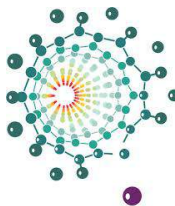
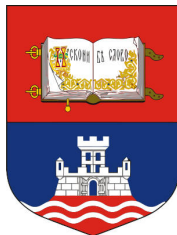


Универзитет у Београду  
Факултет за физичку хемију



Дипломски рад

# Основно стање и електронски транспорт у моделима органских полупроводника

Ментор:  
проф. др Михајло Етински

Студенткиња:  
Милица Раковић,  
бр. индекса 2021/0004

Октобар 2025. године  
Београд

## Апстракт

У овом раду проучавано је основно стање поларона описаног једнодимензионалним Холштајновим моделом. Аналитички су добијене енергије система у режимима слабе и јаке електрон-фонон интеракције коришћењем пертурбационе методе у формализму прве квантизације. Добијени резултати показују очекивану линеарну зависност од параметра купловања за ова два гранична режима. Затим је анализиран електронски транспорт Холштајновог поларона коришћењем формализма заснованог на Болцмановој транспортној једначини. Израчуната је температурска зависност покретљивости електрона. Показано је да покретљивост опада са порастом температуре у случају слабе електрон-фонон интеракције.

**Кључне речи:** Холштајнов поларон, модел чврстог везивања (*tight-binding*), пертурбациони метод, покретљивост, Болцманова транспортна једначина

# Садржај

|                                                                   |           |
|-------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Захвалнице</b>                                                 | <b>ii</b> |
| <b>Увод</b>                                                       | <b>1</b>  |
| <b>1 Теоријске основе</b>                                         | <b>2</b>  |
| 1.1 Поларони . . . . .                                            | 2         |
| 1.2 Електрони у кристалу . . . . .                                | 4         |
| 1.2.1 Блохова теорема . . . . .                                   | 4         |
| 1.2.2 Модел чврстог везивања . . . . .                            | 5         |
| 1.3 Фонони . . . . .                                              | 6         |
| 1.4 Пертурбациони метод . . . . .                                 | 8         |
| 1.4.1 Недегенерисан случај . . . . .                              | 8         |
| 1.4.2 Дегенерисан случај . . . . .                                | 11        |
| 1.5 Транспорт електрона у материјалу . . . . .                    | 14        |
| 1.5.1 Болцманова транспортна једначина . . . . .                  | 15        |
| 1.5.2 Линеаризација Болцманове једначине . . . . .                | 17        |
| 1.5.3 Покретљивост електрона . . . . .                            | 20        |
| 1.6 Органски полупроводници . . . . .                             | 21        |
| <b>2 Поступак рада и резултати</b>                                | <b>22</b> |
| 2.1 Добијање енергије система у моделу чврстог везивања . . . . . | 22        |
| 2.2 Слаба интеракција . . . . .                                   | 25        |
| 2.2.1 Поправка првог реда . . . . .                               | 25        |
| 2.2.2 Поправка другог реда . . . . .                              | 27        |
| 2.3 Јака интеракција . . . . .                                    | 33        |
| 2.3.1 Случај једног чвора . . . . .                               | 33        |
| 2.3.2 Поправка првог реда . . . . .                               | 34        |
| 2.3.3 Поправка другог реда . . . . .                              | 37        |
| 2.4 Транспорт електрона . . . . .                                 | 40        |
| 2.4.1 Холштајнов модел . . . . .                                  | 41        |
| <b>Закључак</b>                                                   | <b>45</b> |
| <b>Референце</b>                                                  | <b>46</b> |

## Захвалнице

Овај дипломски рад настао је као резултат проширене стручне праксе обављене на Институту за физику у Београду, у Лабораторији за примену рачунара у науци Центра за изучавање комплексних система. Искрено захваљујем др Ненаду Вукмировићу на указаном поверењу, стручном вођењу, подршци и времену које је посветио мом раду. Његово знање и савети били су од непроцењиве важности током израде овог рада. Такође, захваљујем се и проф. др Михајлу Етинском на прихватању менторства и подршци у реализацији дипломског рада.

## Увод

Разумевање транспорта носилаца наелектрисања представља један од главних проблема савремене физике чврстог стања и физичке хемије материјала. Покретљивост носилаца је једна од основних физичких величина која одређује електронска и транспортна својства материјала, а самим тим и њихову примену у електронским уређајима. Она квантитативно описује колико брзо електрони или шупљине могу да се крећу под дејством спољашњег електричног поља. Посебно је занимљиво проучавање транспорта у органским полупроводницима, који се последњих деценија све више истражују.

У неким системима јавља се незанемарљива спрега између електрона и вибрација решетке (фонона) која се може дефинисати као појава поларона — квазичестице која представља електрон „обучен” деформацијом решетке коју сам изазива. Холштајнов модел представља један од најједноставнијих модела за опис локалне електрон-фонон интеракције. У овом моделу електрон може да скаче између суседних атомских места (што описује модел чврстот везивања), док је при томе линеарно спрегнут са локалним фононским модовима. Енергија основног стања оваквог система је енергија поларона која зависи од јачине спреге и параметара решетке.

У овом раду биће представљено аналитичко налажење енергије једнодимензионалног система у основном стању у режиму слабе и јаке електрон-фонон интеракције за Холштајнов модел добијено применом пертурбационе методе у формализму прве квантизације. Такође, биће представљен теоријски модел електронског транспорта у једнодимензионалном систему заснован на Болцмановој транспортној једначини у циљу добијања температурске зависности покретљивости електрона код система са слабом електрон-фонон интеракцијом.

# 1 Теоријске основе

## 1.1 Поларони

Размотримо један додатни електрон у јонском кристалу или поларном полупроводнику. Електрон ће привлачити позитивне јоне и одбијати негативне јоне у својој близини и као резултат тога решетка у непосредној близини електрона ће бити искривљена, Слика 1. Међутим, како је електрон покретан и како се удаљава од свог претходног положаја у нови положај, решетка се релаксира у своју првобитну конфигурацију, али решетка која окружује електрон у новом положају постаје искривљена. Искривљена решетка (дисторзија) прави поларизацију која је у суштини и порекло назива „поларон“. Дакле, поларон је заправо електрон „обучен“ облаком виртуелних фонона, а дисторзије решетке представљају побуђивање фонона. Ако се дисторзија решетке протеже преко већег броја чворова решетке, такав систем назива се условно велики поларон. С друге стране, ако је дисторзија ограничена на ред величине константе решетке, одговарајући поларон се назива малим полароном [1]. На овај начин се мењају својства електрона као што су енергија и ефективна маса [2].

Прва идеја о оваквом физчком објекту потиче од Ландауа (L. Landau) који је 1933. године увео концепт аутолокализације електрона. Електрон својом Кулоновском интеракцијом са јонима кристала производи дисторзију у решетки, а настала поларизација заузврат представља потенцијалну јаму за електрон, која ако је довољно дубока може заробити електрон. Овај ефекат се обично зове и самозаробљавање јер се електрон заробљава у потенцијалