, \quad (2.15)$$

tj. intenzitet koji odgovara (200) ravni je znatno manji od onog koji odgovara (111) ravni.

11. (a) Primitivni vektori *hcp* rešetke i njen bazis dati su u rešenju zadatka 2.2. Budući da su atomi u bazisu identični strukturni faktor *hcp* rešetke dat je izrazom

$$\begin{aligned} S_{\mathbf{K}} &= \sum_{j=1}^n e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{d}_j} = e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{d}_1} + e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{d}_2} = \\ &= 1 + e^{i2\pi((m_1+m_2)/3+m_3/2)} = 1 + e^{in\pi/3}, \end{aligned} \quad (2.16)$$

gde je $\mathbf{K} = m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2 + m_3\mathbf{b}_3$ i $n = (m_1 + m_2)/3 + m_3/2$ može biti bilo koji ceo broj. S obzirom na periodičnost faze $e^{in\pi/3}$, strukturni faktor $S_{\mathbf{K}}$ može uzeti samo 6 različitih vrednosti.

- (b) $S_{\mathbf{K}} = 0$ kada je $n = \pm 3, \pm 9, \pm 15 \dots$, tj. kada n pri deljenju sa 6 daje ostatak 3. Za sve vektore recipročne rešetke čiji vrhovi leže u ravni koja je normalna je na *c*-osu i ujedno sadrži $\mathbf{K} = 0$ važi da je $m_3 = 0$. Stoga je $n = 2(m_1 + m_2)$, tj. paran broj, pa ne može dati ostatak 3 pri deljenju sa 6, te je $S_{\mathbf{K}} \neq 0$ za sve vektore iz ove ravni.
- (c) Ravni normalne na *c*-osu su indeksirane celim brojem m_3 . Ukoliko je m_3 paran, onda je i $n = 2(m_1 + m_2) + 3m_3$ parno te ne može dati ostatak 3 pri deljenju sa 6 pa je u ovoj ravni uvek $S_{\mathbf{K}} \neq 0$. S druge strane, ako je m_3 neparno, mogu se naći čvorovi u m_3 ravni za koji je $S_{\mathbf{K}} = 0$. To znači da se ravni u kojima postoje čvorovi sa nultim strukturnim faktorom naizmenično smenjuju sa ravnima u kojima takvi čvorovi ne postoje.
- (d) Iz prethodnog dela zadatka vidimo da je m_3 je neparno. Onda $3m_3$ daje ostatak 3 pri deljenju sa 6, pa je $2(m_1 + m_2)$ deljivo sa 6, odnosno $m_1 + m_2$ je deljivo sa 3. Da se trougaona rešetka zaista prevodi u sačastu čitalac će najlakše moći da se uveri ako nacrtatrougaonu rešetku, indeksira njene čvorove sa (m_1, m_2) a onda obriše sve čvorove za koje važi da je $m_1 + m_2$ deljivo sa 3.

²Kada su u pitanju Milerovi indeksi, *bcc* i *fcc* rešetka se po pravilu predstavljaju kao prosta kubna rešetka sa odgovarajućim bazisom.

Glava 3

Zomerfeldova teorija metala

3.1 Zadaci

1. Koristeći Zomerfeldov razvoj, izvesti relaciju za specifični toplotni kapacitet pri konstantnoj zapremini idealnog elektronskog gasa na niskim temperaturama.
2. (a) Za gas slobodnih elektrona u 2D izraziti radijus r_s i koncentraciju n preko Fermijevog talasnog vektora k_F , a zatim pokazati da gustina elektronskih nivoa ne zavisi od energije.
(b) Koristeći Zomerfeldov razvoj koncentracije elektrona n , izraziti hemijski potencijal μ kao funkciju temperature. Nakon toga, zamenjujući direktno analitički oblik Fermijeve raspodele $f(\varepsilon)$ u izraz $n = \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon g(\varepsilon)f(\varepsilon)$ pokazati da rezultat koji se dobija za μ nije konzistentan sa rezultatom koji daje Zomerfeldov razvoj. Prokomentarisati rezultat.

3.2 Odabrana rešenja

1. Izvođenje Zomorfeldovog razvoja se može naći u [1] Apendiks C. Ovde ga navodimo u obliku u kome se najčešće koristi:

$$\int_{-\infty}^{\infty} H(\varepsilon)f(\varepsilon)d\varepsilon = \int_{-\infty}^{\mu} H(\varepsilon)d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 H'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360}(k_B T)^4 H'''(\mu) + \mathcal{O}\left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^6, \quad (3.1)$$

gde je $f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_B T} + 1}$ Fermi-Dirakova (FD) raspodela a $H(\varepsilon)$ bilo koja funkcija koja teži nuli kad $\varepsilon \rightarrow -\infty$ i divergira ne brže od stepene funkcije ε kad $\varepsilon \rightarrow +\infty$. Da bismo iskoristili Zomorfeldov razvoj, potrebno je da svedemo izraze za elektronsku gustinu $n = N/V$ i unutrašnju energiju po jedinici zapremine $u = U/V$ na odgovarajući oblik. Ove dve veličine se mogu predstaviti kao integral FD raspodele u impulsnom prostoru

$$\begin{aligned} n &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} f_{\sigma}(\mathbf{k}) \rightarrow \frac{2}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} f(\varepsilon(\mathbf{k})), \\ u &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \varepsilon(\mathbf{k}) f_{\sigma}(\mathbf{k}) \rightarrow \frac{2}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \underbrace{\varepsilon(\mathbf{k}) f(\varepsilon(\mathbf{k}))}_{F(\varepsilon(\mathbf{k}))}, \end{aligned} \quad (3.2)$$

gde smo dodali faktor 2 jer smo pretpostavili degeneraciju elektronskog gasa po spinu. Energija slobodnih elektrona je $\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, odakle je $k^2 dk = \frac{m^{3/2} 2^{1/2}}{\hbar^3} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon$, pa unutrašnju energiju po jedinici zapremine (i slične integrale) prevodimo u integral po energiji:

$$\frac{2}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} F(\varepsilon(\mathbf{k})) = \int_0^{\infty} dk \frac{k^2}{\pi^2} F\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right) = \int_0^{\infty} \frac{m^{3/2} 2^{1/2}}{\hbar^3 \pi^2} \varepsilon^{1/2} F(\varepsilon) d\varepsilon = \int_{-\infty}^{\infty} g(\varepsilon) F(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (3.3)$$

U ovom izrazu smo uveli *gustinu stanja elektrona*:

$$g(\varepsilon) = \begin{cases} 0, & \varepsilon < 0, \\ \frac{m^{3/2} 2^{1/2}}{\hbar^3 \pi^2} \varepsilon^{1/2}, & \varepsilon > 0 \end{cases} \quad (3.4)$$

Izražavajući elektronsku gustinu i unutrašnju energiju preko gustine stanja, dobijamo:

$$\begin{aligned} n &= \int_{-\infty}^{\infty} g(\varepsilon)f(\varepsilon)d\varepsilon = \int_{-\infty}^{\mu} g(\varepsilon)d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 g'(\mu) + \dots, \\ u &= \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon g(\varepsilon)f(\varepsilon)d\varepsilon = \int_{-\infty}^{\mu} \varepsilon g(\varepsilon)d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 (g(\mu) + \mu g'(\mu)) + \dots \end{aligned} \quad (3.5)$$

FD raspodela se na niskim temperaturama od step funkcije razlikuje samo u uskoj oblasti $\sim k_B T$ oko μ . Pošto je za $T \ll T_F$ hemijski potencijal približno jednak Fermijevoj energiji, možemo da transformišemo prvi član u Zomorfeldovom razvoju na sledeći način:

$$\int_0^{\mu} H(\varepsilon)d\varepsilon = \int_0^{\varepsilon_F} H(\varepsilon)d\varepsilon + (\mu - \varepsilon_F)H(\varepsilon_F), \quad (3.6)$$

gde smo koristili teoremu o srednjoj vrednosti integrala i uračunali da ne postoje stanja sa negativnom energijom. Elektronsku gustinu $n = \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon)d\varepsilon$ na $T = 0$ dobijamo iz (3.1) zamenjujući $T = 0$ i $\mu = \varepsilon_F$. Pošto se elektronska gustina ne menja sa temperaturom, izjednačavajući n na $T = 0$ i $T \neq 0$ i koristeći (3.6) iz (3.1) dobijamo

$$(\mu - \varepsilon_F)g(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 g'(\varepsilon_F) = 0, \quad (3.7)$$

odakle zamenjujući izraz za gustinu stanja dobijamo prvu popravku hemijskog potencijala na niskim temperaturama

$$\mu = \varepsilon_F \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right). \quad (3.8)$$

Na sličan način unutrašnja energija po jedinici zapremine je

$$\begin{aligned} u &= \underbrace{\int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon}_{u_0} + (\mu - \varepsilon_F) \varepsilon_F g(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 (g(\varepsilon_F) + \varepsilon_F g'(\varepsilon_F)) + \dots \\ &= u_0 + \varepsilon_F \underbrace{\left((\mu - \varepsilon_F) g(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g'(\varepsilon_F) \right)}_{=0} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g(\varepsilon_F) + \dots, \end{aligned} \quad (3.9)$$

odnosno do drugog reda po temperaturi

$$u = u_0 + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g(\varepsilon_F). \quad (3.10)$$

Sada lako nalazimo specifični toplotni kapacitet po jediničnoj zapremini

$$c_V = \frac{C_V}{V} = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T g(\varepsilon_F) = \frac{\pi^2}{2} \frac{k_B T}{\varepsilon_F} n k_B. \quad (3.11)$$

2. (a) Elektronska gustina 2D elektronskog gasa (2DEG) je

$$n = \frac{2}{(2\pi)^2} \int_{k < k_F} d^2 \mathbf{k} = \frac{4\pi}{(2\pi)^2} \int_0^{k_F} k dk = \frac{k_F^2}{2\pi}. \quad (3.12)$$

Zajcov (Seitz) radijus je radijus sfere čija je zapremina jednaka zapremini gasa po elektronu. U 2D je to površina kruga, tako da je $V/N = 1/n = \pi r_s^2$, odnosno $r_s = \sqrt{2}/k_F$. Analogno 3D elektronskom gasu i jednačini (3.3) fizičke veličine poput unutrašnje energije možemo da izrazimo preko gustine elektronskih stanja

$$\frac{2}{(2\pi)^2} \int_{k < k_F} d^2 \mathbf{k} F(\varepsilon(\mathbf{k})) = \frac{2}{2\pi^2} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\infty dk k F(\varepsilon(\mathbf{k})) = \int_{-\infty}^\infty g(\varepsilon) F(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (3.13)$$

a pošto je i kod 2DEG $k dk = m/\hbar^2 d\varepsilon$ dobijamo da *gustina stanja ne zavisi od energije*

$$g(\varepsilon) = \begin{cases} 0, & \varepsilon < 0, \\ \frac{m}{\pi \hbar^2}, & \varepsilon > 0. \end{cases} \quad (3.14)$$

što predstavlja jednu od najvažnijih razlika između 2D i 3D elektronskog gasa. Drugi način da se definiše gustina stanja je preko Dirakove delta funkcije

$$g(\varepsilon) = \frac{2}{(2\pi)^2} \int d^2 \mathbf{k} \delta\left(\varepsilon - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right), \quad (3.15)$$

odakle se takođe dobija izraz (3.14) za gustinu stanja 2DEG.

(b) Koristeći Zomerfeldov razvoj (3.1) elektronska gustina je

$$n = \int_{-\infty}^\infty g(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^\mu g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{m\mu}{\pi \hbar^2}, \quad (3.16)$$

tj. ne zavisi od temperature jer su svi članovi u razvoju po temperaturi nula osim prvog u razvoju nula pošto $g(\varepsilon)$ ne zavisi od energije. Zamenjujući n iz (3.12) u Zomerfeldov razvoj dobijamo hemijski potencijal $\mu = \varepsilon_F$ na bilo kojoj temperaturi. Ukoliko integral iz (3.16) rešimo direktno, bez primene Zomerfeldovog razvoja, sledi

$$n = \int_{-\infty}^\infty g(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{m}{\pi \hbar^2} \int_0^\infty d\varepsilon \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}} + 1} = \frac{m}{\pi \hbar^2} \int_0^\infty d\varepsilon \frac{e^{-\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}}}{1 + e^{\frac{-\varepsilon - \mu}{k_B T}} + 1}, \quad (3.17)$$

odakle kada uvedemo smenu $z = e^{-\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}}$ sledi

$$n = \frac{mk_B T}{\pi \hbar^2} \int_0^{e^{\mu/k_B T}} \frac{dz}{1+z} = \frac{mk_B T}{\pi \hbar^2} \ln(1 + e^{\frac{\mu}{k_B T}}). \quad (3.18)$$

Iz (3.12) je $\frac{n\pi\hbar^2}{m} = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \varepsilon_F$ pa se izraz (3.18) svodi na

$$\varepsilon_F = \mu + k_B T \ln(1 + e^{-\mu/k_B T}). \quad (3.19)$$

U slučaju kada je $T \ll T_F$ važi da je $e^{-\mu/k_B T} \ll 1$ pa logaritam možemo da razvijemo i zadržimo samo prvi član, odakle se zavisnost hemijskog potencijala od temperature može izraziti na sledeći način

$$\mu \approx \varepsilon_F - k_B T e^{-\frac{\varepsilon_F}{k_B T}}. \quad (3.20)$$

Dakle, hemijski potencijal 2DEG ipak zavisi od temperature. Ovaj rezultat se očigledno razlikuje od onog koji daje Zomerfeldov razvoj zato što $e^{-\frac{\varepsilon_F}{k_B T}}$ nije analitička funkcija T za $T = 0$.

Glava 4

Elektroni u periodičnom potencijalu. Blohova teorema

4.1 Zadaci

1. (a) Pokazati da je srednja brzina Blohovich elektrona u n -toj energijskoj zoni data relacijom:

$$\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n(\mathbf{k}).$$

- (b) Naći elemente tenzora inverzne efektivne mase Blohovich elektrona u funkciji energija $\varepsilon_n(\mathbf{k})$, talasnih funkcija $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ i njihovih izvoda. Tenzor inverzne efektivne mase za elektrone se definiše u okolini lokalnog minimuma energijske zone relacijom:

$$[m^{-1}(\mathbf{k})]_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon_n(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j}.$$

2. (a) Naći disperzionu relaciju elektrona u Kronig–Penijevom modelu [4]. Periodični potencijal $V(x+d) = V(x)$ gde je $d = a + b$ dat je relacijom ($V_0 > 0$):

$$V(x) = \begin{cases} V_0, & x \in (-b, 0) \\ 0, & x \in (0, a) \end{cases}$$

- (b) Kronig–Penijev δ -model se dobija iz ovog modela u graničnom slučaju kada $b \rightarrow 0$ i $V_0 \rightarrow \infty$, uz uslov da je $bV_0 \rightarrow \frac{P\hbar^2}{ma}$, gde je P konstanta. Naći i skicirati disperzionu relaciju elektrona u ovom modelu.
- (c) Izračunati gustinu stanja u Kronig–Penijevom δ -modelu. Uveriti se da je na granicama zone gustina stanja divergentna.
3. (a) Pokazati da se opšti izraz za gustinu stanja $g_n(\varepsilon) = 2 \int_{S_n(\varepsilon)} \frac{dS}{(2\pi)^3} \frac{1}{|\nabla \varepsilon_n(\mathbf{k})|}$ u slučaju slobodnih elektrona na Fermijevoj energiji svodi na poznati izraz $g(\varepsilon_F) = mk_F/\hbar^2\pi^2$.
- (b) Razmotriti zonu čiji se izraz za energiju u blizini minimuma zone može predstaviti izrazom $\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \varepsilon_0 + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{k_x^2}{m_x} + \frac{k_y^2}{m_y} + \frac{k_z^2}{m_z} \right)$. Pokazati da, ukoliko je ε dovoljno blizu vrednosti ε_0 (tako da je izraz za zonsku energiju i dalje na snazi), gustina stanja $g_n(\varepsilon)$ je proporcionalna $(\varepsilon - \varepsilon_0)^{1/2}$. Dalje, pod pretpostavkom da kvadratična disperzija za $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ važi sve do ε_F , i razmatrajući osnovno stanje Blohovich elektrona (na $T = 0$), pokazati da je gustina stanja u okolini ε_F oblika:

$$g_n(\varepsilon_F) = \frac{3}{2} \frac{n_e}{\varepsilon_F - \varepsilon_0},$$

gde je n_e doprinos elektrona iz same zone ukupnoj koncentraciji elektrona.

4. Atomi se nalaze na jednodimenzionalnoj rešetki konstante a . Periodični potencijal u kojem se kreću elektroni je vida

$$V(x) = aV_0 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta(x - na), \quad (4.1)$$

gde je V_0 konstanta odgovarajućih dimenzija, videti sliku 4.1.

- (a) U slučaju $V_0 > 0$, odrediti vezu između talasnog vektora i energije elektrona i uveriti se da se ta veza svodi na vezu koju smo dobili razmatrajući Kronig–Penijev δ -model [videti zadatak 2(b)] u kojem treba identifikovati $P \frac{\hbar^2}{ma} \rightarrow aV_0$.
- (b) U slučaju $V_0 < 0$:
- (b1) pokazati da je energija vezanog stanja elektrona koji se kreće u potencijalu $V_1(x) = aV_0\delta(x)$ jednaka $\varepsilon_1 = -\varepsilon_b$, gde je $\varepsilon_b = \frac{ma^2V_0^2}{2\hbar^2}$ energija veze;
- (b2) pokazati da veza između energije ε ($\varepsilon < 0$) i talasnog vektora k za periodični potencijal $V(x)$ glasi

$$\cos(ka) = -2 \frac{\varepsilon_b}{|V_0|} \frac{\sinh(\varkappa a)}{\varkappa a} + \cosh(\varkappa a), \quad (4.2)$$

gde je $\varkappa = \sqrt{-\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}}$;

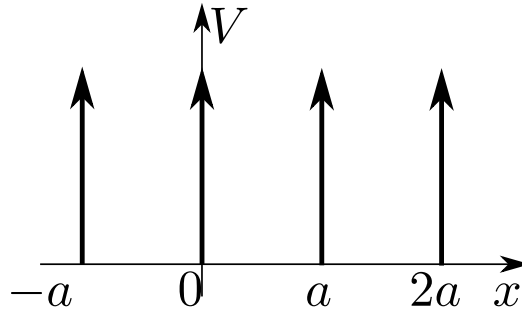
- (b3) pokazati da za $\varepsilon_b > |V_0|$ dozvoljene vrednosti za ε zadovoljavaju

$$-\frac{\hbar^2 \varkappa_+^2}{2m} \leq \varepsilon \leq -\frac{\hbar^2 \varkappa_-^2}{2m}, \quad (4.3)$$

gde su \varkappa_{\pm} rešenja jednačina

$$-2 \frac{\varepsilon_b}{|V_0|} \frac{\sinh(\varkappa_{\pm} a)}{\varkappa_{\pm} a} + \cosh(\varkappa_{\pm} a) = \pm 1; \quad (4.4)$$

- (b4) uveriti se da se u limesu $a \rightarrow \infty$ energijska zona iz dela (b3) sužava do energije $\varepsilon = -\varepsilon_b$ vezanog stanja elektrona iz dela (b1).



Slika 4.1: Periodični potencijal dat jednačinom (4.1) za $V_0 > 0$.

4.2 Odabrana rešenja

2. (a) Šredingerova jednačina u oblasti $0 < x < a$ glasi

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x) = 0 \quad (4.5)$$

i zbog $E > 0$ njeno rešenje je

$$\psi(x) = Ce^{i\alpha x} + De^{-i\alpha x}, \quad 0 < x < a, \quad \alpha = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}. \quad (4.6)$$

Šredingerova jednačina u oblasti $-b < x < 0$ glasi

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) + \frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}\psi(x) = 0 \quad (4.7)$$

i njeno rešenje je

$$\psi(x) = Ae^{i\beta x} + Be^{-i\beta x}, \quad -b < x < 0, \quad \beta = \sqrt{\frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}}. \quad (4.8)$$

U definiciji koeficijenta β smo pretpostavili da za $E - V_0 < 0$ važi $\beta = i\delta$, gde je $\delta = \sqrt{2m(V_0 - E)/\hbar^2}$. Iz uslova neprekidnosti talasne funkcije u tački $x = 0$ sledi

$$A + B = C + D, \quad (4.9)$$

dok iz uslova neprekidnosti prvog izvoda talasne funkcije u $x = 0$ sledi

$$\beta(A - B) = \alpha(C - D). \quad (4.10)$$

Prema Blohovej teoremi, talasna funkcija u oblasti $a < x < a + d$ je $\psi(x) = e^{ikd}\psi(x - d)$, tako da u oblasti $a < x < d$ važi

$$\psi(x) = e^{ikd} \left(Ae^{i\beta(x-d)} + Be^{-i\beta(x-d)} \right), \quad a < x < d. \quad (4.11)$$

Iz uslova neprekidnosti talasne funkcije u tački $x = a$ sledi

$$Ce^{i\alpha a} + De^{-i\alpha a} = e^{ikd} (Ae^{-i\beta b} + Be^{i\beta b}), \quad (4.12)$$

dok iz uslova neprekidnosti prvog izvoda talasne funkcije u $x = a$ sledi

$$\alpha (Ce^{i\alpha a} - De^{-i\alpha a}) = \beta e^{ikd} (Ae^{-i\beta b} - Be^{i\beta b}). \quad (4.13)$$

Jednačine (4.9), (4.10), (4.12) i (4.13) čine homogeni sistem linearnih algebarskih jednačina za koeficijente A, B, C i D . Taj sistem ima netrivialno rešenje pod uslovom da mu je determinanta jednaka nuli, odnosno

$$\det \begin{pmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 \\ \beta & -\beta & -\alpha & \alpha \\ e^{i(kd-\beta b)} & e^{i(kd+\beta b)} & -e^{i\alpha a} & -e^{-i\alpha a} \\ \beta e^{i(kd-\beta b)} & -\beta e^{i(kd+\beta b)} & -\alpha e^{i\alpha a} & \alpha e^{-i\alpha a} \end{pmatrix} = 0. \quad (4.14)$$

Izračunavanje ove determinate konačno daje vezu između talasnog broja k i energije E (koja figuriše u izrazima za α i β)

$$\cos(kd) = \cos(\alpha a) \cos(\beta b) - \frac{\alpha^2 + \beta^2}{2\alpha\beta} \sin(\alpha a) \sin(\beta b). \quad (4.15)$$

Prilikom izvođenja ove relacije smatrali smo da je $E > V_0$; za $0 < E < V_0$ važi $\cos(i\delta b) = \cosh(\delta b)$ i $\sin(i\delta b) = i \sinh(\delta b)$, tako da se u slučaju $0 < E < V_0$ disperziona relacija svodi na

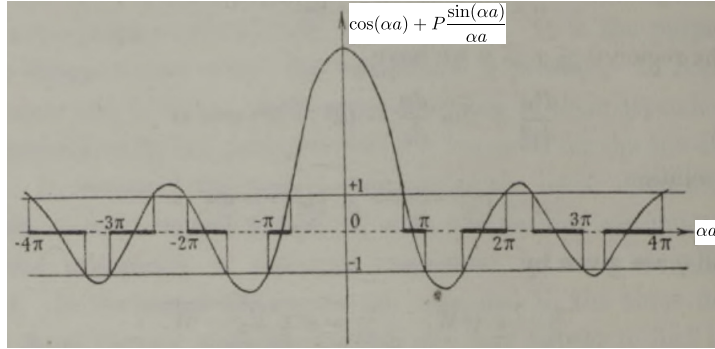
$$\cos(kd) = \cos(\alpha a) \cosh(\delta b) - \frac{\alpha^2 - \delta^2}{2\alpha\delta} \sin(\alpha a) \sinh(\delta b). \quad (4.16)$$

- (b) Zbog $V_0 \rightarrow +\infty$, u ovom delu zadatka ćemo koristiti disperzionu relaciju (4.16). Pošto važi

$$\frac{\alpha^2 - \delta^2}{2\alpha\delta} \sin(\alpha a) \sinh(\delta b) = \frac{1}{2\alpha} \left(2 \frac{2mE}{\hbar^2} b - \frac{2m}{\hbar^2} V_0 b \right) \sin(\alpha a) \frac{\sinh(\delta b)}{\delta b}, \quad (4.17)$$

sledi da se pri $b \rightarrow 0$ i $V_0 \rightarrow +\infty$, uz uslov $bV_0 \rightarrow P \frac{\hbar^2}{ma}$, disperziona relacija (4.16) svodi na

$$\cos(ka) = \cos(\alpha a) + P \frac{\sin(\alpha a)}{\alpha a}. \quad (4.18)$$



Slika 4.2: Desna strana jednačine (4.18) za $P = 3\pi/2$ u funkciji αa . Dozvoljene vrednosti energije su određene uslovom $\left| \cos(\alpha a) + P \frac{\sin(\alpha a)}{\alpha a} \right| \leq 1$, a odgovarajuće oblasti vrednosti promenljive αa su označene punim linijama duž αa ose. Oblasti vrednosti promenljive αa koje odgovaraju nedozvoljenim vrednostima energije su označene isprekidanim linijama duž αa ose. Adaptirano iz [4].

Na slici 4.2 je prikazana zavisnost $\cos(\alpha a) + P \frac{\sin(\alpha a)}{\alpha a}$ od αa , a time posredno od energije E . Uočavamo da se energijski spektar sastoji od razdvojenih oblasti (označenih punim linijama duž αa ose) unutar kojih se energija elektrona kontinualno menja. Te oblasti se nazivaju dozvoljenim zonama, dok se oblasti između njih nazivaju nedozvoljenim (zabranjenim) zonama.

- (c) Gustina stanja, koja se definiše kao broj stanja u jedinici zapremine (u jednodimenzionalnom sistemu, po jedinici dužine), je data izrazom

$$g(\varepsilon) = 2 \int_{\text{IBZ}} \frac{dk}{2\pi} \delta(\varepsilon - E(k)). \quad (4.19)$$

Integracija u jednačini (4.19) se vrši po primitivnoj ćeliji recipročne rešetke (npr. po prvoj Brilluenovoj zoni–IBZ), dok faktor 2 dolazi od spina. Ako jednačina $E(k) = \varepsilon$ ima rešenja k_* koja pripadaju IBZ, onda se $g(\varepsilon)$ može napisati u obliku

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \sum_{k_* \in \text{IBZ}} \left| \frac{dE(k)}{dk} \right|_{k=k_*}^{-1}. \quad (4.20)$$

Izvod $\frac{dE(k)}{dk}$ se dobija polazeći od disperzione relacije (4.16), vodeći računa o tome da je α funkcija energije E , zbog čega imamo

$$\frac{d\alpha}{dk} = \frac{\alpha}{2E} \frac{dE}{dk}. \quad (4.21)$$

Nakon kraćeg računa dobija se

$$\frac{dE}{dk} = 2Ea \frac{\sin(ka)}{\alpha a \sin(\alpha a) - P \left[\cos(\alpha a) - \frac{\sin(\alpha a)}{\alpha a} \right]}. \quad (4.22)$$

Da bi rezultat za $\frac{dE}{dk}$ zavisio samo od E , treba iskoristiti da je

$$|\sin(ka)| = \sqrt{1 - \cos^2(ka)} = \sqrt{1 - \left[\cos(\alpha a) + P \frac{\sin(\alpha a)}{\alpha a} \right]^2}, \quad (4.23)$$

tako da važi

$$\left| \frac{dE}{dk} \right| = 2|E|a \frac{\sqrt{1 - \left[\cos(\alpha a) + P \frac{\sin(\alpha a)}{\alpha a} \right]^2}}{\left| \alpha a \sin(\alpha a) - P \left[\cos(\alpha a) - \frac{\sin(\alpha a)}{\alpha a} \right] \right|}. \quad (4.24)$$

Za dato ε , takvo da je $\left| \cos(\alpha a) + P \frac{\sin(\alpha a)}{\alpha a} \right| < 1$, broj rešenja jednačine $E(k) = \varepsilon$ unutar IBZ je jednak 2 jer $\cos(kd)$ prođe ceo period kada k prolazi IBZ i pri tome svaku vrednost iz intervala $(-1,1)$ uzme tačno 2 puta. Zato je konačan izraz za gustinu stanja

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{\pi \varepsilon a} \frac{\left| \alpha a \sin(\alpha a) - P \left[\cos(\alpha a) - \frac{\sin(\alpha a)}{\alpha a} \right] \right|}{\sqrt{1 - \left[\cos(\alpha a) + P \frac{\sin(\alpha a)}{\alpha a} \right]^2}}, \quad (4.25)$$

pri čemu je u jednačini (4.25) $\alpha = \sqrt{2m\varepsilon/\hbar^2}$.

Na granicama zone, kada je $|\cos(ka)| = \left| \cos(\alpha a) + P \frac{\sin(\alpha a)}{\alpha a} \right| = 1$, broj rešenja jednačine $E(k) = \varepsilon$ unutar IBZ je jednak 1, što znači da bi rezultat za $g(\varepsilon)$ iz jednačine (4.25) u tom slučaju trebalo prepoloviti. Međutim, ta korekcija nema značaja, pošto rezultat (4.25) divergira u tim tačakama.

3. (a) Površ konstantne energije $S_n(\varepsilon_F)$ je Fermijeva sfera, a njen poluprečnik je $k_F = \sqrt{2m\varepsilon_F/\hbar^2}$. Za slobodne elektrone, $\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}$, pa je $|\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n(\mathbf{k})| = \hbar^2 k/m$, gde je $k = |\mathbf{k}|$. Zbog sferne simetrije, integracija po Fermijevoj sferi se svodi na množenje faktorom 4π , odakle konačno sledi rezultat dat u postavci zadatka.
- (b) Za zonu datu u tekstu zadatka važi

$$|\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n(\mathbf{k})| = \hbar \sqrt{\sum_{i \in \{x,y,z\}} \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m_i} \frac{2}{m_i}}, \quad (4.26)$$

dok je površ konstantne energije $S_n(\varepsilon)$ elipsoid

$$\sum_{i \in \{x,y,z\}} \frac{\hbar^2}{2m_i} k_i^2 = \varepsilon - \varepsilon_0. \quad (4.27)$$

Zbog simetrije u odnosu na inverziju kroz koordinantni početak, integral $\int_{S_n(\varepsilon)} \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n(\mathbf{k})|}$ je dovoljno izračunati u oktantu $k_x > 0, k_y > 0, k_z > 0$, u kojem je k_z , kao funkcija k_x, k_y , dato kao

$$k_z(k_x, k_y) = \frac{\sqrt{2m_z}}{\hbar} \sqrt{\varepsilon - \varepsilon_0 - \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_x} - \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_y}}. \quad (4.28)$$

Element površine je

$$dS = dk_x dk_y \sqrt{1 + \left(\frac{\partial k_z}{\partial k_x} \right)^2 + \left(\frac{\partial k_z}{\partial k_y} \right)^2}. \quad (4.29)$$

Koristeći jednačine (4.26), (4.28) i (4.29) konačno dobijamo da je gustina stanja

$$g_n(\varepsilon) = \frac{2}{(2\pi)^3} \times 8 \times \frac{1}{\hbar} \sqrt{\frac{m_z}{2}} \int_{k_x, k_y > 0} \frac{dk_x dk_y}{\sqrt{\varepsilon - \varepsilon_0 - \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_x} - \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_y}}}. \quad (4.30)$$

Ovaj integral se najjednostavnije rešava prelaskom u polarne koordinate

$$k_x = \frac{\sqrt{2m_x}}{\hbar} \sqrt{\varepsilon - \varepsilon_0} r \cos \varphi, \quad k_y = \frac{\sqrt{2m_y}}{\hbar} \sqrt{\varepsilon - \varepsilon_0} r \sin \varphi, \quad (4.31)$$

pri čemu se integracija vrši po $r \in [0,1]$ i $\varphi \in [0, \pi/2]$. Nakon kraćeg računa konačno dobijamo

$$g_n(\varepsilon) = \frac{\sqrt{2m_x m_y m_z}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\varepsilon - \varepsilon_0}. \quad (4.32)$$

Pod pretpostavkom da kvadratična disperzija za $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ važi sve do ε_F , doprinos elektrona iz same zone ukupnoj koncentraciji elektrona je

$$n_e = \int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon_F} d\varepsilon g_n(\varepsilon) = \frac{2}{3} \frac{\sqrt{2m_x m_y m_z}}{\pi^2 \hbar^3} (\varepsilon_F - \varepsilon_0)^{3/2}. \quad (4.33)$$

Koristeći ovaj rezultat, jednostavno se pokazuje da je gustina stanja u okolini ε_F jednaka

$$g_n(\varepsilon_F) = \frac{\sqrt{2m_x m_y m_z}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\varepsilon_F - \varepsilon_0} = \frac{3}{2} \frac{n_e}{\varepsilon_F - \varepsilon_0}. \quad (4.34)$$

4. (b1) Šredingerova jednačina u oblasti $x < 0$ je

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi_1(x) + \frac{2m\varepsilon_1}{\hbar^2} \psi_1(x) = 0, \quad (4.35)$$

i ima rešenje (uzimamo u obzir da $\psi_1(x)$ ne sme da divergira za $x \rightarrow -\infty$)

$$\psi_1(x) = A_1 e^{\gamma x}, \quad x < 0, \quad \gamma = \sqrt{-\frac{2m\varepsilon_1}{\hbar^2}}. \quad (4.36)$$

Analogno, Šredingerova jednačina u oblasti $x > 0$ ima rešenje

$$\psi_1(x) = A_2 e^{-\gamma x}. \quad (4.37)$$

Uslov neprekidnosti talasne funkcije u $x = 0$ daje $A_1 = A_2$. Skok prvog izvoda talasne funkcije pri prolasku kroz tačku $x = 0$ zadovoljava

$$\left(\frac{d\psi_1(x)}{dx} \right)_{x=+0} - \left(\frac{d\psi_1(x)}{dx} \right)_{x=-0} = \frac{2m}{\hbar^2} a V_0 \psi_1(0), \quad (4.38)$$

odakle sledi

$$-2\gamma A_1 = \frac{2m}{\hbar^2} a V_0 A_1. \quad (4.39)$$

Poslednja jednačina ima nenulto rešenje po A_1 pod uslovom

$$\gamma = \frac{m}{\hbar^2} a |V_0|, \quad (4.40)$$

što daje energiju vezanog stanja

$$\varepsilon_1 = -\frac{ma^2 |V_0|^2}{2\hbar^2}. \quad (4.41)$$

Konačan rezultat za normiranu talasnu funkciju je

$$\psi_1(x) = \sqrt{\gamma} e^{-\gamma|x|}. \quad (4.42)$$

(b2) U intervalu $(0, a)$, Šredingerova jednačina glasi

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + \frac{2m\varepsilon}{\hbar^2} \psi(x) = 0, \quad (4.43)$$

i ima rešenje

$$\psi(x) = A e^{\varkappa x} + B e^{-\varkappa x}, \quad x \in (0, a), \quad \varkappa = \sqrt{-\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}}. \quad (4.44)$$

Prema Blohovej teoremi, rešenje Šredingerove jednačine u intervalu $(-a, 0)$ se može rekonstruisati polazeći od rešenja u intervalu $(0, a)$

$$\psi(x) = e^{-ika} \psi(x+a) = e^{-ika} \left(A e^{\varkappa(x+a)} + B e^{-\varkappa(x+a)} \right), \quad x \in (-a, 0). \quad (4.45)$$

Uslov neprekidnosti talasne funkcije u $x = 0$ daje

$$e^{-ika} (A e^{\varkappa a} + B e^{-\varkappa a}) = A + B. \quad (4.46)$$

Iz uslova za skok prvog izvoda talasne funkcije pri prolasku kroz tačku $x = 0$ dobija se

$$\varkappa A - \varkappa B - e^{-ika}(\varkappa A e^{\varkappa a} - \varkappa B e^{-\varkappa a}) = \frac{2m}{\hbar^2} a V_0 (A + B). \quad (4.47)$$

Poslednje dve jednačine imaju netrivialno rešenje po A, B pod uslovom

$$\det \begin{bmatrix} e^{-ika} e^{\varkappa a} - 1 & e^{-ika} e^{-\varkappa a} - 1 \\ -\varkappa (e^{-ika} e^{\varkappa a} - 1) - \frac{2m}{\hbar^2} a V_0 & \varkappa (e^{-ika} e^{-\varkappa a} - 1) - \frac{2m}{\hbar^2} a V_0 \end{bmatrix} = 0 \quad (4.48)$$

Izračunavanje determinante daje

$$\cos(ka) = \frac{ma^2 V_0}{\hbar^2} \frac{\sinh(\varkappa a)}{\varkappa a} + \cosh(\varkappa a), \quad (4.49)$$

što se svodi na izraz dat u postavci zadatka koristeći rešenje dela (b1).

(b3) Dozvoljene vrednosti energije ε zadovoljavaju

$$-1 \leq -2 \frac{\varepsilon_b}{|V_0|} \frac{\sinh(\varkappa a)}{\varkappa a} + \cosh(\varkappa a) \leq 1. \quad (4.50)$$

Razmotrimo najpre levu nejednakost. Koristeći $1 + \cosh(t) = 2 \cosh^2(t/2)$, leva nejednakost se svodi na

$$0 \leq 2 \cosh(\varkappa a/2) \left[-\frac{\varepsilon_b}{|V_0|} \frac{\sinh(\varkappa a/2)}{\varkappa a/2} + \cosh(\varkappa a/2) \right] \quad (4.51)$$

odakle dalje sledi

$$\frac{\tanh(\varkappa a/2)}{\varkappa a/2} \leq \frac{|V_0|}{\varepsilon_b}. \quad (4.52)$$

Pošto je funkcija $\tanh(x)/x$ monotono opadajuća za $x > 0$, pri čemu važi $\tanh(x)/x \rightarrow 1, x \rightarrow 0, \tanh(x)/x \rightarrow 0, x \rightarrow +\infty$, rešenje \varkappa_- jednačine

$$\frac{\tanh(\varkappa_- a/2)}{\varkappa_- a/2} = \frac{|V_0|}{\varepsilon_b} \quad (4.53)$$

postoji pod uslovom $|V_0|/\varepsilon_b < 1$, tj. $\varepsilon_b > |V_0|$. Dakle, za $\varepsilon_b > |V_0|$,

$$\frac{\tanh(\varkappa a/2)}{\varkappa a/2} \leq \frac{\tanh(\varkappa_- a/2)}{\varkappa_- a/2} \Rightarrow \varkappa \geq \varkappa_- \Rightarrow \varepsilon = -\frac{\hbar^2 \varkappa^2}{2m} \leq -\frac{\hbar^2 \varkappa_-^2}{2m}. \quad (4.54)$$

Razmotrimo sada desnu nejednakost, koja se korišćenjem $\cosh(t) - 1 = 2 \sinh^2(t/2)$ svodi na

$$\sinh(\varkappa a/2) \left[-\frac{\varepsilon_b}{|V_0|} \frac{\cosh(\varkappa a/2)}{\varkappa a/2} + \sinh(\varkappa a/2) \right] \leq 0. \quad (4.55)$$

Zbog definicije \varkappa sledi

$$\frac{\varkappa a}{2} \tanh\left(\frac{\varkappa a}{2}\right) \leq \frac{\varepsilon_b}{|V_0|}. \quad (4.56)$$

Funkcija $x \tanh(x)$ je monotono rastuća za $x > 0$ pa jednačina

$$\frac{\varkappa_+ a}{2} \tanh\left(\frac{\varkappa_+ a}{2}\right) = \frac{\varepsilon_b}{|V_0|} \quad (4.57)$$

ima rešenje za proizvoljan odnos $\varepsilon_b/|V_0|$. Dalje imamo

$$\frac{\varkappa a}{2} \tanh\left(\frac{\varkappa a}{2}\right) \leq \frac{\varkappa_+ a}{2} \tanh\left(\frac{\varkappa_+ a}{2}\right) \Rightarrow \varkappa \leq \varkappa_+ \Rightarrow \varepsilon = -\frac{\hbar^2 \varkappa^2}{2m} \geq -\frac{\hbar^2 \varkappa_+^2}{2m}. \quad (4.58)$$

Sumirajući sve dosadašnje rezultate, zaključujemo da pod uslovom $\varepsilon_b > |V_0|$ dozvoljene vrednosti za ε zadovoljavaju

$$-\frac{\hbar^2 \varkappa_+^2}{2m} \leq \varepsilon \leq -\frac{\hbar^2 \varkappa_-^2}{2m}, \quad (4.59)$$

pri čemu \varkappa_{\pm} jesu rešenja jednačina

$$-2 \frac{\varepsilon_b}{|V_0|} \frac{\sinh(\varkappa_{\pm} a)}{\varkappa_{\pm} a} + \cosh(\varkappa_{\pm} a) = \pm 1. \quad (4.60)$$

(b4) Najpre, pošto je

$$\frac{|V_0|}{\varepsilon_b} = \frac{2\hbar^2}{ma^2|V_0|}, \quad (4.61)$$

vidimo da je u limesu $a \rightarrow +\infty$ $|V_0| \ll \varepsilon_b$, pa zona razmatrana u delu (b3) ima smisla. Jednačina (4.53) se može prepisati u obliku

$$\frac{2}{\varkappa_- a} \frac{1 - e^{-\varkappa_- a}}{1 + e^{-\varkappa_- a}} = \frac{|V_0|}{\varepsilon_b}. \quad (4.62)$$

Kada $a \rightarrow +\infty$, ta jednačina ima približno rešenje

$$\varkappa_- \approx \frac{ma|V_0|}{\hbar^2}, \quad (4.63)$$

što se podudara sa rešenjem za γ u delu (b1) [videti jednačinu (4.40)]. Jednačina (4.57) se može prepisati u obliku

$$\frac{\varkappa_+ a}{2} \frac{1 - e^{-\varkappa_+ a}}{1 + e^{-\varkappa_+ a}} = \frac{\varepsilon_b}{|V_0|} \quad (4.64)$$

i u limesu $a \rightarrow +\infty$ ima približno rešenje

$$\varkappa_+ \approx \frac{ma|V_0|}{\hbar^2} \quad (4.65)$$

koje se takođe podudara sa rešenjem za γ u delu (b1) [videti jednačinu (4.40)]. Dakle, u graničnom slučaju $a \rightarrow +\infty$, energijska zona definisana rešenjem dela (b3) se sužava do energije $\varepsilon = -\varepsilon_b$ vezanog stanja koju smo dobili u delu (b1).

Glava 5

Elektroni u slabom periodičnom potencijalu

5.1 Zadaci

1. Razmotriti jednodimenzionalni sistem elektrona u slabom periodičnom potencijalu. Potencijal se može razviti u Furijeov red

$$V(x) = V_0 + V_1 \cos\left(\frac{2\pi x}{a}\right) + V_2 \cos\left(\frac{4\pi x}{a}\right) \dots$$

Izračunati energijski procep na granicama prve Brillueneve zone (između prve i druge energetske zone), kao i u tački $k = 0$ (između druge i treće zone).

2. U okviru modela slabe veze pokazano je da je zavisnost energije elektrona od talasnog vektora u slučaju da talasni vektor leži blizu jedne Bragove ravni data jednačinom:

$$\varepsilon_{\pm}(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} (\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 + \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0) \pm \sqrt{\left[\frac{1}{2} (\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0)\right]^2 + |U_{\mathbf{K}}|^2},$$

gde je \mathbf{K} vektor recipročne rešetke koji određuje Bragovu ravan, $U_{\mathbf{K}}$ je Furijeova komponenta periodičnog potencijala, dok je $\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / (2m)$. Naći brzinu elektrona čiji se talasni vektor nalazi u blizini, kao i na samoj Bragovoj ravni. Potom odrediti tenzor inverzne efektivne mase u ekstremalnoj tački zona i napisati izraze za $\varepsilon_{\pm}(\mathbf{k})$ u blizini ekstremuma zona.

3. Razmotriti Kronig–Peni δ –model definisan u zadatku 2(b) glave 4. Detaljnije, jednodimenzionalni periodični potencijal je zadat kao

$$V(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} P \frac{\hbar^2}{ma} \delta(x - na),$$

gde je P pozitivna realna konstanta, a konstanta rešetke, dok je m masa elektrona.

- (a) Smatrajući da je $P \ll 1$ i koristeći egzaktno rešenje koje smo izveli ranije, izračunati energijski procep između prve i druge energetske zone u tačkama $k = \pm\pi/a$.
 - (b) Izračunati energetske procepe između zona u okviru modela slabe veze i uporediti dobijeni rezultat sa rezultatom dela (a).
4. Razmotriti dvodimenzionalni elektronski gas koji se nalazi u slabom potencijalu kvadratne kristalne rešetke konstante a . Ispitati zonsku strukturu koja nastaje kao posledica slabog potencijala u okolini tačke $\left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right)$, u kojoj je neperturbovani spektar četverostruko degenerisan. Preciznije, odrediti energetske procepe između zona u tački $\left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right)$. Zadatak uraditi u dva slučaja:

(a) $U_{(0, 2\pi/a)} = U_A$, $U_{(2\pi/a, 2\pi/a)} = 0$;

(b) $U_{(0, 2\pi/a)} = 0$, $U_{(2\pi/a, 2\pi/a)} = U_B$.

5.2 Odabrana rešenja

1. Potencijal se može zapisati u obliku

$$V(x) = \sum_{j=-\infty}^{+\infty} \tilde{V}_j \exp\left(i\frac{2\pi}{a}jx\right), \quad (5.1)$$

gde je $\tilde{V}_0 = V_0$, dok je $\tilde{V}_j = V_{|j|}/2$ za $j \neq 0$. Imajući u vidu da je $K = (2\pi/a)j$, vidimo da je \tilde{V}_j Furijeova transformacija periodičnog potencijala ($V_{\mathbf{K}}$ u opštim oznakama). Dakle, na osnovu beleški sa predavanja:

- energijski procep između prve i druge energijske zone se otvara na granicama prve Brillueneve zone, $\pm\pi/a$, i iznosi $2 \times \tilde{V}_1 = V_1$;
- energijski procep između druge i treće energijske zone se otvara u Γ tački (centru prve Brillueneve zone) i iznosi $2 \times \tilde{V}_2 = V_2$.

2. Srednja brzina elektrona u zoni n je $\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \hbar^{-1}\nabla_{\mathbf{k}}\varepsilon_n(\mathbf{k})$. U našem slučaju, $n = \pm$, pa koristeći

$$\nabla_{\mathbf{k}}\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 = \frac{\hbar^2}{m}\mathbf{k}, \quad \nabla_{\mathbf{k}}\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0 = \frac{\hbar^2}{m}(\mathbf{k}-\mathbf{K}) \quad (5.2)$$

sledi

$$\mathbf{v}_{\pm}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar}{2m}(2\mathbf{k}-\mathbf{K}) \pm \frac{\hbar\mathbf{K}}{2m} \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0}{\sqrt{(\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0)^2 + 4|U_{\mathbf{K}}|^2}}. \quad (5.3)$$

Na Braggovoj ravni, gde važi $\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 = \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0$, odnosno talasni vektor \mathbf{k} zadovoljava $\mathbf{K} \cdot (\mathbf{K} - 2\mathbf{k}) = 0$, sledi

$$\mathbf{v}_{\pm}(\mathbf{k})|_{\text{Bragg}} = \frac{\hbar}{2m}(2\mathbf{k}-\mathbf{K}). \quad (5.4)$$

Tenzor inverzne efektivne mase se definiše u okolini ekstremuma (minimuma ili maksimuma) energijske zone, kada je $\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = 0$. Iz prethodnih jednačina vidimo da je taj uslov ispunjen za $\mathbf{k} = \mathbf{K}/2$, pa treba izračunati

$$\frac{1}{\hbar} \left(\frac{\partial v_{\pm,i}(\mathbf{k})}{\partial k_j} \right)_{\mathbf{k}=\mathbf{K}/2}. \quad (5.5)$$

Sledi

$$\begin{aligned} \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\partial v_{\pm,i}(\mathbf{k})}{\partial k_j} \right)_{\mathbf{k}=\mathbf{K}/2} &= \frac{1}{m}\delta_{ij} \pm \frac{K_i}{2m} \left[\left((\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0)^2 + 4|U_{\mathbf{K}}|^2 \right)^{-1/2} \frac{\hbar^2}{m} K_j - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} \left((\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0)^2 + 4|U_{\mathbf{K}}|^2 \right)^{-3/2} \cdot 2(\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0)^2 \frac{\hbar^2}{m} K_j \right]_{\mathbf{k}=\mathbf{K}/2}. \end{aligned} \quad (5.6)$$

Konačno,

$$\frac{1}{\hbar} \left(\frac{\partial v_{\pm,i}(\mathbf{k})}{\partial k_j} \right)_{\mathbf{k}=\mathbf{K}/2} = \frac{1}{m} \left(\delta_{ij} \pm \frac{\hbar^2 K_i K_j}{4m|U_{\mathbf{K}}|} \right). \quad (5.7)$$

Pošto radimo u aproksimaciji slabe veze, potencijal je slab, pa je $|U_{\mathbf{K}}| \ll \hbar^2 \mathbf{K}^2 / (2m)$. Zato, u zoni određenoj znakom $+$, uslov $\mathbf{k} = \mathbf{K}/2$ određuje minimum zone, pa je tenzor inverzne efektivne mase

$$[m_+^{-1}]_{ij} = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\partial v_{+,i}(\mathbf{k})}{\partial k_j} \right)_{\mathbf{k}=\mathbf{K}/2} = \frac{1}{m} \left(\delta_{ij} + \frac{\hbar^2 K_i K_j}{4m|U_{\mathbf{K}}|} \right) \approx \frac{\hbar^2 K_i K_j}{4m^2 |U_{\mathbf{K}}|}. \quad (5.8)$$

S druge strane, u zoni određenoj znakom $-$, uslov $\mathbf{k} = \mathbf{K}/2$ određuje maksimum zone, pa je tenzor inverzne efektivne mase

$$[m_-^{-1}]_{ij} = -\frac{1}{\hbar} \left(\frac{\partial v_{-,i}(\mathbf{k})}{\partial k_j} \right)_{\mathbf{k}=\mathbf{K}/2} = \frac{1}{m} \left(-\delta_{ij} + \frac{\hbar^2 K_i K_j}{4m|U_{\mathbf{K}}|} \right) \approx \frac{\hbar^2 K_i K_j}{4m^2 |U_{\mathbf{K}}|}. \quad (5.9)$$

Vidimo da je efektivna masa elektrona u okolini ekstremuma zone manja od mase elektrona. Izrazi za energiju u blizini $\mathbf{k} = \mathbf{K}/2$ glase

$$\begin{aligned}\varepsilon_+(\mathbf{k}) &\approx \varepsilon_+(\mathbf{K}/2) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 \varepsilon_+(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j} \right)_{\mathbf{k}=\mathbf{K}/2} (k_i - K_i/2)(k_j - K_j/2) \\ &= \varepsilon_+(\mathbf{K}/2) + \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i,j} [m_+^{-1}]_{ij} (k_i - K_i/2)(k_j - K_j/2) \\ &= \varepsilon^0(\mathbf{K}/2) + |U_{\mathbf{K}}| + \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i,j} \left(\delta_{ij} + \frac{\hbar^2 K_i K_j}{4m |U_{\mathbf{K}}|} \right) (k_i - K_i/2)(k_j - K_j/2) \\ &\approx \varepsilon^0(\mathbf{K}/2) + |U_{\mathbf{K}}| + \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i,j} \frac{\hbar^2 K_i K_j}{4m |U_{\mathbf{K}}|} (k_i - K_i/2)(k_j - K_j/2)\end{aligned}\tag{5.10}$$

$$\begin{aligned}\varepsilon_-(\mathbf{k}) &\approx \varepsilon_-(\mathbf{K}/2) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 \varepsilon_-(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j} \right)_{\mathbf{k}=\mathbf{K}/2} (k_i - K_i/2)(k_j - K_j/2) \\ &= \varepsilon_-(\mathbf{K}/2) - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i,j} [m_+^{-1}]_{ij} (k_i - K_i/2)(k_j - K_j/2) \\ &= \varepsilon^0(\mathbf{K}/2) - |U_{\mathbf{K}}| - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i,j} \left(-\delta_{ij} + \frac{\hbar^2 K_i K_j}{4m |U_{\mathbf{K}}|} \right) (k_i - K_i/2)(k_j - K_j/2) \\ &\approx \varepsilon^0(\mathbf{K}/2) - |U_{\mathbf{K}}| - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i,j} \frac{\hbar^2 K_i K_j}{4m |U_{\mathbf{K}}|} (k_i - K_i/2)(k_j - K_j/2)\end{aligned}\tag{5.11}$$

3. (a) Koristimo ranije izvedenu vezu između energije elektrona ε i talasnog broja k ,

$$\cos(ka) = P \frac{\sin(Ka)}{Ka} + \cos(Ka), \quad K = \sqrt{\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}}.\tag{5.12}$$

Razmotrimo procep u tački $k_0 = \pi/a$, gde je energija elektrona ε u okolini energije slobodnog elektrona $\varepsilon_0 = \hbar^2 \pi^2 / (2ma^2)$. Uvedimo $\varepsilon = \varepsilon_0 + \delta\varepsilon$, pri čemu je $\delta\varepsilon \ll \varepsilon_0$. Tada je

$$\frac{\sin(Ka)}{Ka} \approx -\frac{\delta\varepsilon}{2\varepsilon_0}, \quad \cos(Ka) \approx -1 + \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{\delta\varepsilon}{2\varepsilon_0} \right)^2.\tag{5.13}$$

Zamenom u disperzionu relaciju sledi

$$0 = \frac{\delta\varepsilon}{2\varepsilon_0} \left(-P + \frac{\pi^2}{2} \frac{\delta\varepsilon}{2\varepsilon_0} \right),\tag{5.14}$$

tako da je

$$\delta\varepsilon = 0, \quad \delta\varepsilon = \frac{4P}{\pi^2} \varepsilon_0.\tag{5.15}$$

Dakle, procep između prve i druge zone je

$$\Delta\varepsilon_{12} = \frac{4P}{\pi^2} \varepsilon_0 = 2P \frac{\hbar^2}{ma^2}.\tag{5.16}$$

- (b) U aproksimaciji slabe veze, procep između prve i druge zone na granici prve Brillouene zone je $2V_{K_0}$, gde je $K_0 = 2\pi/a$. Furijeova transformacija potencijala je

$$V_K = \frac{1}{a} \int_{-a/2}^{a/2} dx e^{-iKx} P \frac{\hbar^2}{ma} \delta(x) = P \frac{\hbar^2}{ma^2}\tag{5.17}$$

za sve K . Dakle, u aproksimaciji slabe veze, procep između svake dve zone je $2P \frac{\hbar^2}{ma^2}$, što se slaže sa rezultatom koji smo dobili iz egzaktnog rešenja. U aproksimaciji slabe veze, procep u okolini granice zone $k = \pm\pi/a$ se otvara simetrično u odnosu na energiju slobodnih elektrona u $k = \pm\pi/a$, tako što se donja zona pomera naniže, a gornja zona naviše u energiji za isti iznos. S druge strane, egzaktno rešenje sugerise da se procep otvara nesimetrično u odnosu na energiju slobodnih elektrona u $k = \pm\pi/a$.

4. U tački $\mathbf{k} = (\pi/a, \pi/a)$ se susište parabole za slobodne elektrone centrirane oko

$$\mathbf{K}_1 = (0,0), \quad \mathbf{K}_2 = \left(\frac{2\pi}{a}, 0\right), \quad \mathbf{K}_3 = \left(0, \frac{2\pi}{a}\right), \quad \mathbf{K}_4 = \left(\frac{2\pi}{a}, \frac{2\pi}{a}\right). \quad (5.18)$$

Energije ε su određene netrivialnim rešenjima sistema linearnih algebarskih jednačina

$$(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_i}^0) c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_i} = \sum_{j=1}^4 U_{\mathbf{K}_j-\mathbf{K}_i} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_j} \quad (5.19)$$

po koeficijentima $c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_i}$. Moguće vrednosti za $\mathbf{K}_j - \mathbf{K}_i$ su

$$\mathbf{K}_j - \mathbf{K}_i = (0,0); (\pm 2\pi/a, 0); (0 \pm 2\pi/a); (\pm 2\pi/a, \pm 2\pi/a) \text{ sve 4 opcije.} \quad (5.20)$$

Zbog simetrije potencijala, koju nasleđuje od rešetke,

$$U_{(0,0)} = U_{00}; \quad U_{(\pm 2\pi/a, 0)} = U_{(0, \pm 2\pi/a)} = U_{(0, 2\pi/a)}; \quad U_{(\pm 2\pi/a, \pm 2\pi/a)} = U_{(2\pi/a, 2\pi/a)}. \quad (5.21)$$

Sistem jednačina se može napisati kao

$$\begin{pmatrix} E & U_{(0, 2\pi/a)} & U_{(0, 2\pi/a)} & U_{(2\pi/a, 2\pi/a)} \\ U_{(0, 2\pi/a)} & E & U_{(2\pi/a, 2\pi/a)} & U_{(0, 2\pi/a)} \\ U_{(0, 2\pi/a)} & U_{(2\pi/a, 2\pi/a)} & E & U_{(0, 2\pi/a)} \\ U_{(2\pi/a, 2\pi/a)} & U_{(0, 2\pi/a)} & U_{(0, 2\pi/a)} & E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1} \\ c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_2} \\ c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_3} \\ c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_4} \end{pmatrix} = 0, \quad (5.22)$$

gde smo uveli oznaku $E = \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_i}^0 - \varepsilon + U_{(0,0)}$ uzimajući u obzir da su u tački $\mathbf{k} = (\pi/a, \pi/a)$ sva 4 nivoa slobodnih elektrona iste energije.

(a) Uslov netrivialne rešivosti sistema (5.22) glasi

$$\det \begin{pmatrix} E & U_A & U_A & 0 \\ U_A & E & 0 & U_A \\ U_A & 0 & E & U_A \\ 0 & U_A & U_A & E \end{pmatrix} = E^2(E^2 - 4U_A^2) = 0, \quad (5.23)$$

pa su rešenja $E = 0$ (dvostruko degenerisano) i $E = \pm 2U_A$. Pošto postoji rešenje $E = 0$, degeneracija nivoa za slobodne elektrone u tački $(\pi/a, \pi/a)$ nije u potpunosti otklonjena, pa se procep ne otvara.

(b) Uslov netrivialne rešivosti sistema (5.22) glasi

$$\det \begin{pmatrix} E & 0 & 0 & U_B \\ 0 & E & U_B & 0 \\ 0 & U_B & E & 0 \\ U_B & 0 & 0 & E \end{pmatrix} = (E^2 - U_B^2)^2 = 0, \quad (5.24)$$

pa su rešenja $E = U_B$ (dvostruko degenerisano) i $E = -U_B$ (dvostruko degenerisano). Dakle, degeneracija nivoa za slobodne elektrone u tački $(\pi/a, \pi/a)$ je otklonjena otvaranjem procepa $\Delta = 2U_B$.

Glava 6

Aproksimacija jake veze

6.1 Zadaci

1. U okviru modela jake veze naći disperzionu relaciju elektrona u

- (a) prostom kubnom kristalu
- (b) zapreminski-centriranom kubnom kristalu
- (c) površinski-centriranom kubnom kristalu

pretpostavljajući da su relevantne jedino atomske s -orbitale. Raditi u aproksimaciji najbližih suseda i zanemariti direktno preklapanje atomskih orbitala. Parametar preskoka je $t > 0$. U sva tri slučaja, pokazati da energijske površi imaju sfernu simetriju u okolini Γ -tačke i naći tenzor inverzne efektivne mase u okolini te tačke.

2. U sva tri slučaja iz zadatka 1 odrediti širinu energijske zone.
3. Ispitati kako se menjaju zaključci dobijeni u zadacima 1(a) i 2 u slučaju prostog tetragonalnog kristala.

Podsetnik i pomoć: Jedinična ćelija prostog tetragonalnog kristala je kvadar čija je baza kvadrat stranice a , dok mu je visina $c \neq a$. Šta iz toga zaključujemo o parametrima preskoka duž raznih pravaca u kristalu?

4. Koristeći aproksimaciju jake veze, naći energijske zone elektrona koji se nalaze u jednodimenzionalnom lancu sastavljenom od dve vrste atoma na međusobnom rastojanju d . Konstanta lanca je a . Raditi u aproksimaciji najbližih suseda i zanemariti direktno preklapanje atomskih orbitala.
5. Elektronski gas se nalazi u periodičnom potencijalu jednodimenzionalnog lanca čiji se atomi nalaze na međusobnom rastojanju a . Periodični potencijal lanca je dat izrazom

$$V(x) = aV_0 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta(x - na),$$

gde je $V_0 < 0$ konstanta odgovarajućih dimenzija. U svim delovima zadatka smatrati da je $ma^2|V_0|/\hbar^2 \gg 1$.

- (a) U okviru modela jake veze, naći izraz za energiju zone kao i širinu zone. Raditi u aproksimaciji najbližih suseda i zanemariti direktno preklapanje atomskih orbitala. Atomske orbitale su određene u delu (b1) zadatka 4 iz glave 4.
 - (b) Odrediti širinu zone polazeći od rešenja dela (b3) zadatka 4 iz glave 4. Uporediti dobijeni izraz za širinu zone sa rezultatom dela (a).
6. Koristeći aproksimaciju jake veze, naći energiju nižeg kraja zone za česticu mase m u jednodimenzionalnom periodičnom potencijalu $V(x) = V_0 \cos(2\pi x/a)$, gde je $V_0 < 0$ konstanta odgovarajućih dimenzija. Pretpostaviti da talasne funkcije čestice lokalizovane u okolini minimuma potencijala imaju oblik $\phi(x) \propto e^{-\alpha x^2}$, gde je α parametar koji treba odrediti.

7. U okviru modela jake veze analizirati atom koji ima 2 valentne orbitale A i B čije su energije ϵ_A i ϵ_B . Svaki atom ima po dva valentna elektrona. Pretpostaviti da je od takvih atoma sastavljen 1D lanac i smatrati da orbitale ostaju ortogonalne. Takođe, pretpostaviti da je pomak energije U_0 atomske orbitale zbog prisustva okolnih atoma jednak 0.¹ Označimo amplitude prelaska elektrona sa orbitale A (B) jednog atoma na istu orbitalu njegovog suseda sa t_{AA} (t_{BB}).
- Koje uslove treba da zadovolje razlika atomskih energija $\epsilon_A - \epsilon_B$ kao i amplitude prelaska t_{AA} i t_{BB} da bi lanac bio izolator, a koje da se zone ne bi presecale? Prokomentarisati rezultat.
 - Izračunati i skicirati disperzionu relaciju dve rezultujuće zone. Uzeti vrednosti parametara $t_{AA} = 1$, $t_{BB} = 2$, $\epsilon_A = 0$ i $\epsilon_B = 4$. Da li je ovo metal ili izolator?
 - Pretpostaviti da je moguće da elektron sa orbitale A može da pređe na orbitalu B njegovog suseda (i obrnuto). Kako uvođenje amplitude prelaska t_{AB} menja disperzionu relaciju?
8. Razmotriti lanac u kome su svi atomi identični osim jednog, koji se nalazi u položaju $n = 0$. Na tom atomu (koga možemo smatrati "nečistoćom") energija pridružene atomske orbitale se razlikuje od energije orbitala na ostalim atomima za Δ . U tom slučaju, Hamiltonijan jake veze poprima oblik:

$$H = \sum_n (\epsilon_0 + \delta_{n0}\Delta) |n\rangle\langle n| - t \sum_n (|n\rangle\langle n+1| + |n+1\rangle\langle n|). \quad (6.1)$$

Bilo koje stanje $|\Phi\rangle$ se može razviti po bazu lokalizovanih orbitala $\{|n\rangle\}$ kao

$$|\Phi\rangle = \sum_n \phi_n |n\rangle. \quad (6.2)$$

- Koristeći anzac² $\phi_n = Ae^{-qa|n|}$ gde je $q > 0$ i a rastojanje između susednih atoma u lancu, odrediti konstantu A i pokazati da za bilo koje negativno Δ postoji svojstveno stanje Hamiltonijana i naći energiju koja mu odgovara.
- Naći (kompleksne) koeficijente transmisije T i refleksije R za rasejanje ravnog talasa na nečistoći.
- Razmotriti jednodimenzionalni Hamiltonijan sa potencijalom oblika δ -funkcije, tj.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \partial_x^2 + (a\Delta)\delta(x) \quad (6.3)$$

Pokazati da postoji lokalizovano svojstveno stanje ovog Hamiltonijana sa negativnom energijom za bilo koju vrednost $\Delta < 0$. Zatim, uzimajući da je $m^* = \frac{\hbar^2}{2ta^2}$ i da je dno zone u delu (a) ovog zadatka na nuli energije a da je $\Delta \approx 0^-$, uporediti dobijenu energiju sa energijom iz dela (a) ovog zadatka.

9. Grafen je jednoatomska sloj atoma ugljenika koji su raspoređeni u sačastu strukturu kao što je prikazano na slici 6.1. Rastojanje između susednih atoma je a . Pošto sačasta rešetka nije Braveova, položaje atoma ćemo određivati koristeći trougaonu rešetku (koja jeste Braveova) sa bazisom od dva atoma A i B . Za primitivne vektore trougaone rešetke ćemo uzeti

$$\mathbf{a}_1 = a \left(\frac{3}{2} \mathbf{e}_x - \frac{\sqrt{3}}{2} \mathbf{e}_y \right), \quad \mathbf{a}_2 = a \left(\frac{3}{2} \mathbf{e}_x + \frac{\sqrt{3}}{2} \mathbf{e}_y \right), \quad (6.4)$$

dok su koordinate atoma u bazu $\mathbf{d}_A = \mathbf{0}$ i $\mathbf{d}_B = -a\mathbf{e}_x$.

- Napisati koordinate atoma koji se dobijaju translacijama atoma A (B) za vektore trougaone rešetke. Ti atomi čine A (B) podrešetku grafena.

¹Ovo je samo još jedna konstanta u izrazu za energiju zone. Naša sloboda izbora je gde ćemo postaviti nulu energijske skale.

²*ansatz* = reč iz nemačkog jezika koja se može prevesti kao promišljeni pokušaj rešenja čiju ćemo ispravnost proveriti kasnije

- (a2) Odrediti vektore recipročne rešetke \mathbf{b}_1 i \mathbf{b}_2 i uveriti se da je recipročna rešetka takođe trougaona, zarotirana za $\pi/2$ u odnosu na direktnu rešetku.
- (a3) Skicirati prvu Brilluenu zonu i napisati koordinate njenih 6 čoškova. Uveriti se da se za (kristalografski) neekvivalentne čoškove mogu uzeti

$$\mathbf{K} = \frac{2}{3}\mathbf{b}_1 + \frac{1}{3}\mathbf{b}_2, \quad \mathbf{K}' = \frac{1}{3}\mathbf{b}_1 + \frac{2}{3}\mathbf{b}_2, \quad (6.5)$$

a da se preostali čoškovi dobijaju translacijama gornja dva za vektore recipročne rešetke.

Elektronska svojstva grafena se mogu dobro opisati koristeći samo π zone koje potiču od bočnog preklapanja $2p_z$ atomskih orbitala atoma ugljenika.³ U narednim delovima zadatka, raditi u aproksimaciji najbližih suseda i zanemariti direktno preklapanje atomskih orbitala na susednim čvorovima A i B podrešetke. Takođe, uzeti da je pomak energije atomskih orbitala zbog prisustva okolnih atoma $U_0 = 0$, dok je parametar preskoka između najbližih suseda t . Pod tim pretpostavkama, Hamiltonijan π elektrona se u aproksimaciji jake veze može napisati kao

$$\begin{aligned} H = & -t \sum_{\mathbf{R}} (|\mathbf{R}; A\rangle\langle\mathbf{R}; B| + |\mathbf{R}; B\rangle\langle\mathbf{R}; A|) \\ & -t \sum_{\mathbf{R}} (|\mathbf{R}; A\rangle\langle\mathbf{R} + \mathbf{a}_1; B| + |\mathbf{R} + \mathbf{a}_1; B\rangle\langle\mathbf{R}; A|) \\ & -t \sum_{\mathbf{R}} (|\mathbf{R}; A\rangle\langle\mathbf{R} + \mathbf{a}_2; B| + |\mathbf{R} + \mathbf{a}_2; B\rangle\langle\mathbf{R}; A|) \end{aligned} \quad (6.6)$$

gde se suma vrši po svim vektorima trougaone rešetke $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2$, $|\mathbf{R}; A/B\rangle = |\mathbf{R} + \mathbf{d}_{A/B}\rangle$.

- (b1) Pokazati da se rešavanje svojstvenog problema H može sprovesti odvojeno za različite talasne vektore \mathbf{k} , pri čemu se za svako \mathbf{k} Hamiltonijan efektivno svodi na 2×2 matricu

$$H(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} 0 & \gamma(\mathbf{k}) \\ \gamma(\mathbf{k})^* & 0 \end{bmatrix}. \quad (6.7)$$

Odrediti $\gamma(\mathbf{k})$ i disperzionu relaciju dve rezultujuće zone $\varepsilon_{\pm}(\mathbf{k})$. Zona čija je disperziona relacija $\varepsilon_{-}(\mathbf{k})$ ($\varepsilon_{+}(\mathbf{k})$) se često naziva π ili valentnom (π^* ili provodnom) zonom.

- (b2) Pokazati da se svojstvena stanja Hamiltonijana $H(\mathbf{k})$ mogu predstaviti u obliku spinora

$$\Psi_{\mathbf{k}}^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ \pm e^{i\varphi_{\mathbf{k}}} \end{bmatrix} \quad (6.8)$$

i odrediti fazu $\varphi_{\mathbf{k}}$. Takođe, pokazati da su u svojstvenom stanju Hamiltonijana H čiji je talasni vektor \mathbf{k} verovatnoće nalaženja elektrona na podrešetkama A i B jednake.

- (b3) Pokazati da se π i π^* zona dodiruju u čoškovima \mathbf{K} i \mathbf{K}' prve Brilluene zone. Tačke u kojima se π i π^* zona dodiruju se nazivaju Dirakovim tačkama.
- (b4) Kako izgleda Fermijeva površ grafena? Odrediti Fermijev nivo ε_F (na energijskoj skali čija je nula određena kao što je opisano u uvodu ovog dela zadatka).
- (b5) Pokazati da se u okolini Dirakovih tačaka disperziona relacija može napisati u obliku

$$\varepsilon_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm \hbar v_F |\mathbf{q}|, \quad \mathbf{k} = \mathbf{K} + \mathbf{q} \text{ ili } \mathbf{k} = \mathbf{K}' + \mathbf{q}, \quad |\mathbf{q}|a \ll 1. \quad (6.9)$$

Izraziti Fermijevu brzinu v_F u funkciji t, a i izračunati v_F/c (c je brzina svetlosti u vakuumu) za $t = 2,8 \text{ eV}$ i $a = 1,4 \times 10^{-10} \text{ m}$.

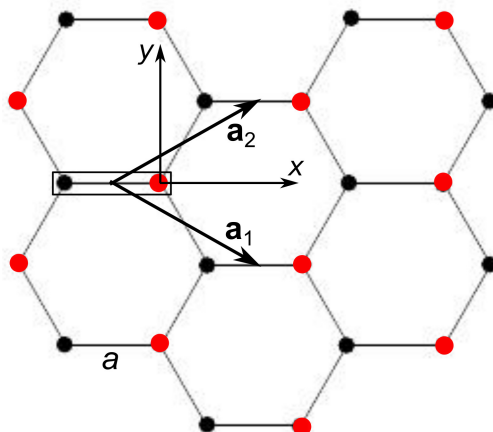
- (b6) Pokazati da se u okolini Dirakove tačke \mathbf{K} Hamiltonijan $H(\mathbf{k})$, gde je $\mathbf{k} = \mathbf{K} + \mathbf{q}$, svodi na ($\hat{\sigma}_{x/y}$ su Paulijeve matrice)

$$H(\mathbf{k}) = -\hbar v_F (q_x \hat{\sigma}_y - q_y \hat{\sigma}_x). \quad (6.10)$$

Kako izgleda $H(\mathbf{k})$ u okolini Dirakove tačke \mathbf{K}' ?

³Elektronska konfiguracija ugljenika je $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$, što znači da su 4 elektrona u valentnim $2s$ i $2p$ stanja. Međutim, $2s$, $2p_x$ i $2p_y$ orbitale se hibridizuju, te imamo tri sp^2 hibridizovane orbitale u ravni rešetke i $2p_z$ orbitalu ortogonalnu na ravan rešetke. Preklapanje sp^2 orbitala vodi stvaranju jakih kovalentnih veza u ravni rešetke, dok je znatno slabije bočno preklapanje $2p_z$ orbitala odgovorno za delokalizaciju π elektrona i time za elektronske osobine grafena.

- (b7) Pokazati da je gustina elektronskih stanja u okolini Fermijevog nivoa linearna funkcija energije. Gustina elektronskih stanja na Fermijevoj energiji je jednaka nuli, pa je grafen semimetal.



Slika 6.1: Saćasta rešetka grafena sa označenim ugljenikovim atomima koji pripadaju A (crvene boje) i B (crne boje) podrešetki. Takođe su prikazani i vektori translacija \mathbf{a}_1 i \mathbf{a}_2 odgovarajuće trougaone rešetke, a bazis od dva ugljenikova atoma je uokviren pravougaonikom.

6.2 Odabrana rešenja

1. Koristićemo bra-ket notaciju sa predavanja. Hamiltonijan u koordinatnoj reprezentaciji je

$$H = K + \sum_{\mathbf{R}} U(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad K = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2, \quad (6.11)$$

gde se sumiranje vrši po svim čvorovima rešetke \mathbf{R} . Ograničićemo se na bazis stanja $\{|\mathbf{R}\rangle\}$ lokalizovanih oko čvorova rešetke. Koordinatna reprezentacija tih stanja je

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{R} \rangle = \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad (6.12)$$

gde su talasne funkcije $\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ rešenja "atomske" Šredingerove jednačine

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + U(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \right) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \varepsilon_0 \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}). \quad (6.13)$$

Potražimo matrične elemente Hamiltonijana $\langle \mathbf{R}' | H | \mathbf{R} \rangle$. Pošto je

$$H | \mathbf{R} \rangle = \varepsilon_0 | \mathbf{R} \rangle + \sum_{\mathbf{R}_1}' U(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) | \mathbf{R} \rangle \quad (6.14)$$

sledi

$$\langle \mathbf{R}' | H | \mathbf{R} \rangle = \varepsilon_0 \langle \mathbf{R}' | \mathbf{R} \rangle + \left\langle \mathbf{R}' \left| \sum_{\mathbf{R}_1}' U(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) \right| \mathbf{R} \right\rangle. \quad (6.15)$$

Znak prim na sumi $\sum_{\mathbf{R}_1}' U(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1)$ znači da je iz sume isključena tačka \mathbf{R} .

Razmotrimo najpre integral preklapanja dve atomske orbitale centrirane oko \mathbf{R} i \mathbf{R}'

$$\langle \mathbf{R}' | \mathbf{R} \rangle = \int d\mathbf{r} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}')^* \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \int d\mathbf{r} \phi(\mathbf{r})^* \phi(\mathbf{r} - (\mathbf{R} - \mathbf{R}')) = \alpha(\mathbf{R} - \mathbf{R}'). \quad (6.16)$$

Najpre, $\alpha(\mathbf{0}) = 1$, jer uzimamo da su atomske talasne funkcije normirane. Za $\mathbf{R} \neq \mathbf{R}'$, integral preklapanja veoma brzo opada sa porastom $|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|$. Zato se direktno preklapanje atomskih orbitala centriranih oko različitih čvorova rešetke najčešće zanemaruje. Ovdje ćemo pokazati kako se dolazi do opšteg izraza za energiju zone koja se formira kada svaki atom ima samo jednu sferno-simetričnu orbitalu [videti npr. jednačinu (10.15) u [1] ili jednačinu (I.3.9) u [5]].

Razmotrimo sada

$$\begin{aligned} \left\langle \mathbf{R}' \left| \sum_{\mathbf{R}_1}' U(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) \right| \mathbf{R} \right\rangle &= \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \underbrace{\left\langle \mathbf{R} \left| \sum_{\mathbf{R}_1}' U(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) \right| \mathbf{R} \right\rangle}_{U_0} + \\ &\quad (1 - \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}') \underbrace{\left\langle \mathbf{R}' \left| \sum_{\mathbf{R}_1}' U(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) \right| \mathbf{R} \right\rangle}_{-t(\mathbf{R} - \mathbf{R}')} \end{aligned} \quad (6.17)$$

gde uvodimo energijski pomak U_0 koji potiče od kretanja elektrona u polju svih atoma izuzev onog u \mathbf{R} , dok je $t(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ parametar preskoka sa \mathbf{R} na \mathbf{R}' . Konačno,

$$\langle \mathbf{R}' | H | \mathbf{R} \rangle = \varepsilon_0 \alpha(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} U_0 - (1 - \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}') t(\mathbf{R} - \mathbf{R}'). \quad (6.18)$$

Preći ćemo u impulsni prostor

$$|\mathbf{k}\rangle = \mathcal{N} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} |\mathbf{R}\rangle, \quad (6.19)$$

gde talasni vektor \mathbf{k} prolazi dozvoljene vrednosti u prvoj Brilluonovoj zoni, dok ćemo normalizacionu konstantu \mathcal{N} odrediti iz uslova ortonormiranosti

$$\begin{aligned} \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} &= \langle \mathbf{k}' | \mathbf{k} \rangle = |\mathcal{N}|^2 \sum_{\mathbf{R}'\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \alpha(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \\ &= |\mathcal{N}|^2 \sum_{\mathbf{R}'\mathbf{R}} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{R}'} \times e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')} \alpha(\mathbf{R} - \mathbf{R}'). \end{aligned} \quad (6.20)$$

Prelaskom sa sume na \mathbf{R}' i \mathbf{R} na sumu po \mathbf{R}' i $\mathbf{R} - \mathbf{R}'$, i korišćenjem identiteta (N_{uc} je broj jediničnih ćelija)

$$\sum_{\mathbf{R}'} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{R}'} = N_{uc} \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \quad (6.21)$$

sledi

$$\mathcal{N} = (N_{uc} \alpha(\mathbf{k}))^{-1/2}, \quad (6.22)$$

gde je $\alpha(\mathbf{k}) = 1 + \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \alpha(\mathbf{R})$ Furijeova transformacija integrala preklapanja. Sada su matrični elementi Hamiltonijana u impulsnom prostoru

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}' | H | \mathbf{k} \rangle &= (N_{uc} \alpha(\mathbf{k}) N_{uc} \alpha(\mathbf{k}'))^{-1/2} \times \\ &\sum_{\mathbf{R}'/\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} [\varepsilon_0 \alpha(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} U_0 - (1 - \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}) t(\mathbf{R} - \mathbf{R}')]. \end{aligned} \quad (6.23)$$

Prelazeći u prvom i trećem sabirku na sumu po \mathbf{R}' i po $\mathbf{R} - \mathbf{R}'$ dobijamo

$$\langle \mathbf{k}' | H | \mathbf{k} \rangle = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \left[\varepsilon_0 + \frac{U_0 - \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} t(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}}{1 + \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} \alpha(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}} \right]. \quad (6.24)$$

Dakle, u impulsnom prostoru H je dijagonalan, a izraz za energiju zone je

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_0 + \frac{U_0 - \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} t(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}}{1 + \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} \alpha(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}} \approx \varepsilon_0 + U_0 - \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} t(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}, \quad (6.25)$$

gde smo u poslednjem sabirku iskoristili već pomenutu aproksimaciju $\alpha(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \approx 0$ za $\mathbf{R}' \neq \mathbf{R}$.

- (a) kubni kristal: ako koordinatni početak postavimo u jedno od temena kocke, koordinate šest najbližih suseda su

$$\mathbf{R}_{1,2} = (\pm a, 0, 0), \quad \mathbf{R}_{3,4} = (0, \pm a, 0), \quad \mathbf{R}_{5,6} = (0, 0, \pm a). \quad (6.26)$$

Za sferno-simetrične atomske orbitale, $t(\mathbf{R})$ ima istu vrednost za svih 6 prvih suseda, $t(\mathbf{R}_{1\dots 6}) = t_c$. Dakle,

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_0 + U_0 - 2t_c (\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)). \quad (6.27)$$

U okolini $k_x = k_y = k_z = 0$ koristimo $\cos(k_x a) \approx 1 - (k_x a)^2/2$, pa dobijamo

$$\varepsilon(\mathbf{k})|_{\Gamma} \approx \varepsilon_0 + U_0 - 6t_c + t_c ((k_x a)^2 + (k_y a)^2 + (k_z a)^2). \quad (6.28)$$

Za $t_c > 0$, Γ tačka predstavlja minimum zone, pa je tenzor inverzne efektivne mase

$$[m^{-1}]_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 \varepsilon(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j} \right)_{\Gamma} = \frac{\delta_{ij}}{m_*}, \quad m_* = \frac{\hbar^2}{2t_c a^2}. \quad (6.29)$$

- (b) bcc kristal: ako koordinatni početak postavimo u centar kocke, najbliži susedi su temena kocke i ima ih 8

$$\mathbf{R}_{1,2} = \pm \frac{a}{2} (1, 1, 1), \mathbf{R}_{3,4} = \pm \frac{a}{2} (-1, 1, 1), \mathbf{R}_{5,6} = \pm \frac{a}{2} (1, -1, 1), \mathbf{R}_{7,8} = \pm \frac{a}{2} (1, 1, -1). \quad (6.30)$$

Ponovo, $t(\mathbf{R}_1) = \dots = t(\mathbf{R}_8) = t_{bcc}$, pa sledi

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_0 + U_0 - 8t_{bcc} \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_z a}{2}\right). \quad (6.31)$$

U okolini $k_x = k_y = k_z = 0$, sledi

$$\varepsilon(\mathbf{k})|_{\Gamma} \approx \varepsilon_0 + U_0 - 8t_{bcc} + t_{bcc} ((k_x a)^2 + (k_y a)^2 + (k_z a)^2). \quad (6.32)$$

Za $t_{bcc} > 0$, Γ tačka predstavlja minimum zone, pa je tenzor inverzne efektivne mase

$$[m^{-1}]_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 \varepsilon(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j} \right)_{\Gamma} = \frac{\delta_{ij}}{m_*}, \quad m_* = \frac{\hbar^2}{2t_{bcc} a^2}. \quad (6.33)$$

- (c) fcc kristal: ako koordinatni početak postavimo u teme kocke, koordinate 12 najbližih suseda su

$$\mathbf{R}_{1\dots 4} = \frac{a}{2}(\pm 1, \pm 1, 0), \mathbf{R}_{5\dots 8} = \frac{a}{2}(\pm 1, 0, \pm 1), \mathbf{R}_{9\dots 12} = \frac{a}{2}(0, \pm 1, \pm 1). \quad (6.34)$$

Ponovo, $t(\mathbf{R}_1) = \dots = t(\mathbf{R}_{12}) = t_{fcc}$, pa sledi

$$\begin{aligned} \varepsilon(\mathbf{k}) &= \varepsilon_0 + U_0 \\ &- 4t_{fcc} \left(\cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_z a}{2}\right) + \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_z a}{2}\right) \right). \end{aligned} \quad (6.35)$$

U okolini $k_x = k_y = k_z = 0$, sledi

$$\varepsilon(\mathbf{k})|_{\Gamma} \approx \varepsilon_0 + U_0 - 12t_{fcc} + t_{fcc}((k_x a)^2 + (k_y a)^2 + (k_z a)^2). \quad (6.36)$$

Za $t_{fcc} > 0$, Γ tačka predstavlja minimum zone, pa je tenzor inverzne efektivne mase

$$[m^{-1}]_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 \varepsilon(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j} \right)_{\Gamma} = \frac{\delta_{ij}}{m_*}, \quad m_* = \frac{\hbar^2}{2t_{fcc} a^2}. \quad (6.37)$$

2. (a) kubni kristal: energija donjeg kraja zone je $\varepsilon_{\min} = \varepsilon_0 + U_0 - 6t_c$ (to je u Γ tački), energija gornjeg kraja zone je $\varepsilon_{\max} = \varepsilon_0 + U_0 + 6t_c$, pa je širina zone $W_c = \varepsilon_{\max} - \varepsilon_{\min} = 12t_c$.
 - (b) bcc kristal: ekstremalne tačke se dobijaju kada su moduli kosinusa jednaki jedinici, pa je energija donjeg kraja zone $\varepsilon_{\min} = \varepsilon_0 + U_0 - 8t_{bcc}$ (Γ tačka), energija gornjeg kraja zone je $\varepsilon_{\max} = \varepsilon_0 + U_0 + 8t_{bcc}$, i širina zone $W_{bcc} = \varepsilon_{\max} - \varepsilon_{\min} = 16t_{bcc}$.
 - (c) fcc kristal: u Γ tački je minimum zone $\varepsilon_{\min} = \varepsilon_0 + U_0 - 12t_{fcc}$; maksimum zone ćete naći samostalno, treba da dobijete $\varepsilon_{\max} = \varepsilon_0 + U_0 + 4t_{fcc}$, tako da je širina zone $W_{fcc} = 16t_{fcc}$ (a ne $24t_{fcc}$ kako bi se isprva moglo pomisliti!).
3. (a) Parametri preskoka kod prostog tetragonalnog kristala nisu isti u svim pravcima. Za najbliže susede uočenog čvora u ravni normalnoj na c (odnosno z) osu imamo

$$\mathbf{R}_{12} = (\pm a, 0, 0), \mathbf{R}_{34} = (0, \pm a, 0), t(\mathbf{R}_1) = \dots = t(\mathbf{R}_4) = t_a, \quad (6.38)$$

dok za najbliže susede duž c ose važi

$$\mathbf{R}_{56} = (0, 0, \pm c), t(\mathbf{R}_5) = \dots = t(\mathbf{R}_6) = t_c. \quad (6.39)$$

Ponavljajući postupak kao kod prostog kubnog kristala, dobijamo

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_0 + U_0 - 2t_a (\cos(k_x a) + \cos(k_y a)) - 2t_c \cos(k_z c), \quad (6.40)$$

a dalja i analiza je potpuno analogna kao kod prostog kubnog kristala. Tenzor inverzne efektivne mase u okolini Γ tačke će biti izotropan u ravni normalnoj na c osu (podsetite se zadatka 12 iz Glave 2).

5. (a) Atomske talasne funkcije i energija vezanog stanja ε_0 su

$$\langle x|n \rangle = \phi(x - na) = \sqrt{\gamma} e^{-\gamma|x-na|}, \gamma = \frac{m}{\hbar^2} a |V_0|, \varepsilon_0 = -\frac{ma^2 |V_0|^2}{2\hbar^2}. \quad (6.41)$$

Uslov iz postavke zadatka koji zadovoljava jačina potencijala se može prepisati i kao $\gamma a \gg 1$. Prema postavci zadatka, integral preklapanja $\alpha(n - m) = \langle m|n \rangle \approx \delta_{mn}$. Za precizniju procenu integrala preklapanja, čitaoca upućujemo na rešenje u zbirci Mihály & Martin.

Pomak U_0 se određuje izrazom

$$U_0 = \int dx \phi(x - na)^* \left(\sum_{m(\neq n)} a V_0 \delta(x - ma) \right) \phi(x - na). \quad (6.42)$$

Zbog translacione simetrije, možemo ga izračunati za $n = 0$, te sledi

$$U_0 = aV_0 \sum_{m \neq 0} |\phi(ma)|^2 = \gamma a V_0 (e^{-2\gamma a} + e^{-4\gamma a} + \dots). \quad (6.43)$$

Možemo zadržati samo vodeći član po maloj veličini $e^{-\gamma a}$, a zbog slobode izbora nule energijske skale možemo i ignorisati U_0 .

Parametri preskoka su za $m \neq n$

$$t(m-n) = - \int dx \phi(x-ma)^* \left(\sum_{n_1 \neq n} aV_0 \delta(x-n_1a) \right) \phi(x-na). \quad (6.44)$$

Možemo se koncentrisati na $n = 0$, a po uslovu zadatka je tada $m = \pm 1$, pa uzimajući $m = 1$ dobijamo

$$t = -aV_0 \sum_{n_1 \neq 0} \phi(n_1a-a)^* \phi(n_1a) = -aV_0 \left(\underbrace{\phi(0)^* \phi(a)}_{n_1=1} + \underbrace{\phi(-2a)^* \phi(-a)}_{n_1=-1} + \dots \right) \quad (6.45)$$

Zadržavajući vodeći član po maloj veličini $e^{-\gamma a}$

$$t = \gamma a |V_0| e^{-\gamma a}. \quad (6.46)$$

Sada vidimo da U_0 možemo da zanemarimo i zato što je njegov vodeći član $e^{-2\gamma a}$. Dakle, energija zone je u aproksimaciji jake veze je

$$\varepsilon(k) = \varepsilon_0 - 2\gamma a |V_0| e^{-\gamma a} \cos(ka). \quad (6.47)$$

Vidimo da $k = 0$ predstavlja minimum zone $\varepsilon_{\min} = \varepsilon_0 - 2\gamma a |V_0| e^{-\gamma a}$, dok su rubovi prve Brillouenove zone $k = \pm\pi/a$ maksimumi zone $\varepsilon_{\max} = \varepsilon_0 + 2\gamma a |V_0| e^{-\gamma a}$. Zato je širina zone u aproksimaciji jake veze $W = \varepsilon_{\max} - \varepsilon_{\min} = 4\gamma a |V_0| e^{-\gamma a}$.

(b) U zadatku 4 glave 4 smo pokazali da je širina zone

$$W = -\frac{\hbar^2 \kappa_-^2}{2m} + \frac{\hbar^2 \kappa_+^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (\kappa_+ + \kappa_-)(\kappa_+ - \kappa_-), \quad (6.48)$$

gde je κ_+ rešenje jednačine

$$\frac{\kappa_+ a}{2} \tanh\left(\frac{\kappa_+ a}{2}\right) = \frac{|\varepsilon_0|}{|V_0|}, \quad (6.49)$$

dok je κ_- rešenje jednačine

$$\frac{\tanh(\kappa_- a/2)}{\kappa_- a/2} = \frac{|V_0|}{|\varepsilon_0|}. \quad (6.50)$$

Pošto se uslov na jačinu potencijala može napisati i kao $|\varepsilon_0|/|V_0| \gg 1$, vidimo da su i $\kappa_+ a$ i $\kappa_- a$ znatno veći od 1. Koristeći aproksimaciju

$$\tanh(x/2) \approx 1 - 2e^{-x}, \quad x \gg 1, \quad (6.51)$$

vidimo da su u najnižoj aproksimaciji rešenja za κ_+ i κ_- jednaka i iznose

$$\kappa_+ \approx \kappa_- \approx \frac{2|\varepsilon_0|}{a|V_0|} = \gamma. \quad (6.52)$$

Da bismo našli razliku $\kappa_+ - \kappa_-$, uočimo da je

$$\frac{|\varepsilon_0|}{|V_0|} \approx \kappa_+ a (1 - 2e^{-\kappa_+ a}) \approx \kappa_- a (1 + 2e^{-\kappa_- a}) \quad (6.53)$$

odakle sledi

$$\kappa_+ - \kappa_- = 2(\kappa_- e^{-\kappa_- a} + \kappa_+ e^{-\kappa_+ a}) \approx 4\gamma e^{-\gamma a}. \quad (6.54)$$

Konačno je širina zone

$$W = \frac{\hbar^2}{2m} \cdot 2\gamma \cdot 4\gamma e^{-\gamma a}. \quad (6.55)$$

Čitaocu prepuštamo da se samostalno uveri da je rezultat isti kao onaj koji daje aproksimacija jake veze iz dela (a).

6. Izvršiti harmonijsku aproksimaciju oko minimuma potencijala. Kom svojstvenom stanju jedne čestice u harmonijskom potencijalu odgovara talasna funkcija oblika Gaussijana?
7. (a) Slično kao na predavanjima, Hamiltonijan se može formulirati kao

$$\begin{aligned}
H = & \sum_n (\epsilon_A |n; A\rangle \langle n; A| + \epsilon_B |n; B\rangle \langle n; B|) \\
& - t_{AA} \sum_n (|n; A\rangle \langle n+1; A| + |n+1; A\rangle \langle n; A|) \\
& - t_{BB} \sum_n (|n; B\rangle \langle n+1; B| + |n+1; B\rangle \langle n; B|).
\end{aligned} \tag{6.56}$$

Stanje $|n; A\rangle$ ($|n; B\rangle$) predstavlja orbitalu A (B) atoma na čvoru n , pri čemu važe relacije

$$\langle m; A|n; A\rangle = \langle m; B|n; B\rangle = \delta_{mn}, \quad \langle m; A|n; B\rangle = 0. \tag{6.57}$$

Zato se Hamiltonijan može rešavati odvojeno za dve zone koja potiču od orbitala A i B prelazeći u impulsni prostor relacijama

$$|k; A\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_{uc}}} \sum_n e^{ikna} |n; A\rangle \quad |k; B\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_{uc}}} \sum_n e^{ikna} |n; B\rangle, \tag{6.58}$$

pa su rezultujuće zone

$$\epsilon_A(k) = \epsilon_A - 2t_{AA} \cos(ka) \quad \epsilon_B(k) = \epsilon_B - 2t_{BB} \cos(ka). \tag{6.59}$$

Eventualna tačka (u k prostoru) preseka zona $\epsilon_A(k)$ i $\epsilon_B(k)$ zadovoljava

$$\cos(k_*a) = \frac{\epsilon_B - \epsilon_A}{2(t_{BB} - t_{AA})}. \tag{6.60}$$

Poslednja jednačina ima rešenje po k_* pod uslovom

$$\left| \frac{\epsilon_B - \epsilon_A}{t_{BB} - t_{AA}} \right| \leq 2, \tag{6.61}$$

što je uslov da se zone presecaju.

Provodne osobine lanca određuje položaj Fermijevog nivoa. Njegovo određivanje vršimo na $T = 0$, kada se ono svodi na popunjavanje dostupnih jednoelektronskih stanja sa po 2 elektrona suprotnog spina počevši od stanja najniže energije. Unutar prve Brillouene zone imamo N_{uc} dostupnih jednoelektronskih stanja, a ukupan broj valentnih elektrona je $2N_{uc}$. Pretpostavimo da je jednoelektronsko stanje najniže energije dno zone A , čija je energija $\epsilon_A - 2|t_{AA}|$. Tada je sigurno dno zone B iznad dna zone A , tj.

$$\epsilon_B - 2|t_{BB}| > \epsilon_A - 2|t_{AA}|. \tag{6.62}$$

Lanac će biti metal ako je dno zone B ispod vrha zone A , tj.

$$\epsilon_A - 2|t_{AA}| < \epsilon_B - 2|t_{BB}| < \epsilon_A + 2|t_{AA}|. \tag{6.63}$$

Lanac će biti izolator ako je dno zone B iznad vrha zone A , tj.

$$\epsilon_B - 2|t_{BB}| > \epsilon_A + 2|t_{AA}| \wedge \epsilon_B - 2|t_{BB}| > \epsilon_A - 2|t_{AA}| \Rightarrow \epsilon_B - 2|t_{BB}| > \epsilon_A + 2|t_{AA}|. \tag{6.64}$$

(b) Metal.

(c) Sada je Hamiltonijan oblika

$$\begin{aligned}
H = & \sum_n (\epsilon_A |n; A\rangle \langle n; A| + \epsilon_B |n; B\rangle \langle n; B|) \\
& - t_{AA} \sum_n (|n; A\rangle \langle n+1; A| + |n+1; A\rangle \langle n; A|) \\
& - t_{BB} \sum_n (|n; B\rangle \langle n+1; B| + |n+1; B\rangle \langle n; B|) \\
& - t_{AB} \sum_n (|n; A\rangle \langle n+1; B| + |n+1; B\rangle \langle n; A|) \\
& - t_{AB} \sum_n (|n; B\rangle \langle n+1; A| + |n+1; A\rangle \langle n; B|).
\end{aligned} \tag{6.65}$$

Zato je

$$H|k; A\rangle = \varepsilon_A(k)|k; A\rangle - 2t_{AB} \cos(ka)|k; B\rangle, H|k; B\rangle = \varepsilon_B(k)|k; B\rangle - 2t_{AB} \cos(ka)|k; A\rangle. \quad (6.66)$$

Hamiltonijan se, dakle, može rešavati odvojeno za svako k , pri čemu za dobijanje $\varepsilon(k)$ treba rešiti svojstveni problem matrice

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_A(k) & -2t_{AB} \cos(ka) \\ -2t_{AB} \cos(ka) & \varepsilon_B(k) \end{pmatrix}. \quad (6.67)$$

Konačno,

$$\varepsilon_{\pm}(k) = \frac{1}{2} \left(\varepsilon_A(k) + \varepsilon_B(k) \pm \sqrt{(\varepsilon_A(k) - \varepsilon_B(k))^2 + (4t_{AB} \cos(ka))^2} \right). \quad (6.68)$$

8. (a) Konstantu A određujemo iz uslova normalizacije

$$\langle \Phi | \Phi \rangle = |A|^2 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{-2q|n|a} = |A|^2 \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{+\infty} (e^{-2qa})^n \right) \quad (6.69)$$

odakle sledi $|A|^2 = \tanh(qa)$. Imajući u vidu da je

$$H|n\rangle = (\varepsilon_0 + \delta_{n0}\Delta)|n\rangle - t(|n-1\rangle + |n+1\rangle) \quad (6.70)$$

svojstvena jednačina $H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$ se svodi na

$$\sum_n ((\varepsilon_0 + \delta_{n0}\Delta - E)\phi_n - t(\phi_{n-1} + \phi_{n+1})) |n\rangle = 0. \quad (6.71)$$

Zbog toga što je $\{|n\rangle\}$ bazis, sledi da za svako n važi

$$(\varepsilon_0 + \delta_{n0}\Delta - E)\phi_n - t(\phi_{n-1} + \phi_{n+1}) = 0. \quad (6.72)$$

Za $n = 0$ poslednja jednačina se može prepisati u vidu

$$E = \varepsilon_0 + \Delta - 2t e^{-qa} \quad (6.73)$$

dok se za $n \geq 1$ ili $n \leq -1$ ista jednačina svodi na

$$E = \varepsilon_0 - 2t \cosh(qa). \quad (6.74)$$

Izjednačavanjem poslednja dva izraza za energiju dobijamo vezu između q i Δ

$$\sinh(qa) = -\frac{\Delta}{2t}. \quad (6.75)$$

Pošto je $q > 0$, poslednja jednačina sigurno ima rešenje za $\Delta < 0$. Energija stanja $|\Phi\rangle$ je

$$E = \varepsilon_0 - 2t \sqrt{1 + \left(\frac{\Delta}{2t}\right)^2}, \quad (6.76)$$

a normalizaciona konstanta A je

$$|A|^2 = \frac{|\Delta|/(2t)}{\sqrt{1 + (\Delta/(2t))^2}}. \quad (6.77)$$

- (b) Posmatrajući ravan talas koji dolazi na nečistoću sa leve strane, možemo uvesti anzac

$$\phi_n = \begin{cases} e^{ikna} + R e^{-ikna}, & n \leq -1 \\ T e^{ikna}, & n \geq 0. \end{cases} \quad (6.78)$$

Iz uslova "neprekidnosti" na nečistoći sledi $1 + R = T$. Napišimo jednačinu (6.72) za $n = -1$:

$$(e^{-ika} + R e^{ika})(\varepsilon_0 - E) - t(T + e^{-i2ka} + R e^{i2ka}) = 0. \quad (6.79)$$

Koristeći vezu $1 + R = T$, dobijamo da je $E = \varepsilon_0 - 2t \cos(ka)$, kao što bismo i očekivali za ravan talas. Zamenjujući veze $1 + R = T$ i $E = \varepsilon_0 - 2t \cos(ka)$ u jednačinu (6.72) napisanu za $n = 0$, nakon kraćeg računa, dobija se

$$T = \left(1 + i \frac{\Delta}{2t \sin(ka)}\right)^{-1}, \quad R = -i \frac{\Delta}{2t \sin(ka)} \left(1 + i \frac{\Delta}{2t \sin(ka)}\right)^{-1}. \quad (6.80)$$

Čitaocu prepuštamo da se uveri da važi $|R|^2 + |T|^2 = 1$, kao što i očekujemo.

9. (a1) Koordinate atoma podrešetke A su $\mathbf{R}_A = \mathbf{d}_A + n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2$, gde su n_1, n_2 celi brojevi. Koordinate atoma podrešetke B su $\mathbf{R}_B = \mathbf{d}_B + n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2$.

(a2)

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{e}_z}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} = \frac{2\pi}{3a} (\mathbf{e}_x - \sqrt{3} \mathbf{e}_y) \quad (6.81)$$

$$\mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{e}_z \times \mathbf{a}_1}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} = \frac{2\pi}{3a} (\mathbf{e}_x + \sqrt{3} \mathbf{e}_y) \quad (6.82)$$

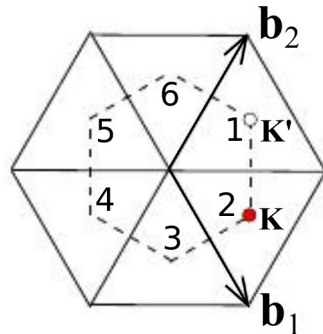
Jednostavno je uveriti se da je $\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{b}_2 = \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{b}_1 = 0$, što nam govori o tome da je recipročna rešetka zarotirana za $\pi/2$ u odnosu na direktnu rešetku.

- (a3) Prva Brilluena zona ima oblik pravilnog šestougla stranice $4\pi/(3\sqrt{3}a)$, a vektori njegovih temena su

$$1 : \frac{1}{3} \mathbf{b}_1 + \frac{2}{3} \mathbf{b}_2; \quad 2 : \frac{2}{3} \mathbf{b}_1 + \frac{1}{3} \mathbf{b}_2, \quad 3 : -\frac{2}{3} \mathbf{b}_1 + \frac{2}{3} \mathbf{b}_2; \quad (6.83)$$

$$4 : -\frac{1}{3} \mathbf{b}_1 - \frac{2}{3} \mathbf{b}_2; \quad 5 : -\frac{2}{3} \mathbf{b}_1 - \frac{1}{3} \mathbf{b}_2, \quad 6 : \frac{2}{3} \mathbf{b}_1 - \frac{2}{3} \mathbf{b}_2. \quad (6.84)$$

Dakle, ćošak 3 se dobija iz ćoška 1 translacijom za vektor $-\mathbf{b}_2$, a slično važi za ćoškove 4,5,6.



Slika 6.2: Primitivni vektori recipročne rešetke \mathbf{b}_1 i \mathbf{b}_2 , prva Brilluena zona (isprekidane linije) i njenih šest temena, kao i tačke \mathbf{K} i \mathbf{K}' .

- (b1) Za (nenormirane) ravne talase $|\mathbf{k}; A\rangle$ i $|\mathbf{k}; B\rangle$ definisane kao

$$|\mathbf{k}; A\rangle = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} |\mathbf{R}; A\rangle, \quad |\mathbf{k}; B\rangle = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} |\mathbf{R}; B\rangle \quad (6.85)$$

važi

$$H|\mathbf{k}; A\rangle = \gamma(\mathbf{k})^* |\mathbf{k}; B\rangle, \quad H|\mathbf{k}; B\rangle = \gamma(\mathbf{k}) |\mathbf{k}; A\rangle, \quad (6.86)$$

pri čemu je

$$\gamma(\mathbf{k}) = -t (1 + e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}_1} + e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}_2}) = -t \left[1 + 2 e^{i 3k_x a/2} \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_y a\right) \right]. \quad (6.87)$$

Dakle, u potprostoru razapetom vektorima $|\mathbf{k}; A\rangle$ i $|\mathbf{k}; B\rangle$ Hamiltonijan se redukuje do 2×2 matrice

$$H(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} 0 & \gamma(\mathbf{k}) \\ \gamma(\mathbf{k})^* & 0 \end{bmatrix} \quad (6.88)$$

čije su svojstvene vrednosti

$$\varepsilon_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm|\gamma(\mathbf{k})| = \pm|t|\sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) + 4 \cos^2\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right)}. \quad (6.89)$$

(b2) Svojstvena stanja redukovanog Hamiltonijana $H(\mathbf{k})$ su spinori

$$\Psi_{\mathbf{k}}^{\pm} = \begin{bmatrix} a_{\mathbf{k}}^{\pm} \\ b_{\mathbf{k}}^{\pm} \end{bmatrix} \quad (6.90)$$

za čije kompleksne amplitude $a_{\mathbf{k}}^{\pm}$ i $b_{\mathbf{k}}^{\pm}$ važi

$$\gamma(\mathbf{k})^* a_{\mathbf{k}}^{\pm} = \pm|\gamma(\mathbf{k})| b_{\mathbf{k}}^{\pm}, \quad (6.91)$$

pa iz uslova $|a_{\mathbf{k}}^{\pm}|^2 + |b_{\mathbf{k}}^{\pm}|^2 = 1$ sledi

$$a_{\mathbf{k}}^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad b_{\mathbf{k}}^{\pm} = \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\gamma(\mathbf{k})^*}{|\gamma(\mathbf{k})|} = \pm \frac{1}{\sqrt{2}} e^{i\varphi_{\mathbf{k}}}, \quad (6.92)$$

gde je

$$\varphi_{\mathbf{k}} = -\text{atan} \frac{\text{Im} \gamma(\mathbf{k})}{\text{Re} \gamma(\mathbf{k})}. \quad (6.93)$$

(Nenormirano) svojstveno stanje Hamiltonijana H čiji je talasni vektor \mathbf{k} je

$$|\mathbf{k}; \pm\rangle = a_{\mathbf{k}}^{\pm} |\mathbf{k}; A\rangle + b_{\mathbf{k}}^{\pm} |\mathbf{k}; B\rangle. \quad (6.94)$$

Zbog $|a_{\mathbf{k}}^{\pm}| = |b_{\mathbf{k}}^{\pm}| = 1/\sqrt{2}$, verovatnoće nalaženja elektrona u stanju $|\mathbf{k}; \pm\rangle$ na obe podrešetke su jednake.

(b3) Uverite se da je $\varepsilon_+(\mathbf{K}) = \varepsilon_-(\mathbf{K}) = 0$ i $\varepsilon_+(\mathbf{K}') = \varepsilon_-(\mathbf{K}') = 0$.

Drugi način: uslov $\gamma(\mathbf{k}) = 0$ daje dve jednačine

$$1 + 2 \cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) = 0, \quad \sin\left(\frac{3}{2}k_x a\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) = 0. \quad (6.95)$$

Iz tih jednačina sledi (n je ceo broj)

$$\sin\left(\frac{3}{2}k_x a\right) = 0 \Rightarrow k_x = \frac{2\pi}{3a}n, \quad (6.96)$$

pa da bi rešenje bilo unutar prve Brillouinove zone mora biti $n = \pm 1$. Imajući u vidu ekvivalentnost ćoškova zone, dovoljno je uzeti $n = 1$. Dalje je

$$\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) = -\frac{1}{2 \cos(n\pi)} = \frac{1}{2} \Rightarrow k_y = \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}, \quad (6.97)$$

pa smo dobili da se π i π^* zona dodiruju upravo u tačkama \mathbf{K} i \mathbf{K}' .

(b4) Zbog $\varepsilon_-(\mathbf{k}) < \varepsilon_+(\mathbf{k})$, na $T = 0$ se najpre se popunjavaju stanja iz π zone. Svaki atom ugljenika ima po jedan π elektron. Ako imamo N_{uc} jediničnih ćelija trougaone rešetke, onda imamo ukupno $2N_{uc}$ elektrona. U π zoni imamo N_{uc} dozvoljenih vrednosti za \mathbf{k} , a svako dozvoljeno stanje može da primi po dva elektrona. Dakle, π zona je potpuno popunjena, dok je π^* zona potpuno prazna. Fermijeva površ se sastoji od samo dve neekvivalentne tačke, \mathbf{K} i \mathbf{K}' , u kojima se zone susreću. Položaj Fermijevog nivoa je $\varepsilon_F = 0$.

(b5) Koristeći razvoj u okolini tačke \mathbf{K} ($k_{x/y} = K_{x/y} + q_{x/y}$)

$$\cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right) = -1 + \frac{1}{2} \left(\frac{3}{2}q_x a\right)^2 + \dots \quad (6.98)$$

$$\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) = \frac{1}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2} \times \frac{\sqrt{3}}{2} q_y a - \frac{1}{4} \left(\frac{\sqrt{3}}{2}q_y a\right)^2 + \dots \quad (6.99)$$

i zadržavajući članove zaključno sa kvadratnim po malim veličinama $q_{x/y}a$, sledi

$$\varepsilon_{\pm}(\mathbf{k}) \approx \pm |t| \frac{3}{2} a |\mathbf{q}|. \quad (6.100)$$

Zato je Fermijeva brzina

$$v_F = \frac{3}{2} \frac{|t|a}{\hbar}. \quad (6.101)$$

Analogna diskusija se sprovodi u okolini tačke \mathbf{K}' gde su odgovarajući razvoji

$$\cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right) = -1 + \frac{1}{2}\left(\frac{3}{2}q_x a\right)^2 + \dots \quad (6.102)$$

$$\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) = \frac{1}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2} \times \frac{\sqrt{3}}{2}q_y a - \frac{1}{4}\left(\frac{\sqrt{3}}{2}q_y a\right)^2 + \dots \quad (6.103)$$

(b6) Razvijajući $\gamma(\mathbf{k})$ u okolini tačke \mathbf{K} do linearnog reda po malim $q_{x/y} = k_{x/y} - K_{x/y}$ sledi

$$\begin{aligned} \gamma(\mathbf{k}) &\approx -t \left[1 - 2 e^{i 3q_x a/2} \left(\frac{1}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2} \times \frac{\sqrt{3}}{2} q_y a \right) \right] \\ &\approx -t \left[1 - 2 \left(1 + i \frac{3}{2} q_x a \right) \left(\frac{1}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2} \times \frac{\sqrt{3}}{2} q_y a \right) \right] \\ &\approx \hbar v_F (i q_x + q_y), \end{aligned} \quad (6.104)$$

tako da se $H(\mathbf{k})$ svodi na

$$H(\mathbf{k}) \approx -\hbar v_F (q_x \hat{\sigma}_y - q_y \hat{\sigma}_x). \quad (6.105)$$

Analogno tome, u okolini tačke \mathbf{K}' sledi

$$\gamma(\mathbf{k}) \approx -\hbar v_F (-i q_x + q_y), \quad (6.106)$$

$$H(\mathbf{k}) \approx -\hbar v_F (q_x \hat{\sigma}_y + q_y \hat{\sigma}_x). \quad (6.107)$$

Dakle, elementarne ekscitacije u okolini Fermijevog nivoa se efektivno ponašaju kao bezmasene relativističke čestice spina 1/2 (tzv. Dirakovi fermioni), s tim što brzinu svetlosti u vakuumu c treba zameniti sa Fermijevom brzinom v_F . Ovo bi bilo očiglednije da smo na početku drugačije odabrali primitivne vektore direktne rešetke, i samim tim primitivne vektore recipročne rešetke. To bi na kraju dovelo do Hamiltonijana proporcionalnog sa $\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\sigma}$ u okolini tačke \mathbf{K} .

(b7) Gustina stanja zone n je data izrazom

$$g_n(\varepsilon) = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \delta(\varepsilon - \varepsilon_n(\mathbf{k})), \quad (6.108)$$

gde σ označava dve moguće projekcije spina elektrona. Ograničimo se na zonu $\varepsilon_+(\mathbf{k})$, čija je disperzija u okolini tačaka \mathbf{K} i \mathbf{K}' vida

$$\varepsilon_+(\mathbf{k}) = \hbar v_F |\mathbf{k} - \mathbf{K}/\mathbf{K}'|. \quad (6.109)$$

U okolini Fermijevog nivoa, ε je bliska nuli. Ako je površina razmatranog uzorka A , sledi

$$g_+(\varepsilon) = 2 \times \frac{A}{(2\pi)^2} \int_{\text{IBZ}} d\mathbf{k} \delta(\varepsilon - \varepsilon_+(\mathbf{k})) \quad (6.110)$$

gde se integracija po talasnom vektoru vrši po prvoj Brilluenovoj zoni, dok inicijalni faktor 2 dolazi od spinske degeneracije. Integracija u poslednjoj jednačini se efektivno obavlja samo u okolini tačaka \mathbf{K} i \mathbf{K}' i u okolini obe tačke daje isti rezultat. Pomeranjem koordinatnog početka u tačku \mathbf{K} i uvođenjem zamene $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{K}$ dalje sledi

$$g_+(\varepsilon) = 2 \times 2 \times \frac{A}{(2\pi)^2} \times 2\pi \int_0^{q_{\max}} dq q \delta(\varepsilon - \hbar v_F q), \quad (6.111)$$

gde je q_{\max} maksimalno q za koje još važi linearna aproksimacija disperzije $\varepsilon_+(\mathbf{k})$. Imajući u vidu da su i ε i q mali u okolini Fermijeveg nivoa, poslednji integral po q se može proširiti do $+\infty$ i jednostavno rešiti uz rezultat ($\varepsilon > 0$)

$$g_+(\varepsilon) = \frac{2A}{\pi\hbar^2v_F^2}\varepsilon. \quad (6.112)$$

Analogno rezonovanje se može primeniti za izračunavanje $g_-(\varepsilon)$, što možete učiniti samostalno. Kompaktno, konačni rezultat koji je tačan za obe zone ($\varepsilon > 0$ za π^* zonu, $\varepsilon < 0$ za π zonu) glasi

$$g(\varepsilon) = \frac{2A}{\pi\hbar^2v_F^2}|\varepsilon|. \quad (6.113)$$

Glava 7

Semiklasični model dinamike elektrona

7.1 Zadaci

1. Zavisnost energije elektrona od talasnog vektora u blizini dna provodne zone poluprovodnika je data kao

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2} (\alpha_{xx}k_x^2 + \alpha_{yy}k_y^2 + \alpha_{zz}k_z^2 + 2\alpha_{yz}k_yk_z)$$

gde su α_{ij} konstante odgovarajućih dimenzija. Na elektron deluje homogeno i stacionarno električno polje $\mathbf{E} = E_x \mathbf{e}_x + E_y \mathbf{e}_y$. Znajući da u početnom trenutku $t = 0$ elektron miruje u koordinatnom početku, izraziti brzinu elektrona $\mathbf{v}(\mathbf{r}, \mathbf{E})$ u funkciji vektora položaja \mathbf{r} u vektora jačine električnog polja \mathbf{E} .

2. Zavisnost energije elektrona od talasnog vektora u blizini minimuma (maksimuma) zone se može aproksimirati kao

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_0 + \frac{\hbar^2}{2} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \hat{m}^{-1} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0),$$

gde je tenzor inverzne efektivne mase \hat{m}^{-1} nezavisan od \mathbf{k} i pozitivno definitan (negativno definitan). Ovo je standardna aproksimacija u teoriji poluprovodnika.

- (a) Uzimajući da na elektron deluje homogeno i stacionarno magnetno polje $\mathbf{B} = B\mathbf{n}$, gde je \mathbf{n} jedinični vektor, i rešavajući semiklasične jednačine kretanja, izračunati efektivnu ciklotronsku masu m_c^* . Na predavanjima ste naučili da se efektivna ciklotronska masa definiše po analogiji sa relacijom koja važi za slobodne elektrone, $\omega_c = eB/m_c^*$, gde je ω_c ciklotronska frekvencija, tj. frekvencija kretanja po zatvorenim trajektorijama koje prate konture konstantne energije.
- (b) Ako je $\mathbf{n} = \mathbf{e}_z$, uverite se da je rezultat dobijen u delu (a) istovetan sa rezultatom koji predviđa formula (vidite predavanja, kao i [1], Glava 12)

$$m_c^* = \frac{\hbar^2}{2\pi} \frac{\partial A(\varepsilon, k_z)}{\partial \varepsilon},$$

gde je $A(\varepsilon, k_z)$ površina koju zahvata orbita u k -prostoru za zadate ε i k_z .¹

- (c) Izračunati elektronski toplotni kapacitet. Pokazati da rezultat ima isti oblik kao toplotni kapacitet gasa slobodnih elektrona u kojem je masa (slobodnog) elektrona m_e zamenjena efektivnom masom $m^* = (\det \hat{m})^{1/3}$.

¹Može vam biti korisna Wikipedia stranica <https://en.wikipedia.org/wiki/Ellipse>

7.2 Odabrana rešenja

1. Semiklasična jednačina kretanja je vida

$$\hat{m} \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -e\mathbf{E} \Rightarrow \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -e\hat{m}^{-1}\mathbf{E}. \quad (7.1)$$

Pošto se radi o dnu provodne zone, tj. o minimumu zone, $\alpha_{xx} > 0$, $\alpha_{yy} > 0$ i $\alpha_{zz} > 0$. Na osnovu disperzione relacije, tenzor inverzne efektivne mase ima komponente

$$[\hat{m}^{-1}]_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 \varepsilon(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j} \right)_{\mathbf{k}=\mathbf{0}} \Rightarrow \hat{m}^{-1} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ 0 & \alpha_{yz} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}, \quad (7.2)$$

pa slede jednačine

$$\dot{v}_x = -e\alpha_{xx}E_x, \quad \dot{v}_y = -e\alpha_{yy}E_y, \quad \dot{v}_z = -e\alpha_{yz}E_y. \quad (7.3)$$

Nakon integracija uz korišćenje početnih uslova sledi

$$v_x(t) = -e\alpha_{xx}E_x t, \quad v_y(t) = -e\alpha_{yy}E_y t, \quad v_z(t) = -e\alpha_{yz}E_y t; \quad (7.4)$$

$$x(t) = -e\alpha_{xx}E_x t^2/2, \quad y(t) = -e\alpha_{yy}E_y t^2/2, \quad z(t) = -e\alpha_{yz}E_y t^2/2. \quad (7.5)$$

Na osnovu zahteva u postavci zadatka, vreme t treba izraziti u funkciji vektora položaja \mathbf{r} . Kvadriranjem izraza za $x(t), y(t), z(t)$ i sabiranjem sledi

$$t = \left(\frac{4\mathbf{r}^2}{e^2(\alpha_{xx}^2 E_x^2 + (\alpha_{yy}^2 + \alpha_{yz}^2) E_y^2)} \right)^{1/4}. \quad (7.6)$$

Jednostavno je pokazati da je

$$\alpha_{xx}^2 E_x^2 + (\alpha_{yy}^2 + \alpha_{yz}^2) E_y^2 = \mathbf{E} \cdot (\hat{m}^{-1})^2 \cdot \mathbf{E}, \quad (7.7)$$

pa se konačan rezultat može zapisati u obliku

$$\mathbf{v}(t) = -e \left(\frac{4\mathbf{r}^2}{e^2 \mathbf{E} \cdot (\hat{m}^{-1})^2 \cdot \mathbf{E}} \right)^{1/4} \hat{m}^{-1} \mathbf{E}. \quad (7.8)$$

2. (a) Semiklasična jednačina kretanja glasi

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = -eB \mathbf{v} \times \mathbf{n}, \quad (7.9)$$

gde je brzina

$$\mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} = \hbar \hat{m}^{-1} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0). \quad (7.10)$$

Zato se konačno može napisati

$$\frac{d}{dt} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) = -eB \hat{m}^{-1} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \times \mathbf{n}. \quad (7.11)$$

Zadatak je pogodno raditi u sistemu glavnih osa tenzora inverzne efektivne mase u koji se prelazi ortogonalnom transformacijom

$$\hat{m}^{-1} \rightarrow \hat{U} \hat{m}^{-1} \hat{U}^T = \begin{pmatrix} m_x^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & m_y^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & m_z^{-1} \end{pmatrix}. \quad (7.12)$$

U sistemu glavnih osa, tenzor inverzne efektivne mase je dijagonalan, pri čemu su na dijagonali recipročne vrednosti masa duž pravaca glavnih osa. Jednačina (7.11) se može prepisati kao

$$\frac{d}{dt} \hat{U} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) = -eB \hat{U} \hat{m}^{-1} \hat{U}^T \hat{U} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \times \mathbf{n}, \quad (7.13)$$

pa se uvođenjem oznake $\mathbf{k}' = \widehat{U}(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)$ dalje dobija

$$\frac{d}{dt}k'_x = -eBm_y^{-1}n_z k'_y + eBm_z^{-1}n_y k'_z \quad (7.14)$$

$$\frac{d}{dt}k'_y = eBm_x^{-1}n_z k'_x - eBm_z^{-1}n_x k'_z \quad (7.15)$$

$$\frac{d}{dt}k'_z = -eBm_x^{-1}n_y k'_x + eBm_y^{-1}n_x k'_y \quad (7.16)$$

Pretpostavimo rešenje oblika

$$\mathbf{k}'(t) = \mathbf{C} e^{-i\omega_c t}. \quad (7.17)$$

Sledi

$$\begin{pmatrix} i\omega_c & -eBm_y^{-1}n_z & eBm_z^{-1}n_y \\ eBm_x^{-1}n_z & i\omega_c & -eBm_z^{-1}n_x \\ -eBm_x^{-1}n_y & eBm_y^{-1}n_x & i\omega_c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_x \\ C_y \\ C_z \end{pmatrix} = 0 \quad (7.18)$$

Poslednja jednačina ima netrivialno rešenje po vektoru \mathbf{C} ako i samo ako

$$\det \begin{pmatrix} i\omega_c & -eBm_y^{-1}n_z & eBm_z^{-1}n_y \\ eBm_x^{-1}n_z & i\omega_c & -eBm_z^{-1}n_x \\ -eBm_x^{-1}n_y & eBm_y^{-1}n_x & i\omega_c \end{pmatrix} = 0 \quad (7.19)$$

što se svodi na

$$i\omega_c \left(-\omega_c^2 + \frac{(eB)^2}{\det \widehat{m}} (\mathbf{n} \cdot \widehat{m} \cdot \mathbf{n}) \right) = 0. \quad (7.20)$$

Zato je

$$m_c^* = \frac{eB}{\omega_c} = \left(\frac{\det \widehat{m}}{\mathbf{n} \cdot \widehat{m} \cdot \mathbf{n}} \right)^{1/2}. \quad (7.21)$$

- (b) Za datu energiju ε i dato k_z , disperziona relacija daje jednačinu trajektorije elektrona u k -prostoru

$$\underbrace{\frac{\hbar^2 \alpha_{xx}}{2} k_x'^2}_A + 2 \underbrace{\frac{\hbar^2 \alpha_{xy}}{2} k_x' k_y'}_B + \underbrace{\frac{\hbar^2 \alpha_{yy}}{2} k_y'^2}_C + 2 \underbrace{\frac{\hbar^2 \alpha_{xz}}{2} k_z' k_x'}_D + 2 \underbrace{\frac{\hbar^2 \alpha_{yz}}{2} k_z' k_y'}_E + \underbrace{\varepsilon_0 - \varepsilon + \frac{\hbar^2 \alpha_{zz}}{2} k_z'^2}_F = 0. \quad (7.22)$$

Uveli smo oznaku $\mathbf{k}' = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$, dok smo elemente tenzora inverzne efektivne mase označavali sa α_{ij} . To je opšti oblik jednačine krive drugog reda po k_x' i k_y'

$$Ak_x'^2 + Bk_x'k_y' + Ck_y'^2 + Dk_x' + Ek_y' + F = 0. \quad (7.23)$$

Pošto nas zanimaju samo zatvorene trajektorije u k -prostoru, prethodna jednačina treba da određuje elipsu, što se svodi na uslov

$$B^2 - 4AC < 0 \Rightarrow \alpha_{xy}^2 < \alpha_{xx}\alpha_{yy}. \quad (7.24)$$

Površina elipse je $A(\varepsilon, k_z) = \pi ab$, gde su poluose a i b date kao

$$a, b = \frac{-\sqrt{2(AE^2 + CD^2 - BDE + (B^2 - 4AC)F)} \left((A + C) \pm \sqrt{(A - C)^2 + B^2} \right)}{B^2 - 4AC}. \quad (7.25)$$

Zato je

$$A(\varepsilon, k_z) = 2\pi \frac{(AE^2 + CD^2 - BDE + (B^2 - 4AC)F)}{(4AC - B^2)^{3/2}}. \quad (7.26)$$

Pošto samo F zavisi od ε , sledi

$$\frac{\partial A(\varepsilon, k_z)}{\partial \varepsilon} = -2\pi \frac{\partial F}{\partial \varepsilon} (4AC - B^2)^{-1/2} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \frac{1}{\sqrt{\alpha_{xx}\alpha_{yy} - \alpha_{xy}^2}}. \quad (7.27)$$

Prema pravilu za izračunavanje inverzne matrice,

$$\mathbf{e}_z \cdot \hat{m} \cdot \mathbf{e}_z = \mathbf{e}_z \cdot (\hat{m}^{-1})^{-1} \cdot \mathbf{e}_z = \frac{1}{\det \hat{m}^{-1}} (-1)^{3+3} (\alpha_{xx} \alpha_{yy} - \alpha_{xy}^2) = \det \hat{m} (\alpha_{xx} \alpha_{yy} - \alpha_{xy}^2), \quad (7.28)$$

pa je tvrđenje iz postavke zadatka dokazano.

(c) Unutrašnja energija po jedinici zapremine je

$$u = \int d\varepsilon g(\varepsilon) \varepsilon \bar{n}(\varepsilon), \quad (7.29)$$

gde je gustina stanja (broj stanja dostupnih po jedinici zapremine; prefaktor 2 dolazi od degeneracije po spinu)

$$g(\varepsilon) = 2 \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \delta(\varepsilon - \varepsilon(\mathbf{k})). \quad (7.30)$$

Da bismo videli kako se menja izraz za toplotni kapacitet kada se disperziona relacija promeni od $\hbar^2 \mathbf{k}^2 / (2m_e)$ (slobodni elektroni) do relacije date u postavci zadatka, dovoljno je naći $g(\varepsilon)$. Najpre treba pomeriti koordinatni početak u k -prostoru, $\mathbf{k}' = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$, a potom treba izvršiti rotaciju do sistema glavnih osa tenzora inverzne efektivne mase, $\mathbf{k}'' = \hat{U} \mathbf{k}'$, gde je \hat{U} ortogonalna transformacija. Pošto ortogonalne transformacije čuvaju element zapremine, sledi

$$g(\varepsilon) = 2 \int \frac{d\mathbf{k}''}{(2\pi)^3} \delta \left(\varepsilon - \varepsilon_0 - \frac{\hbar^2 k_x''^2}{2m_x} - \frac{\hbar^2 k_y''^2}{2m_y} - \frac{\hbar^2 k_z''^2}{2m_z} \right). \quad (7.31)$$

Ovaj integral smo već rešavali, a krajnji rezultat je

$$g(\varepsilon) = \frac{\sqrt{2m_x m_y m_z}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\varepsilon - \varepsilon_0} = \frac{\sqrt{2} (\det \hat{m})^{1/2}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\varepsilon - \varepsilon_0}. \quad (7.32)$$

Upoređujući poslednji rezultat sa rezultatom koji ste videli na predavanjima za slobodne elektrone, zaključujemo da treba izvršiti zamenu

$$m_e \rightarrow (\det \hat{m})^{1/3}. \quad (7.33)$$

Glava 8

Klasična teorija harmonijskog kristala

8.1 Zadaci

1. Razmotriti termalne vibracije monoatomske lanca koji sadrži atome mase M na međusobnom (ravnotežnom) rastojanju a . Smatrati da svaki atom interaguje ne samo sa najbližim susedima, nego i sa svim ostalim atomima u lancu, pri čemu je konstanta elastičnosti restitucione sile kojom dati atom interaguje sa svojim m -tim najbližim susedom K_m .

(a) Pokazati da je disperziona relacija $\omega(k)$ oblika

$$\omega(k) = 2 \sqrt{\sum_{m \geq 1} \frac{K_m}{M} \sin^2 \left(\frac{mka}{2} \right)}. \quad (8.1)$$

U narednim delovima zadatka smatrati da je $K_m = K/m^p$, gde je $p > 1$ (tako da što je sused dalje, to je "jačina" interakcije manja).

(b) Pokazati da se za $p > 3$ disperziona relacija (8.1) u dugotalasnoj granici $|k|a \ll 1$ može zapisati kao

$$\omega(k) \approx \left(\sum_{m \geq 1} \frac{1}{m^{p-2}} \right)^{1/2} \sqrt{\frac{K}{M}} |k|a. \quad (8.2)$$

(c) Pokazati da za $1 < p < 3$ u dugotalasnom limitu važi $\omega(k) \propto k^{(p-1)/2}$.

Pomoć: Aproksimacija $\sin x \approx x$ se ne može iskoristiti, već treba preći sa sume u jednačini (8.1) na integral u limesu malog k .

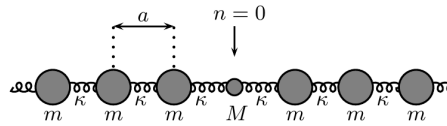
(d) Pokazati da je u specijalnom slučaju $p = 3$ rezultat u dugotalasnom limitu $\omega(k) \sim ka \sqrt{|\ln(ka)|}$.

2. Analizirati spektar termalnih vibracija u jednodimenzionalnoj rešetki sa složenom elementarnom ćelijom koja se sastoji od atoma jednakih masa M koji interaguju sa najbližim susedima restitucionim silama sa konstantama elastičnosti K i G ($K \neq G$). Ravnotežni položaji atoma se nalaze na rastojanju d ($d < a - d$) unutar iste ćelije. Konstanta rešetke je a . Skicirati i prokomentarisati rezultat za disperzionu relaciju $\omega(k)$.
3. Izvesti izraz za fononsku disperzionu relaciju $\omega(k_x, k_y)$ kvadratne rešetke konstante a , u čijim se čvorovima nalaze atomi mase M . Pretpostaviti da interaguju samo najbliži susedi kvazielastičnim silama sa koeficijentima elastičnosti K i da se atomi mogu kretati samo normalno na ravan rešetke. Prodiskutovati slučaj dugotalasne granice $|k_x|a \ll 1, |k_y|a \ll 1$.
4. Naći fononsku disperzionu relaciju linearnog lanca koji sadrži maseni defekt (izotop) mase M u položaju $n = 0$, pretpostavljajući da se pomeraj n -tog atoma može napisati u obliku: ¹

$$u_n(t) = A e^{-k(\omega)|n| - i\omega t}$$

¹Ovaj anzac je predložen u knjizi H. Ibach, H. Lüth, *Solid State Physics, An Introduction to Theory and Experiment*, Springer-Verlag, Berlin 1991., str. 61.

Smatrati da interaguju samo najbliži susedi, a da je konstanta elastičnosti opruga jednaka κ .

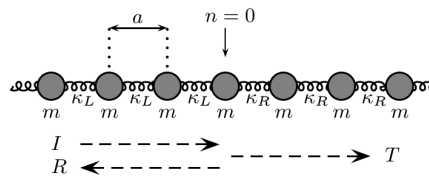


Slika 8.1: uz zadatak 4.

5. Razmotriti harmonijski lanac podjednako udaljenih masa m povezanih oprugama tako da je koeficijent elastičnosti svih opruga levo od mase $n = 0$ jednak κ_L a desno od nje κ_R . Duž ovakvog lanca se udesno kreće talas koji se rasejava na masi $n = 0$. Koristeći predloženo rešenje za trenutni pomeraj atoma n iz ravnotežnog položaja:

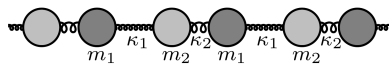
$$u_n(t) = \begin{cases} T e^{-i(\omega t - k_R n a)}, & n \geq 0 \\ I e^{-i(\omega t - k_L n a)} + R e^{-i(\omega t + k_L n a)}, & n < 0 \end{cases}$$

naći T/I i R/I ako je dato $\omega, \kappa_L, \kappa_R, m$. Smatrati da je $0 < k_L a, k_R a < \pi/2$.



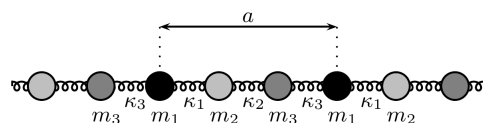
Slika 8.2: uz zadatak 5.

6. Kod opštijeg modela diatomskeg lanca, dve različite mase m_1 i m_2 su povezane različitim oprugama čiji su koeficijenti elastičnosti κ_1 i κ_2 (videti sliku 8.3). Konstanta rešetke je a .
- Naći fononsku disperzionu relaciju ovog sistema. Raditi u aproksimaciji najbližih suseda.
 - Kako izgleda fononska disperzija u slučaju $m_1 = m_2 = m$ i $\kappa_1 \neq \kappa_2$? Analizirati amplitude oscilovanja u slučaju $\kappa_1 \gg \kappa_2$.
 - Kako izgleda fononska disperzija u slučaju $\kappa_1 = \kappa_2 = \kappa$ i $m_1 \neq m_2$? Analizirati kretanje atoma u blizini centra zone $k = 0$, kao i na granicama zone $k = \pm\pi/a$.
 - Izračunati brzinu zvuka i uporediti ovaj izraz sa izrazom $v_s = \sqrt{\beta^{-1}/\rho}$, gde je ρ (pdužna) gustina lanca a β njegova kompresibilnost.
 - U slučaju $m_1 = m_2 = m$ i $\kappa_1 = \kappa_2 = \kappa$, uveriti se da se rezultat za fononsku disperziju slaže sa rezultatom zadatka 1 u kojem je broj najbližih suseda $m = 1$.



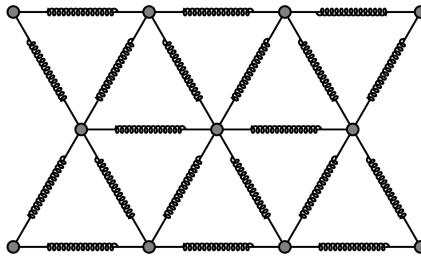
Slika 8.3: uz zadatak 6.

7. Razmotriti lanac sastavljen od 3 različita atoma masa m_1, m_2 i m_3 povezanih oprugama čije su konstante elastičnosti κ_1, κ_2 i κ_3 (videti sliku 8.4).



Slika 8.4: uz zadatak 7.

- (a) Koliko optičkih moda postoji za $k = 0$? Izračunati frekvencije ovih moda;
- (b) Koliko vibracionih moda postoji ukoliko su sve tri mase jednake i $\kappa_1 = \kappa_2$? Naći frekvencije ovih moda na granici zone $k = \pi/a$;
- (c) Pretpostaviti da su sve tri opruge identične kao i $m_1 = m_2$ i odrediti frekvencije sve tri mode na granici zone $k = \pi/a$.
8. Razmotriti vibracije monoatomske kvadratne rešetke konstante a čiji su atomi mase m . Konstante restitucionih sila među najbližim susedima (duž stranica kvadrata) su κ_1 , dok su konstante restitucionih sila među drugim najbližim susedima (duž dijagonala kvadrata) κ_2 . Interakcije sa daljim susedima su zanemarljive. Naći frekvencije oscilacija mode $\mathbf{k} = (\pi/a, 0)$. *Pomoć:* Nije neophodno rešavati jednačine kretanja.
9. Naći fononsku disperzionu relaciju $\omega(\mathbf{k})$ za trougaonu rešetku prikazanu na slici 8.5. U čvorovima rešetke se nalaze atomi masa m koji su sa najbližim susedima povezani oprugama koeficijenta elastičnosti κ . Pretpostaviti da se kretanje atoma vrši samo u ravni.



Slika 8.5: uz zadatak 9.

8.2 Odabrana rešenja

1. (a) Ako pretpostavimo svaki par atoma interaguje potencijalom ϕ , ukupna potencijalna energija kristala je vida

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}' + \mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')), \quad (8.3)$$

gde su \mathbf{R} i \mathbf{R}' ravnotežni položaji atoma (vektori Bravaisove rešetke), dok su $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ i $\mathbf{u}(\mathbf{R}')$ trenutni pomeraji atoma (od ravnotežnih položaja) čiji su ravnotežni položaji redom u \mathbf{R} i \mathbf{R}' . Smatrajući da su ti pomeraji mali i primenjujući harmonijsku aproksimaciju, dobijamo da se ukupna potencijalna energija U može aproksimirati sa

$$U \approx U^{\text{harm}} = \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \sum_{\mu, \nu=x, y, z} [u_{\mu}(\mathbf{R}) - u_{\mu}(\mathbf{R}')] \phi''_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') [u_{\nu}(\mathbf{R}) - u_{\nu}(\mathbf{R}')]. \quad (8.4)$$

Konstante

$$\phi''_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \left(\frac{\partial^2 \phi(\mathbf{r})}{\partial r_{\mu} \partial r_{\nu}} \right)_{\mathbf{r}=\mathbf{R}-\mathbf{R}'} \quad (8.5)$$

se mogu interpretirati kao konstante restitucionih sila kojima interaguju atomi koji osciluju oko \mathbf{R} i \mathbf{R}' .

Ovde je problem jednodimenzionalan, pa se jednačina (8.4) svodi na

$$U^{\text{harm}} = \frac{1}{2} \sum_n \sum_{m \geq 1} K_m (u_n - u_{n+m})^2, \quad (8.6)$$

gde je uvedena skraćena oznaka $u_n = u(na)$. Jednačina kretanja atoma n glasi

$$M \ddot{u}_n = - \frac{\partial}{\partial u_n} U^{\text{harm}} = - \sum_{m \geq 1} K_m (2u_n - u_{n+m} - u_{n-m}). \quad (8.7)$$

Njeno rešenje tražimo u obliku (podrazumeva se da je relevantan samo realni deo ovog rešenja)

$$u_n(t) = A e^{-i\omega t + ikna}, \quad (8.8)$$

gde talasni broj k može uzimati dozvoljene vrednosti iz prve Brillouenove zone. Zamenom predloženog rešenja u jednačinu (8.7) i sređivanjem sledi da je disperziona relacija

$$\omega(k) = 2 \sqrt{\sum_{m \geq 1} \frac{K_m}{M} \sin^2 \left(\frac{mka}{2} \right)}. \quad (8.9)$$

- (b) U limesu $|k|a \ll 1$, standardno se vrši aproksimacija $\sin(mka/2) \approx mka/2$, pa sledi

$$\omega(k) \approx \left(\sum_{m \geq 1} \frac{1}{m^{p-2}} \right)^{1/2} \sqrt{\frac{K}{M}} |k|a. \quad (8.10)$$

Suma $\sum_{m \geq 1} m^{-(p-2)}$ je konvergentna za $p-2 > 1$. Dakle, za $p > 3$, oblik disperzione relacije u dugotalasnom limitu se može dobiti koristeći aproksimaciju $\sin(mka/2) \approx mka/2$.

- (c) Za $1 < p < 3$, oblik disperzione relacije u dugotalasnom limitu se može dobiti prelazeći u jednačini (8.1) sa sume na integral. Detaljnije, ako je $ka \ll 1$,

$$\sum_{m \geq 1} \frac{\sin^2(mka/2)}{m^p} = (ka/2)^p \sum_{m \geq 1} \frac{\sin^2(mka/2)}{(mka/2)^p} \approx (ka/2)^p (2/(ka)) \int_{ka/2}^{+\infty} dx \frac{\sin^2 x}{x^p}. \quad (8.11)$$

Ispitajmo kada je integral konvergentan na obe granice. Integral $\int_1^{+\infty} dx x^{-p} \sin^2 x$ jeste konvergentan za $p > 1$ jer je tada konvergentan integral $\int_1^{+\infty} dx x^{-p}$. Takođe, integral $\int_{ka/2}^1 dx x^{-p} \sin^2 x$ konvergira kada konvergira integral $\int_0^1 dx x^{-(p-2)}$ (ovde smo iskoristili aproksimaciju $\sin^2 x \approx x^2$ koja važi za male x), što je slučaj za $p-2 < 1$, odnosno $p < 3$. Zato sledi da je za $1 < p < 3$,

$$\omega(k) \propto k^{(p-1)/2}, \quad 1 < p < 3. \quad (8.12)$$

- (d) U slučaju $p = 3$, integral $\int_{ka/2}^{+\infty} dx \frac{\sin^2 x}{x^p}$ konvergira na gornjoj, ali divergira na donjoj granici. Divergencija na donjoj granici je logaritamska, što se vidi iz

$$\int_{ka/2}^1 dx \frac{x^2}{x^3} = -\ln(ka/2). \quad (8.13)$$

Zato sledi

$$\omega(k) \sim ka\sqrt{|\ln(ka)|}, p = 3. \quad (8.14)$$

3. Pošto se atomi mogu kretati samo normalno na ravan rešetke (duž z ose), problem je efektivno jednodimenzionalan. Indeks z u pomerajima atoma od ravnotežnog položaja ćemo izostaviti. Ukupna potencijalna energija kristala u harmonijskoj aproksimaciji [jednačina (8.4)] se tada može pisati kao

$$U^{\text{harm}} = \frac{K}{2} \sum_{nm} [(u_{n,m} - u_{n+1,m})^2 + (u_{n,m} - u_{n,m+1})^2], \quad (8.15)$$

gde je uvedena skraćena oznaka $u_{n,m} = u(nae_x + mae_y)$. Jednačina kretanja atoma koji osciluje oko ravnotežnog položaja $pa\mathbf{e}_x + qa\mathbf{e}_y$ glasi

$$M\ddot{u}_{p,q} = -K(4u_{p,q} - u_{p+1,q} - u_{p-1,q} - u_{p,q+1} - u_{p,q-1}). \quad (8.16)$$

Prilikom diferenciranja $\partial U^{\text{harm}}/\partial u_{p,q}$ koristimo

$$\frac{\partial u_{n,m}}{\partial u_{p,q}} = \delta_{m,p}\delta_{n,q}. \quad (8.17)$$

Rešenje jednačine (8.16) tražimo u obliku

$$u_{p,q}(t) = A e^{-i\omega t + ik_x pa + ik_y qa}, \quad (8.18)$$

gde talasni vektor $\mathbf{k} = k_x\mathbf{e}_x + k_y\mathbf{e}_y$ uzima dozvoljene vrednosti iz prve Brillouinove zone. Zamenom rešenja u jednačinu kretanja i sređivanjem dobija se disperziona relacija

$$\omega(\mathbf{k}) = \sqrt{4\frac{K}{M}(\sin^2(k_x a/2) + \sin^2(k_y a/2))}. \quad (8.19)$$

U dugotalasnoj granici $|k_x|a \ll 1$, $|k_y|a \ll 1$, sledi

$$\omega(\mathbf{k}) \approx \sqrt{\frac{K}{M}} |\mathbf{k}|a. \quad (8.20)$$

5. Jednačina kretanja atoma n za $n \geq 1$ je vida

$$m\ddot{u}_n = -\kappa_R(2u_n - u_{n+1} - u_{n-1}). \quad (8.21)$$

Zamenjujući $u_n(t) = T e^{-i\omega t} e^{ik_R n a}$ i izvršavajući standardne transformacije, sledi da je veza između frekvencije ω i talasnog broja k_R istog oblika kao u slučaju monoatomske lanca sa interakcijom između najbližih suseda

$$\omega^2 = 4\frac{\kappa_R}{m} \sin^2(k_R a/2). \quad (8.22)$$

Jednačina kretanja atoma n za $n \leq -1$ je vida

$$m\ddot{u}_n = -\kappa_L(2u_n - u_{n+1} - u_{n-1}). \quad (8.23)$$

Zamenjujući $u_n(t) = I e^{-i\omega t} e^{ik_L n a} + R e^{-i\omega t} e^{-ik_L n a}$ i izvršavajući standardne transformacije, sledi da je veza između frekvencije ω i talasnog broja k_L istog oblika kao u slučaju monoatomske lanca sa interakcijom između najbližih suseda

$$\omega^2 = 4\frac{\kappa_L}{m} \sin^2(k_L a/2). \quad (8.24)$$

Jednačina kretanja atoma $n = 0$ je vida

$$m\ddot{u}_0 = -(\kappa_L + \kappa_R)u_0 + \kappa_R u_1 + \kappa_L u_{-1}. \quad (8.25)$$

Iz uslova “neprekidnosti” predloženog rešenja u $n = 0$ sledi $T = I + R$. Zamenom predloženog rešenja u jednačinu za $n = 0$ i korišćenjem $I = T - R$ sledi

$$-m\omega^2 T = -\kappa_L T(1 - e^{-ik_L a}) - \kappa_R T(1 - e^{ik_R a}) - \kappa_L R(e^{-ik_L a} - e^{ik_L a}). \quad (8.26)$$

Daljim sređivanjem se dobija

$$\begin{aligned} T\omega^2 &= iT\kappa_L \sin(k_L a) + 2T\frac{\kappa_L}{m} \sin^2(k_L a/2) \\ &\quad - iT\kappa_R \sin(k_R a) + 2T\frac{\kappa_R}{m} \sin^2(k_R a/2) \\ &\quad - 2iR\kappa_L \sin(k_L a). \end{aligned} \quad (8.27)$$

Koristeći dalje veze između ω i k_L, k_R sledi

$$\frac{R}{T} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\kappa_R \sin(k_R a)}{\kappa_L \sin(k_L a)} \right), \quad (8.28)$$

$$\frac{T}{I} = \frac{1}{1 - R/T} = \frac{2}{1 + \frac{\kappa_R \sin(k_R a)}{\kappa_L \sin(k_L a)}} = \frac{2}{1 + \sqrt{\frac{4\kappa_R - m\omega^2}{4\kappa_L - m\omega^2}}}. \quad (8.29)$$

6. (a) Označimo sa $u_{1,n}$ i $u_{2,n}$ trenutne pomeraje atoma masa m_1 i m_2 u jediničnoj ćeliji n . Ukupna potencijalna energija lanca u harmonijskoj aproksimaciji je

$$U^{\text{harm}} = \sum_n \left[\frac{\varkappa_1}{2} (u_{1,n} - u_{2,n})^2 + \frac{\varkappa_2}{2} (u_{2,n} - u_{1,n+1})^2 \right]. \quad (8.30)$$

Jednačine kretanja glase

$$m_1 \ddot{u}_{1,n} = -\frac{\partial}{\partial u_{1,n}} U^{\text{harm}} = -(\varkappa_1 + \varkappa_2)u_{1,n} + \varkappa_1 u_{2,n} + \varkappa_2 u_{2,n-1} \quad (8.31)$$

$$m_2 \ddot{u}_{2,n} = -\frac{\partial}{\partial u_{2,n}} U^{\text{harm}} = -(\varkappa_1 + \varkappa_2)u_{2,n} + \varkappa_1 u_{1,n} + \varkappa_2 u_{1,n+1} \quad (8.32)$$

Rešenje tražimo u obliku

$$u_{1/2,n}(t) = A_{1/2} e^{-i\omega t} e^{ikna}. \quad (8.33)$$

Jednačina za amplitude A_1 i A_2

$$\begin{pmatrix} m_1\omega^2 - (\varkappa_1 + \varkappa_2) & \varkappa_1 + \varkappa_2 e^{-ika} \\ \varkappa_1 + \varkappa_2 e^{ika} & m_2\omega^2 - (\varkappa_1 + \varkappa_2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (8.34)$$

ima netrivialno rešenje pod uslovom

$$\det \begin{pmatrix} m_1\omega^2 - (\varkappa_1 + \varkappa_2) & \varkappa_1 + \varkappa_2 e^{-ika} \\ \varkappa_1 + \varkappa_2 e^{ika} & m_2\omega^2 - (\varkappa_1 + \varkappa_2) \end{pmatrix} = 0. \quad (8.35)$$

Nakon sređivanja se dobija kvadratna jednačina po ω^2

$$\omega^4 - \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} (\varkappa_1 + \varkappa_2) \omega^2 + 4 \frac{\varkappa_1 \varkappa_2}{m_1 m_2} \sin^2(ka/2) = 0 \quad (8.36)$$

čija su rešenja

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{1}{2} \left[\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} (\varkappa_1 + \varkappa_2) \pm \sqrt{\left(\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} (\varkappa_1 + \varkappa_2) \right)^2 - 16 \frac{\varkappa_1 \varkappa_2}{m_1 m_2} \sin^2(ka/2)} \right]. \quad (8.37)$$

Pošto radimo sa jednodimenzionalnom rešetkom sa bazisom od 2 atoma, postoji jedna akustička i jedna optička moda. Frekvencija akustičke mode treba da teži nuli kada $k \rightarrow 0$, pa sledi da je $\omega_-(k)$ disperzija za akustičku modu, dok je $\omega_+(k)$ disperzija za optičku modu.

(b) U slučaju $m_1 = m_2 = m$, dok je $\varkappa_1 \neq \varkappa_2$, zakon disperzije se svodi na

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{\varkappa_1 + \varkappa_2}{m} \left(1 \pm \sqrt{1 - 4 \frac{\varkappa_1 \varkappa_2}{(\varkappa_1 + \varkappa_2)^2} \sin^2(ka/2)} \right) \quad (8.38)$$

što je rezultat koji je trebalo dobiti u zadatku 2. Ako je još dodatno $\varkappa_1 \gg \varkappa_2$, sledi

$$\begin{aligned} \omega_{\pm}^2 &\approx \frac{\varkappa_1}{m} \left[1 \pm \sqrt{1 - 4 \frac{\varkappa_2}{\varkappa_1} \sin^2(ka/2)} \right] \\ &\approx \frac{\varkappa_1}{m} \left[1 \pm \left(1 - 2 \frac{\varkappa_2}{\varkappa_1} \sin^2(ka/2) \right) \right] \end{aligned} \quad (8.39)$$

pa je disperzija akustičke mode

$$\omega_-(k) \approx \sqrt{\frac{2\varkappa_2}{m}} |\sin(ka/2)|, \quad (8.40)$$

dok je frekvencija optičke mode praktično konstantna unutar cele zone i iznosi

$$\omega_+(k) \approx \sqrt{\frac{2\varkappa_1}{m}}. \quad (8.41)$$

Da bismo analizirali amplitude oscilovanja, treba da nađemo odnos A_2/A_1 iz

$$[m\omega^2 - (\varkappa_1 + \varkappa_2)]A_1 + (\varkappa_1 + \varkappa_2 e^{-ika})A_2 = 0, \quad (8.42)$$

pri čemu možemo da koristimo nejednakost $\varkappa_1 \gg \varkappa_2$.

U slučaju akustičke mode, zamenom $\omega_- \approx \sqrt{\frac{2\varkappa_2}{m}} |\sin(ka/2)|$ u jednačinu za A_1 i A_2 i zadržavanjem samo najdominantnijih doprinosa dobija se da je $A_2 = A_1$ nezavisno od talasne dužine (talasnog broja k). To znači da atomi unutar svake jedinične ćelije osciluju u fazi, tako da se kruća opruga \varkappa_1 efektivno ne deformiše.

U slučaju optičke mode, zamenom $\omega_+ \approx \sqrt{\frac{2\varkappa_1}{m}}$ u jednačinu za A_1 i A_2 i zadržavanjem samo najdominantnijih doprinosa dobija se da je $A_2 = -A_1$ nezavisno od talasne dužine (talasnog broja k). U ovom slučaju se lanac može razumeti kao niz slabo spregnutih (zbog $\varkappa_2 \ll \varkappa_1$) dvoatomskih molekula čija oba atoma imaju jednake mase m i koji su povezani oprugom krutosti \varkappa_1 .

(c) U slučaju $\varkappa_1 = \varkappa_2 = \varkappa$, dok je $m_1 \neq m_2$, zakon disperzije se svodi na

$$\omega_{\pm}^2 = \varkappa \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \left[1 \pm \sqrt{1 - 4 \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} \sin^2(ka/2)} \right] = \frac{\varkappa}{\mu} \left[1 \pm \sqrt{1 - 4 \frac{\mu}{M} \sin^2(ka/2)} \right], \quad (8.43)$$

gde je $M = m_1 + m_2$ ukupna masa jedinične ćelije, dok je $\mu = m_1 m_2 / M$ redukovana masa. Amplitude oscilovanja stoje u odnosu

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{\varkappa(1 + e^{-ika})}{2\varkappa - m_1 \omega^2} = \frac{2\varkappa - m_2 \omega^2}{\varkappa(1 + e^{ika})}. \quad (8.44)$$

U blizini $k = 0$ i za akustičku modu, atomi unutar jedne jedinične ćelije (a i u celom lancu) osciluju u fazi zbog $A_1/A_2 \approx 1$. U blizini $k = 0$, za optičku modu važi

$$\frac{A_1}{A_2} \approx \frac{1}{1 - m_1/\mu} = -\frac{m_2}{m_1} \quad (8.45)$$

i atomi unutar jedne jedinične ćelije osciluju u protivfazi.

Na granici zone $k = \pi/a$, najjednostavnije je vratiti se do jednačine (8.34), koja sada glasi

$$\begin{pmatrix} m_1 \omega^2 - 2\varkappa & 0 \\ 0 & m_2 \omega^2 - 2\varkappa \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (8.46)$$

Svojtvene frekvencije na granici zone su $\omega^2 = 2\varkappa/m_1$ i $\omega^2 = 2\varkappa/m_2$, dok amplitude redom zadovoljavaju $A_1 \neq 0, A_2 \equiv 0$ i $A_1 \equiv 0, A_2 \neq 0$. Oba rešenja odgovaraju situaciji da unutar jedne jedinične ćelije jedan atom miruje, a drugi se kreće. S obzirom na faznu razliku od π između susednih ćelija, atomi koji se kreću u susednim ćelijama osciluju u protivfazi.

- (d) Brzina zvuka v_s je definisana izrazom $\omega_-(k) = v_s|k|$ u limesu $|k|a \ll 1$. Koristeći $\sin(ka/2) \approx ka/2$, lako se dobija da je

$$\omega_-(k) \approx \sqrt{\frac{\varkappa_1 \varkappa_2}{\varkappa_1 + \varkappa_2} \frac{a^2}{m_1 + m_2}} k, \quad (8.47)$$

pa je brzina zvuka

$$v_s = \sqrt{\frac{\varkappa_1 \varkappa_2}{\varkappa_1 + \varkappa_2} \frac{a^2}{m_1 + m_2}}. \quad (8.48)$$

S druge strane, opšti izraz za kompresibilnost u trodimenzionalnom slučaju (V je zapremina, a p je pritisak)

$$\beta = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \quad (8.49)$$

se u jednodimenzionalnom slučaju svodi na (konsultovati beleške sa predavanja)

$$\beta = -\frac{1}{L} \frac{\partial L}{\partial F}, \quad (8.50)$$

gde je $L = Na$ dužina lanca, a F sila koja deluje na jedan kraj lanca. Ako se jedan kraj lanca deformiše za δx , odgovarajuća sila je $\delta F = -\varkappa \delta x/N$, gde je $\delta x/N$ deformacija unutar jedne jedinične ćelije, dok je $\varkappa = \frac{\varkappa_1 \varkappa_2}{\varkappa_1 + \varkappa_2}$ ekvivalentna konstanta krutosti za redno vezane opruge. Zato je

$$\beta = \frac{1}{\varkappa a}. \quad (8.51)$$

Podužna gustina mase je $\rho = (m_1 + m_2)/a$, pa je

$$v_s = \frac{1}{\sqrt{\beta \rho}} = \sqrt{\frac{\varkappa a^2}{m_1 + m_2}} = \sqrt{\frac{\varkappa_1 \varkappa_2 a^2}{(\varkappa_1 + \varkappa_2)(m_1 + m_2)}}, \quad (8.52)$$

što je isto kao rezultat koji smo dobili analizirajući dugotalasnu granicu akustičke grane $\omega_-(k)$.

- (e) Zamenom $M = 2m, \mu = m/2$ u jednačini (8.43) sledi

$$\omega_{\pm}^2 = 2 \frac{\varkappa}{m} \left[1 \pm \left| \cos \left(\frac{ka}{2} \right) \right| \right]. \quad (8.53)$$

Treba uočiti da je, zbog $m_1 = m_2 = m$ i $\varkappa_1 = \varkappa_2 = \varkappa$, sistem sada periodičan sa periodom $a' = a/2$, dok izrazi za ω_{\pm} važe za $k \in (-\pi/a, \pi/a)$. Pošto je u tom intervalu ispunjeno $ka/2 \in (-\pi/2, \pi/2)$, sledi da je za $k \in (-\pi/(2a'), \pi/(2a'))$

$$\omega_+ = 2 \sqrt{\frac{\varkappa}{m}} \cos \left(\frac{ka'}{2} \right), \quad \omega_- = 2 \sqrt{\frac{\varkappa}{m}} \sin \left(\frac{ka'}{2} \right) \quad (8.54)$$

Međutim, hteli bismo da imamo disperziju za $k \in (-\pi/a', \pi/a')$. Kada se gornja grana ω_+ periodično ponovi pomeranjem za $\pm\pi/(2a')$, u intervalu $(-\pi/a, \pi/a)$ dobijamo da se ona nastavlja na donju granu ω_- , a zakon disperzije postaje kao za monoatomske lanac sa spregom najbližih suseda

$$\omega(k) = 2 \sqrt{\frac{\varkappa}{m}} \sin \left(\frac{ka'}{2} \right). \quad (8.55)$$

7. Potencijalna energija kristala u harmonijskoj aproksimaciji je oblika

$$U^{\text{harm}} = \sum_n \left[\frac{\varkappa_1}{2} (u_{2,n} - u_{1,n})^2 + \frac{\varkappa_2}{2} (u_{3,n} - u_{2,n})^2 + \frac{\varkappa_3}{2} (u_{1,n+1} - u_{3,n})^2 \right] \quad (8.56)$$

gde su $u_{1,n}, u_{2,n}$ i $u_{3,n}$ redom pomeraji atoma masa m_1, m_2 i m_3 u jediničnoj ćeliji n iz ravnotežnog položaja. Jednačine kretanja su

$$m_1 \ddot{u}_{1,n} = -\frac{\partial}{\partial u_{1,n}} U^{\text{harm}} = -(\varkappa_1 + \varkappa_3) u_{1,n} + \varkappa_1 u_{2,n} + \varkappa_3 u_{3,n-1} \quad (8.57)$$

$$m_2 \ddot{u}_{2,n} = -\frac{\partial}{\partial u_{2,n}} U^{\text{harm}} = -(\kappa_1 + \kappa_2)u_{2,n} + \kappa_1 u_{1,n} + \kappa_3 u_{3,n} \quad (8.58)$$

$$m_3 \ddot{u}_{3,n} = -\frac{\partial}{\partial u_{3,n}} U^{\text{harm}} = -(\kappa_2 + \kappa_3)u_{3,n} + \kappa_2 u_{2,n} + \kappa_3 u_{1,n+1} \quad (8.59)$$

Rešenje tražimo u obliku

$$u_{j,n}(t) = A_j e^{-i\omega t} e^{ikna}. \quad (8.60)$$

Uslov da sistem linearnih jednačina po amplitudama A_j ima netrivialno rešenje glasi

$$\det \begin{pmatrix} m_1 \omega^2 - (\kappa_1 + \kappa_3) & \kappa_1 & \kappa_3 e^{-ika} \\ \kappa_1 & m_2 \omega^2 - (\kappa_1 + \kappa_2) & \kappa_2 \\ \kappa_3 e^{ika} & \kappa_2 & m_3 \omega^2 - (\kappa_2 + \kappa_3) \end{pmatrix} = 0. \quad (8.61)$$

- (a) U slučaju 1d rešetke sa bazisom od 3 atoma, postoji jedna akustička i dve optičke mode. U centru zone, jedan koren jednačine

$$\det \begin{pmatrix} m_1 \omega^2 - (\kappa_1 + \kappa_3) & \kappa_1 & \kappa_3 \\ \kappa_1 & m_2 \omega^2 - (\kappa_1 + \kappa_2) & \kappa_2 \\ \kappa_3 & \kappa_2 & m_3 \omega^2 - (\kappa_2 + \kappa_3) \end{pmatrix} = 0 \quad (8.62)$$

mora biti $\omega = 0$ (akustička moda). Da bismo dobili preostala dva korena, izvršićemo transformacije determinante koje joj ne menjaju vrednost. Na primer, dodavanjem druge i treće kolone prvoj dobija se

$$\omega^2 \det \begin{pmatrix} m_1 & \kappa_1 & \kappa_3 \\ m_2 & m_2 \omega^2 - (\kappa_1 + \kappa_2) & \kappa_2 \\ m_3 & \kappa_2 & m_3 \omega^2 - (\kappa_2 + \kappa_3) \end{pmatrix} = 0 \quad (8.63)$$

pa su kvadrati frekvencija optičkih moda u centru zone rešenja jednačine

$$m_1 m_2 m_3 \omega^4 - [m_1 m_2 (\kappa_2 + \kappa_3) + m_2 m_3 (\kappa_3 + \kappa_1) + m_3 m_1 (\kappa_1 + \kappa_2)] \omega^2 + (m_1 + m_2 + m_3) (\kappa_1 \kappa_2 + \kappa_2 \kappa_3 + \kappa_3 \kappa_1) = 0. \quad (8.64)$$

- (b) Uzimanje $m_1 = m_2 = m_3$ i $\kappa_1 = \kappa_2$ ne menja periodičnost sistema. U tački $k = \pi/a$, frekvencije moda zadovoljavaju jednačinu

$$\det \begin{pmatrix} m_1 \omega^2 - (\kappa_1 + \kappa_3) & \kappa_1 & -\kappa_3 \\ \kappa_1 & m_1 \omega^2 - 2\kappa_1 & \kappa_1 \\ -\kappa_3 & \kappa_1 & m_1 \omega^2 - (\kappa_1 + \kappa_3) \end{pmatrix} = 0. \quad (8.65)$$

Razvojem, na primer po prvoj vrsti, sledi

$$(m_1 \omega^2 - \kappa_1) [(m_1 \omega^2 - 2\kappa_1)(m_1 \omega^2 - \kappa_1 - 2\kappa_3) - 2\kappa_1^2] = 0, \quad (8.66)$$

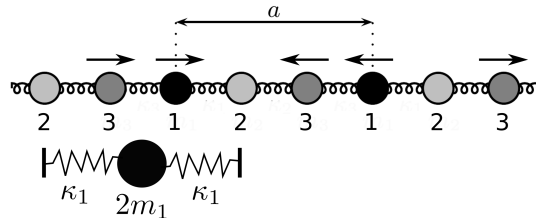
tako da su rešenja

$$\omega^2 = \frac{\kappa_1}{m_1}, \quad \omega^2 = \frac{3\kappa_1 + 2\kappa_3 \pm \sqrt{9\kappa_1^2 - 4\kappa_1\kappa_3 + 4\kappa_3^2}}{2m_1}. \quad (8.67)$$

Zanimljivo je videti kako se kreću atomi unutar jedinične ćelije za $\omega^2 = \kappa_1/m_1$. U tom slučaju, amplitude A_j zadovoljavaju

$$\begin{pmatrix} -\kappa_3 & \kappa_1 & -\kappa_3 \\ \kappa_1 & -\kappa_1 & \kappa_1 \\ -\kappa_3 & \kappa_1 & -\kappa_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (8.68)$$

pa sledi $A_2 = 0$ i $A_3 = -A_1$. Dakle, unutar svake jedinične ćelije, centralna masa miruje, dok mase 1 i 3 osciluju u protivfazi. Na krajevima zone ($k = \pm\pi/a$), atomi u susednim ćelijama osciluju u protivfazi (fazna razlika između kretanja u susednim ćelijama je $\pm\pi$). Dakle, opruga krutosti κ_3 koja spaja mase 1 i 3 se efektivno ne deformiše. Sistem se svodi na masu $M = m_1 + m_3 = 2m_1$ koja je povezana sa dva nepokretna zida oprugama krutosti κ_1 , vidi sliku 8.6.



Slika 8.6: uz zadatak 7(b).

- (c) Uzimanje $m_1 = m_2$ i $\varkappa_1 = \varkappa_2 = \varkappa_3$ ne menja periodičnost sistema. U tački $k = \pi/a$, frekvencije moda zadovoljavaju jednačinu

$$\det \begin{pmatrix} m_1\omega^2 - 2\varkappa_1 & \varkappa_1 & -\varkappa_1 \\ \varkappa_1 & m_1\omega^2 - 2\varkappa_1 & \varkappa_1 \\ -\varkappa_1 & \varkappa_1 & m_3\omega^2 - 2\varkappa_1 \end{pmatrix} = 0. \quad (8.69)$$

Razvojem, na primer po prvoj vrsti, sledi

$$(m_1\omega^2 - \varkappa_1) [(m_1\omega^2 - 3\varkappa_1)(m_3\omega^2 - 2\varkappa_1) - 2\varkappa_1^2] = 0, \quad (8.70)$$

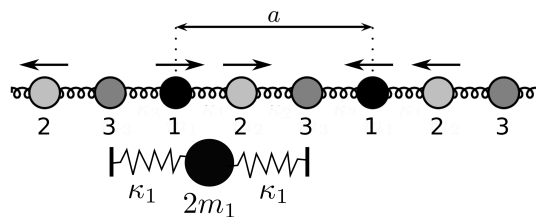
tako da su rešenja

$$\omega^2 = \frac{\varkappa_1}{m_1}, \quad \omega^2 = \varkappa_1 \frac{(2m_1 + 3m_3) \pm \sqrt{4m_1^2 - 4m_1m_3 + 9m_3^2}}{2m_1m_3}. \quad (8.71)$$

Zanimljivo je videti kako se kreću atomi unutar jedinične ćelije za $\omega^2 = \varkappa_1/m_1$. U tom slučaju, amplitude A_j zadovoljavaju

$$\begin{pmatrix} -\varkappa_1 & \varkappa_1 & -\varkappa_1 \\ \varkappa_1 & -\varkappa_1 & \varkappa_1 \\ -\varkappa_1 & \varkappa_1 & \left(\frac{m_3}{m_1} - 2\right)\varkappa_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (8.72)$$

pa sledi $A_3 = 0$ i $A_1 = A_2$. Dakle, masa 3 miruje, dok mase 1 i 2 osciluju u fazi. Na krajevima zone ($k = \pm\pi/a$), atomi u susednim ćelijama osciluju u protivfazi (fazna razlika između kretanja u susednim ćelijama je π). Dakle, opruga koja spaja mase 1 i 2 se efektivno ne deformiše. Sistem se svodi na masu $M = m_1 + m_2 = 2m_1$ koja je povezana sa dva nepokretna zida oprugama krutosti \varkappa_1 , vidi sliku 8.7.



Slika 8.7: uz zadatak 7(c).

8. Pošto je $\mathbf{k} = (\pi/a, 0)$, pomeraji dva susedna atoma čije su y koordinate jednake su u svakom trenutku suprotnog znaka, dok su pomeraji dva susedna atoma čije su x koordinate jednake u svakom trenutku identični. To sledi iz pretpostavljenog oblika rešenja

$$\mathbf{u}_{n,m}(t) = \mathbf{A} e^{-i\omega t} e^{i\mathbf{k}(nae_x + maey)}. \quad (8.73)$$

Takođe, amplitudu \mathbf{A} možemo odabrati da bude paralelna pravcu prostiranja talasa \mathbf{k} ili normalna na pravac prostiranja talasa \mathbf{k} . U prvom slučaju govorimo o longitudinalnoj grani, a u drugom slučaju o transverzalnoj grani. Pošto radimo sa dvodimenzionalnom rešetkom, imaćemo jednu longitudinalnu i jednu transverzalnu granu, a pošto je rešetka monoatomska, obe grane će biti akustičke.

Razmotrimo najpre longitudinalnu granu, kod koje su pomeraji $\mathbf{u}_{n,m}$ svih atoma duž x ose, vidi levu polovinu slike 8.8. Opruge paralelne sa x osom su deformisane za $2u$, opruge paralelne sa y osom su nedeformisane, dok su opruge duž dijagonala kvadrata deformisane za $u\sqrt{2}$. Pošto potencijalnu energiju pišemo u harmonijskoj aproksimaciji, dovoljno je naći deformacije opruga u linearnom redu po u . Potencijalna energija u harmonijskoj aproksimaciji je oblika²

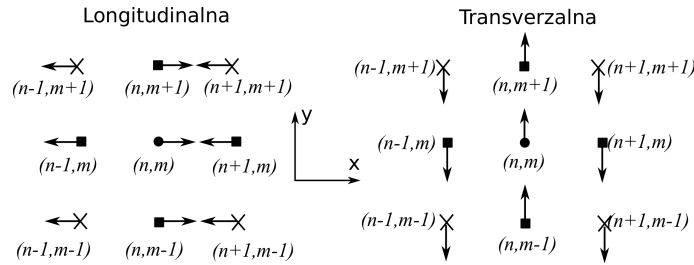
$$U^{\text{harm}} = \sum_{n,m} \frac{1}{2} \varkappa_1 (2u_{n,m})^2 + 2 \sum_{n,m} \frac{1}{2} \varkappa_2 (u_{n,m} \sqrt{2})^2, \quad (8.74)$$

dok je jednačina kretanja atoma (n,m)

$$m\ddot{u}_{n,m} = -\frac{\partial}{\partial u_{n,m}} U^{\text{harm}} = -4(\varkappa_1 + \varkappa_2)u_{n,m}. \quad (8.75)$$

Poslednja jednačina je jednačina harmonijskog oscilovanja sa frekvencijom

$$\omega_L = 2\sqrt{\frac{\varkappa_1 + \varkappa_2}{m}}. \quad (8.76)$$



Slika 8.8: uz zadatak 8. Atom (n,m) na koji se koncentrišemo je prikazan punim kružićem, njegovi prvi susedi prikazani su punim kvadratićima, dok su njegovi drugi susedi prikazani krstićima.

Razmotrimo transverzalnu granu, kod koje su pomeraji $\mathbf{u}_{n,m}$ svih atoma duž y ose, vidi desnu polovinu slike 8.8. Lako je pokazati da su, u linearnom redu po u , opruge paralelne sa x osom nedeformisane. Opruge paralelne sa y osom su nedeformisane, dok su opruge duž dijagonala kvadrata deformisane za $u\sqrt{2}$. Potencijalna energija u harmonijskoj aproksimaciji je oblika

$$U^{\text{harm}} = 2 \sum_{n,m} \frac{1}{2} \varkappa_2 (u_{n,m} \sqrt{2})^2, \quad (8.77)$$

dok je jednačina kretanja atoma (n,m)

$$m\ddot{u}_{n,m} = -\frac{\partial}{\partial u_{n,m}} U^{\text{harm}} = -4\varkappa_2 u_{n,m}. \quad (8.78)$$

Poslednja jednačina je jednačina harmonijskog oscilovanja sa frekvencijom

$$\omega_T = 2\sqrt{\frac{\varkappa_2}{m}}. \quad (8.79)$$

9. Primitivni vektori trougaone rešetke su $\mathbf{a}_{1,2} = a\left(\frac{1}{2}, \pm\frac{\sqrt{3}}{2}\right)$. Posmatračemo interakciju čvora $\textcircled{0}$ sa njegovim najbližim susedima čije su koordinate (Slika 8.9):

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_1 &= a(1,0), & \mathbf{R}_2 &= a\left(\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}\right), & \mathbf{R}_3 &= a\left(-\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}\right), \\ \mathbf{R}_4 &= a(-1,0), & \mathbf{R}_5 &= a\left(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}\right), & \mathbf{R}_6 &= a\left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}\right). \end{aligned} \quad (8.80)$$

²Faktor 2 ispred druge sume potiče otud što je dovoljno uračunati samo 2 od 4 druga najbliža suseda pri pisanju izraza za ukupnu energiju.

Dinamička matrica je u ovom slučaju suma šest matrica:

$$\hat{D}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}_i} \hat{D}(\mathbf{R}_i) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_i}, \quad (8.81)$$

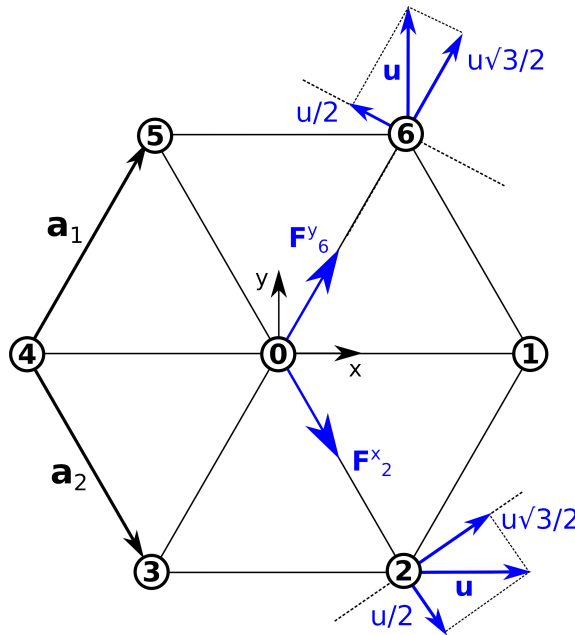
gde je

$$\hat{D}(\mathbf{R}) = \begin{bmatrix} D_{xx}(\mathbf{R}) & D_{xy}(\mathbf{R}) \\ D_{yx}(\mathbf{R}) & D_{yy}(\mathbf{R}) \end{bmatrix} \quad (8.82)$$

Elemente matrice $\hat{D}(\mathbf{R})$ možemo naći tako što se vratimo na njihov fizički smisao. Usled pomeranja atoma $\textcircled{6}$ duž y -ose za $\mathbf{u} = u\mathbf{e}_y$ na atom $\textcircled{0}$ deluje sila \mathbf{F}_6^y čija je x -komponenta $-D_{xy}(\mathbf{R}_6)u$. Sa slike se vidi da je ova sila

$$\mathbf{F}_6^y = \kappa \frac{u\sqrt{3}}{2} \left(\frac{1}{2}\mathbf{e}_x + \frac{\sqrt{3}}{2}\mathbf{e}_y \right) = -D_{xy}(\mathbf{R}_6)u\mathbf{e}_x - D_{yy}(\mathbf{R}_6)u\mathbf{e}_y. \quad (8.83)$$

odakle smo dobili dva elementa matrice $\hat{D}(\mathbf{R}_6)$ i to $D_{xy}(\mathbf{R}_6) = -\kappa\frac{\sqrt{3}}{4}$, $D_{yy}(\mathbf{R}_6) = -\kappa\frac{3}{4}$. Na



Slika 8.9: šest najbližih suseda čvora $\textcircled{0}$ na trougaonoj rešetki.

sličan način, pomeranjem atoma $\textcircled{2}$ duž x -ose za $\mathbf{u} = u\mathbf{e}_x$ dobijamo

$$\mathbf{F}_2^x = \kappa \frac{u}{2} \left(\frac{1}{2}\mathbf{e}_x - \frac{\sqrt{3}}{2}\mathbf{e}_y \right) = -D_{xx}(\mathbf{R}_2)u\mathbf{e}_x - D_{xy}(\mathbf{R}_2)u\mathbf{e}_y, \quad (8.84)$$

odakle je $D_{xx}(\mathbf{R}_2) = -\kappa\frac{1}{4}$ i $D_{xy}(\mathbf{R}_2) = -\kappa\frac{\sqrt{3}}{4}$. Kako se može naslutiti iz simetrije sistema matrice $\hat{D}(\mathbf{R})$ će imati samo nekoliko različitih elemenata. Na primer, kada atome $\textcircled{1}$ i $\textcircled{4}$ pomerimo za $u\mathbf{e}_x$ na centralni atom deluje ista sila $-\kappa u\mathbf{e}_x$. Odatle je $D_{xx}(\mathbf{R}_1) = D_{xx}(\mathbf{R}_4) = -\kappa$. Na ovaj način možemo naći i ostale elemente:

$$\begin{aligned} D_{xx}(\mathbf{R}_1) &= D_{xx}(\mathbf{R}_4) = -\kappa, & D_{xx}(\mathbf{R}_2) &= D_{xx}(\mathbf{R}_3) = D_{xx}(\mathbf{R}_5) = D_{xx}(\mathbf{R}_6) = -\kappa\frac{1}{4}, \\ D_{xy}(\mathbf{R}_1) &= D_{xy}(\mathbf{R}_4) = 0, & D_{xy}(\mathbf{R}_3) &= D_{xy}(\mathbf{R}_6) = -\kappa\frac{\sqrt{3}}{4}, & D_{xy}(\mathbf{R}_2) &= D_{xy}(\mathbf{R}_5) = \kappa\frac{\sqrt{3}}{4}, \\ D_{yy}(\mathbf{R}_2) &= D_{yy}(\mathbf{R}_3) = D_{yy}(\mathbf{R}_5) = D_{yy}(\mathbf{R}_6) = -\kappa\frac{3}{4}. \end{aligned} \quad (8.85)$$

Koristeći simetričnost dinamičke matrice na zamenu osa dobijamo i elemente D_{yx} . Dalje, elemente matrice $\hat{D}(0)$ nalazimo iz pravila sumacije, tj. iz osobine dinamičke matrice da je

$\sum_{\mathbf{R}} D_{\mu\nu}(\mathbf{R}) = 0$ za svako $\mu, \nu = x, y$. Odatle, znajući ostalih 5 članova sume, nalazimo i elemente $\hat{D}(0)$:

$$D_{xx}(0) = 3\kappa, \quad D_{xy}(0) = 0, \quad D_{yy}(0) = 3\kappa. \quad (8.86)$$

Sada nalazimo dinamičku matricu (8.81):

$$\begin{aligned} D_{xx}(\mathbf{k}) &= \sum_{\mathbf{R}_i} D_{xx}(\mathbf{R}_i) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_i} \\ &= 3\kappa - \kappa e^{-iak_x} - \frac{\kappa}{4} e^{ia(-k_x+k_y\sqrt{3})/2} - \frac{\kappa}{4} e^{ia(k_x+k_y\sqrt{3})/2} \\ &\quad - \kappa e^{iak_x} - \frac{\kappa}{4} e^{ia(k_x-k_y\sqrt{3})/2} - \frac{\kappa}{4} e^{ia(-k_x-k_y\sqrt{3})/2} \\ &= \kappa(3 - 2\cos(k_x a) - \cos(k_x a/2) \cos(k_y a\sqrt{3}/2)). \end{aligned} \quad (8.87)$$

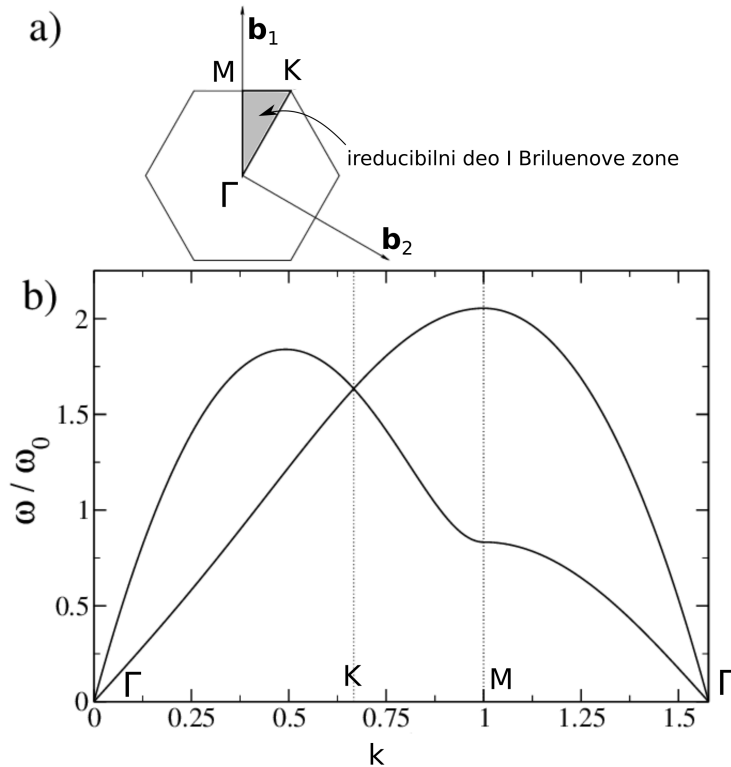
Na sličan način dobijamo i ostale elemente:

$$\begin{aligned} D_{xy}(\mathbf{k}) &= D_{yx}(\mathbf{k}) = \kappa\sqrt{3} \sin(k_x a/2) \sin(k_y a\sqrt{3}/2), \\ D_{yy}(\mathbf{k}) &= 3\kappa(1 - \cos(k_x a/2) \cos(k_y a\sqrt{3}/2)). \end{aligned} \quad (8.88)$$

Normalne mode nalazimo iz sekularne jednačine za dinamičku matricu $\det(\hat{D}(\mathbf{k}) - m\omega^2\hat{\mathbb{I}}) = 0$:

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{1}{2m} (D_{xx}(\mathbf{k}) + D_{yy}(\mathbf{k})) \pm \frac{1}{2m} \left((D_{xx}(\mathbf{k}) - D_{yy}(\mathbf{k}))^2 + 4D_{xy}^2(\mathbf{k}) \right)^{1/2}. \quad (8.89)$$

Fononski spektar je u opštem slučaju, tj. za proizvoljan pravac u Brilluenovoj zoni, vrlo komplikovan. Zato ćemo ovde naći i skicirati fononske grane duž pravaca visoke simetrije $\Gamma - K - M - \Gamma$ gde je u koordinatama recipročne rešetke $\Gamma = (0,0)$, $M = \left(0, \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\right)$ i $K = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{a\sqrt{3}}\right)$ (Slika 8.10a).



Slika 8.10: (a) ireducibilni deo i Brilluenove zone sa označenim tačkama Γ, M i K koje određuju pravce visoke simetrije; (b) primer fononske disperzije duž pravaca visoke simetrije.

Pravac $\Gamma - M$ leži duž y -ose tako da se može parametrizovati sa $0 < k_y < \frac{2\pi}{a\sqrt{3}}$ i elementi dinamičke matrice za ovaj pravac se svode na

$$D_{xx}(\mathbf{k}) = \frac{\kappa}{m} (1 - \cos(k_y a\sqrt{3}/2)), \quad D_{xy}(\mathbf{k}) = 0, \quad D_{yy}(\mathbf{k}) = 3\frac{\kappa}{m} (1 - \cos(k_y a\sqrt{3}/2)). \quad (8.90)$$

Grane fononskog spektra duž pravca $\Gamma - M$ su

$$\omega_{\pm}^2|_{\Gamma \rightarrow M} = \left(2\frac{\kappa}{m} \pm \frac{\kappa}{m}\right) (1 - \cos(k_y a \sqrt{3}/2)). \quad (8.91)$$

Uz odgovarajuće parametrizacije ostala dva pravca visoke simetrije u IBZ dobijamo i preostala dva izraza:

$$\begin{aligned} \omega_+^2|_{M \rightarrow K} &= \frac{\kappa}{m} (3 - 2 \cos(k_x a) + \cos(k_x a/2)), & \omega_-^2|_{M \rightarrow K} &= 3 \frac{\kappa}{m} (1 + \cos(k_x a/2)) \\ \omega_{\pm}^2|_{K \rightarrow \Gamma} &= \frac{\kappa}{m} \left(3 - \cos(k_x a) - 2 \cos(k_x a/2) \cos(k_y a \sqrt{3}) \right. \\ &\quad \left. \pm \left((\cos(k_x a/2) \cos(k_y a \sqrt{3}/2) - \cos(k_x a))^2 + 3 \sin^2(k_x a/2) \sin^2(k_y a \sqrt{3}/2) \right)^{1/2} \right) \end{aligned} \quad (8.92)$$

Za zgodan odabir parametara m , a i κ dobija se disperzija kao na Slici 8.10b. Pošto imamo jedan atom u bazu i dva stepena slobode fononski spektar ima dve akustičke grane. Čitaocu se toplo preporučuje da se u nekom od softvera za vizualizaciju funkcija poigra sa ovim vrednostima kako bi uvideo kako one utiču na izgled fononskog spektra.³

³Primere fononskih disperzionih relacija za druge 2D kristala možete naći na repozitorijumima različitih kursovima fizike čvrstog stanja, npr. <https://courses.cit.cornell.edu/ece407/Lectures/handout18.pdf>

Glava 9

Zadaci sa ispitnih rokova

9.1 Junski ispitni rok (18. jun 2020.)

1. Dobri provodnici gotovo u potpunosti reflektuju elektromagnetno zračenje iz infracrvenog dela spektra (talasne dužine u opsegu $\sim 700 \text{ nm} - 1 \text{ mm}$). U okviru Drudeove teorije razmotriti metal čiji su nosioci elektroni mase m i naelektrisanja $-e < 0$, pri čemu je srednje vreme između dva uzastopna rasejanja nosilaca na jonima rešetke τ . Koncentracija elektrona je n . Na metal upada elektromagnetni talas frekvencije ω .

- (a) Izvesti izraz za frekventno-zavisnu (kompleksnu) dielektričnu konstantu $\epsilon(\omega)$.
- (b) Ako se metal nalazi u poluprostoru $z > 0$, a elektromagnetni talas se prostire duž z ose (normalni upad), tada se frekventno-zavisni koeficijent refleksije $R(\omega)$ može izračunati koristeći Frenelovu vezu

$$R(\omega) = \left| \frac{\tilde{n}(\omega) - 1}{\tilde{n}(\omega) + 1} \right|^2,$$

gde je $\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega)$ kompleksni indeks prelamanja. Pokazati da pri $\omega\tau \ll 1$ važi Hagen-Rubensova formula

$$R(\omega) \approx 1 - \sqrt{\frac{\omega}{\omega_{\text{HR}}}}$$

i naći frekvenciju ω_{HR} .

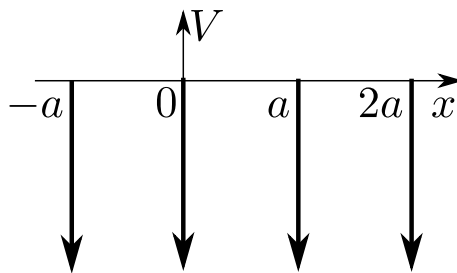
Pomoć: Za većinu metala je ispunjena nejednakost $\omega_p\tau \gg 1$, gde je ω_p plazmena frekvencija.

2. Razmotriti Kronig-Penijev δ -model u kojem su atomi raspoređeni u jednodimenzionalnoj rešetki konstante a , dok je periodični potencijal u kojem se kreću elektroni oblika

$$V(x) = aV_0 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta(x - na),$$

gde je $V_0 < 0$ konstanta odgovarajućih dimenzija, videti sliku 9.1.

- (a) Naći jednačinu koju zadovoljava energija ϵ elektronskog stanja nultog kristalnog impulsa.
 - (b) Izračunati ϵ smatrajući da je $\frac{ma^2|V_0|}{\hbar^2} \ll 1$, gde je m masa elektrona.
3. Razmotriti termalne vibracije monoatomske lanca koji sadrži atome mase M na međusobnom (ravnotežnom) rastojanju a . Smatrati da svaki atom interaguje ne samo sa najbližim susedima, već i sa svim ostalim atomima u lancu, pri čemu je konstanta elastičnosti restitucione sile kojom dati atom interaguje sa svojim m -tim najbližim susedom K_m .
- (a) Naći zavisnost frekvencije vibracija ω od talasnog broja k .
 - (b) Naći oblik disperzione relacije $\omega(k)$ u dugotalasnoj granici $|k|a \ll 1$ ako je $K_m = K/m^4$, gde je K konstanta odgovarajućih dimenzija.



Slika 9.1: uz zadatak 2.

9.2 Julski ispitni rok (4. jul 2020.)

- Na temperaturi od oko 450°C , kobalt menja svoju kristalnu strukturu prelazeći iz heksagonalne gusto pakovane (*hcp*) strukture u nisko-temperaturskoj fazi u površinski-centriranu kubnu (*fcc*) strukturu u visoko-temperaturskoj fazi. Konstante *hcp* rešetke su $a = 2,51 \text{ \AA}$, $c = 4,07 \text{ \AA}$, dok je konstanta konvencionalne kubne rešetke koja odgovara *fcc* rešetki $a_{\text{cub}} = 3,55 \text{ \AA}$.
 - Za *hcp* rešetku, najpre odrediti odnos $(c/a)_{\text{ideal}}$ u slučaju idealno gustog pakovanja, a potom izračunati relativno odstupanje $\frac{c/a - (c/a)_{\text{ideal}}}{(c/a)_{\text{ideal}}}$ odnosa c/a u nisko-temperaturskoj fazi kobalta od izračunatog odnosa pri idealno gustom pakovanju.
Pomoć: Idealno gusto pakovanje se definiše na sledeći način. Neka su identične sfere raspoređene tako da su im centri u čvorovima *hcp* rešetke. Sfere su idealno gusto pakovane ako se svake dve sfere koje su najbliži susedi dodiruju (bez preklapanja).
 - Odrediti razliku u masenim gustinama između nisko-temperaturske i visoko-temperaturske faze, $\Delta\rho = \rho_{\text{hcp}} - \rho_{\text{fcc}}$. Izračunati brojnu vrednost za $\Delta\rho$ u kg/m^3 . Relativna atomska masa kobalta je $A_r = 58,9332$, dok je atomska jedinica mase $u = 1,66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$.
- U okviru modela jake veze razmotriti monoatomske lanac konstante a koji se sastoji od N atoma, pri čemu su relevantne po dve atomske orbitale (A i B) svakog atoma. Neka je $|n; A\rangle$ ($|n; B\rangle$) vektor stanja elektrona u atomu na položaju na i u orbitali A (B). Smatrati da važe relacije ortonormiranosti $\langle n; X | m; Y \rangle = \delta_{nm} \delta_{XY}$ ($X, Y \in \{A, B\}$) i da se Hamiltonijan može zapisati u obliku

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_n (\epsilon_A |n; A\rangle \langle n; A| + \epsilon_B |n; B\rangle \langle n; B|) \\
 & - t_{AA} \sum_n (|n; A\rangle \langle n+1; A| + |n+1; A\rangle \langle n; A|) - t_{BB} \sum_n (|n; B\rangle \langle n+1; B| + |n+1; B\rangle \langle n; B|) \\
 & - t_{AB} \sum_n (|n; B\rangle \langle n+1; A| + |n+1; A\rangle \langle n; B|) - t_{AB} \sum_n (|n; A\rangle \langle n+1; B| + |n+1; B\rangle \langle n; A|).
 \end{aligned}$$

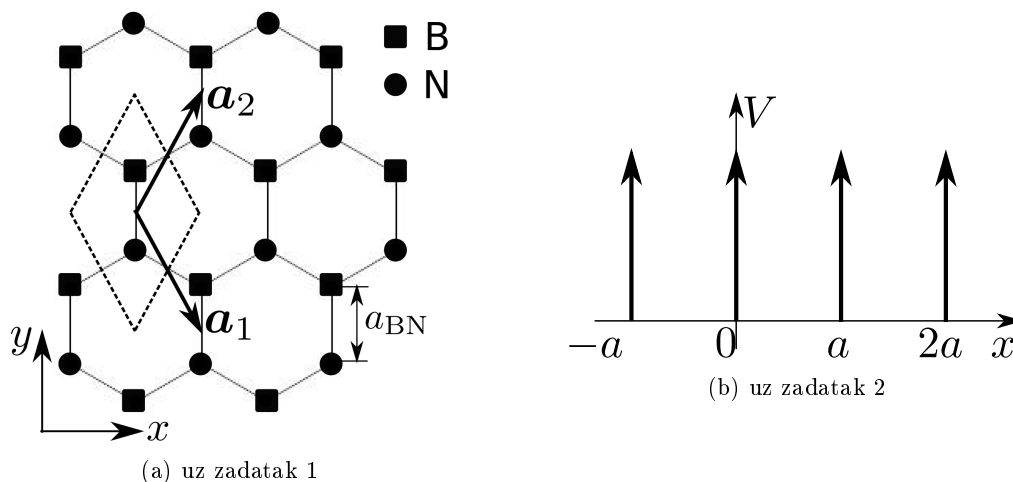
Ovde su $\epsilon_{A/B}$ energije elektrona u orbitalama A/B , t_{AA}/t_{BB} su amplitude preskoka elektrona sa orbitale A/B jednog atoma na istu orbitalu njegovog najbližeg suseda, dok je t_{AB} amplituda preskoka elektrona sa orbitale A jednog atoma na orbitalu B njegovog najbližeg suseda (ili obrnuto).

Odrediti svojstvene energije Hamiltonijana H uzimajući da važi periodični (Born–von–Karmanov) granični uslov.

- Razmotriti termalne vibracije atoma masa M raspoređenih u kvadratnu rešetku konstante a . Pretpostaviti da interaguju samo najbliži susedi kvazielastičnim silama sa koeficijentima elastičnosti K i da se atomi mogu kretati samo duž pravca normalnog na ravan rešetke.
 - Izvesti izraz za fononsku disperzionu relaciju $\omega(k_x, k_y)$.
 - Napisati izraz za $\omega(k_x, k_y)$ u dugotalasnoj granici $|k_x|a \ll 1$, $|k_y|a \ll 1$.

9.3 Avgustovski ispitni rok (20. avgust 2020.)

1. Atomski tanki slojevi heksagonalnog bor nitrida (h -BN) se sastoje od atoma bora i azota koji formiraju sačastu strukturu sa rastojanjem između najbližih susednih atoma B i N od $a_{BN} = 1,45 \text{ \AA}$. Odabirom bazisa koji sadrži dva najbliža atoma B i N, sačasta struktura se svodi na odgovarajuću Braveovu rešetku čiji su primitivni vektori odabrani kao na slici 9.2a.
 - (a) O kojoj se Braveovoj rešetki radi i kolika je njena konstanta a ? Napisati vektore \mathbf{a}_1 i \mathbf{a}_2 u koordinatnom sistemu odabranom na slici.
 - (b) Napisati koordinate svih atoma B i N.
 - (c) Odrediti primitivne vektore recipročne rešetke i skicirati prvu Brilluenuvu zonu (IBZ). Voditi računa o orijentaciji IBZ u odnosu na odgovarajući koordinatni sistem u recipročnom prostoru.
 - (d) Napisati koordinate kristalografski neekvivalentnih ćoškova IBZ. Eksplicitnim računom pokazati kako se ostali ćoškovi IBZ dobijaju iz kristalografski neekvivalentnih.
 Pomoć: Kako glase koeficijenti α_i u razvoju proizvoljnog vektora $\mathbf{u} = \sum_i \alpha_i \mathbf{b}_i$ po primitivnim vektorima recipročne rešetke?



Slika 9.2: uz zadatke 1 i 2.

2. Razmotriti Kronig-Penijev δ -model u kojem su atomi raspoređeni u jednodimenzionalnoj rešetki konstante a , dok je periodični potencijal u kojem se kreću elektroni oblika

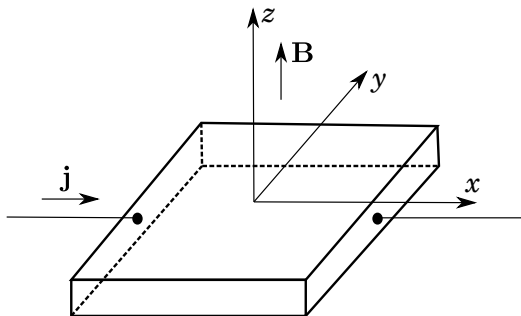
$$V(x) = aV_0 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta(x - na),$$

gde je $V_0 > 0$ konstanta odgovarajućih dimenzija, videti sliku 9.2b. Izvesti jednačinu koju zadovoljava energija $\varepsilon(k)$ stanja talasnog vektora k .

3. Razmotriti termalne vibracije lanca čija jedinična ćelija sadrži dva atoma masa m i M . Smatrati da interaguju samo najbliži susedi, pri čemu je konstanta odgovarajuće restitucione sile κ . Konstanta lanca je a . Izvesti izraze za disperziju akustičke $\omega_a(k)$ i optičke $\omega_o(k)$ fononske grane.

9.4 Septembarski ispitni rok (10. septembar 2020.)

1. U okviru Drudeove teorije razmotriti poluprovodnički materijal kod koga su prisutne obe vrste nosilaca (i elektroni i šupljine). Koncentracije elektrona i šupljina su redom n_e i n_h , dok su njihove pokretljivosti μ_e i μ_h .



Slika 9.3: Uzorak oblika kvadra u tzv. Holovoj geometriji.

Uzorak oblika kvadra načinjen od tog materijala postavljen je (u tzv. Holovoj geometriji) u homogeno i stacionarno električno i magnetno polje koji su međusobno ortogonalni, videti sliku 9.3. Koordinatni sistem je odabran tako da je $\mathbf{B} = B\mathbf{e}_z$, dok struja teče duž x ose, $\mathbf{j} = j\mathbf{e}_x$. Smatrati da je magnetno polje slabo, tako da važi $\mu_{e,h}B \ll 1$. Naći izraz za Holovu konstantu $R_H = \frac{E_y}{jB}$ u funkciji elementarnog naelektrisanja $e > 0$, n_e, n_h, μ_e i μ_h .

Pomoć i podsetnik: Pošto je magnetno polje slabo, možete se zadržati na članovima linearnim po B svuda gde smatrate da je to neophodno. Pokretljivost nosilaca je definisana izrazom $\mathbf{v}_D = \pm\mu\mathbf{E}$, gde je \mathbf{v}_D brzina drifta u električnom polju \mathbf{E} , dok je \pm znak naelektrisanja nosilaca.

2. U okviru modela jake veze razmotriti svojstvena stanja elektrona na kvadratnoj rešetki koja sadrži $N_x N_y$ atoma, pri čemu je relevantna samo po jedna (rotaciono simetrična) orbitala svakog atoma. Neka je $|\mathbf{R}\rangle$ vektor stanja elektrona u atomu na položaju \mathbf{R} . Hamiltonijan je oblika

$$H = \sum_{\mathbf{R}} \varepsilon_0 |\mathbf{R}\rangle\langle\mathbf{R}| - \sum_{\langle\mathbf{R}, \mathbf{R}_1\rangle} t_1 |\mathbf{R}\rangle\langle\mathbf{R}_1| - \sum_{\langle\langle\mathbf{R}, \mathbf{R}_2\rangle\rangle} t_2 |\mathbf{R}\rangle\langle\mathbf{R}_2|$$

gde je ε_0 energija elektrona u razmatranoj orbitali, t_1 amplituda preskoka između najbližih suseda, dok je t_2 amplituda preskoka između drugih najbližih suseda. Oznaka $\langle\mathbf{R}, \mathbf{R}_1\rangle$ označava sumiranje po svim najbližim susedima \mathbf{R} i \mathbf{R}_1 , dok oznaka $\langle\langle\mathbf{R}, \mathbf{R}_2\rangle\rangle$ označava sumiranje po svim drugim najbližim susedima \mathbf{R} i \mathbf{R}_2 .

- (a) Odrediti svojstvene energije Hamiltonijana H uzimajući da važe periodični (Born–von Karmanovi) granični uslovi.
 - (b) Naći komponente tenzora inverzne efektivne mase u okolini Γ tačke.
3. Razmotriti termalne vibracije lanca koji se sastoji od atoma mase m , pri čemu svaki atom interaguje samo sa svojim najbližim susedima restitucionim silama čije su konstante elastičnosti različite i iznose \varkappa_1 i \varkappa_2 . Izvesti izraze za disperziju akustičke $\omega_a(k)$ i optičke $\omega_o(k)$ fononske grane.

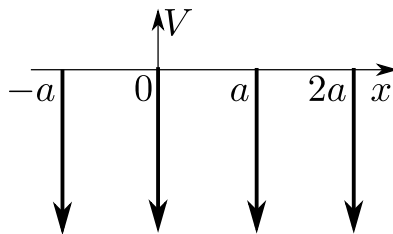
9.5 Januarski ispitni rok (21. januar 2021.)

- Razmotriti difrakciju X zraka na monoatomskoj heksagonalnoj gusto pakovanoj (*hcp*) kristalnoj strukturi.
 - Odrediti moguće vrednosti geometrijskog strukturnog faktora $S_{\mathbf{K}}$.
Podsetnik: Ako razmatrana kristalna struktura nije Bravaisova rešetka, treba je svesti na odgovarajuću Bravaisovu rešetku; tada vektor \mathbf{K} prolazi po svim tačkama rešetke koja je recipročna Bravaisovoj.
 - Razmotriti ravni recipročne rešetke koje su normalne na c -osu. Pokazati da se naizmenično smenjuju ravni u kojima postoje tačke sa $S_{\mathbf{K}} = 0$ sa onima u kojima takve tačke ne postoje.
 - Razmotriti jednu ravan recipročne rešetke koja je normalna na c -osu i u kojoj postoje tačke sa $S_{\mathbf{K}} = 0$. Koju kristalnu strukturu formiraju te tačke?
- Razmotriti Kronig-Penijev δ -model u kojem su atomi raspoređeni u jednodimenzionalnoj rešetki konstante a , dok je periodični potencijal u kojem se kreću elektroni oblika

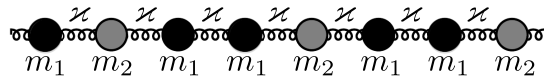
$$V(x) = aV_0 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta(x - na),$$

gde je $V_0 < 0$ konstanta odgovarajućih dimenzija, videti sliku 9.4a.

- Odrediti disperzionu relaciju, tj. vezu između talasnog broja k i energije Blohovog stanja ε .
- Neka je potencijal dovoljno jak tako da je ispunjena nejednakost $V_0 < -2\hbar^2/(ma^2)$ (m je masa elektrona). Pokazati da sve dozvoljene vrednosti energije pripadaju intervalu $\left(-\frac{\hbar^2 \varkappa_L^2}{2m}, -\frac{\hbar^2 \varkappa_R^2}{2m}\right)$ i odrediti jednačine koje zadovoljavaju realni parametri \varkappa_L i \varkappa_R ($\varkappa_L > \varkappa_R > 0$).



(a) uz zadatak 2



(b) uz zadatak 3

Slika 9.4: uz zadatke 2 i 3.

- Razmotriti lanac shematski prikazan na slici 9.4b koji se sastoji od dva različita tipa atoma masa m_1 i m_2 ($m_1 \neq m_2$). Smatrati da interaguju samo najbliži susedi restitucionim silama čije su konstante elastičnosti \varkappa . Izračunati frekvencije fononskih moda
 - u centru prve Brillouenove zone;
 - na granici prve Brillouenove zone.

Bibliografija

- [1] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, 1976.
- [2] F. Constantinescu and E. Magyari. *Problems in Quantum Mechanics*. Pergamon Press Ltd., 1971.
- [3] C. Kittel. *Elementary Solid State Physics: A Short Course*. Wiley, New York, 1962.
- [4] R. De L. Kronig, W. G. Penney, and R. H. Fowler. Quantum mechanics of electrons in crystal lattices. *Proc. Roy. Soc. (London) A*, 130(814):499–513, 1931.
- [5] L. Mihály and M. Martin. *Solid State Physics: Problems and Solutions*. John Wiley & Sons, Inc., 1996.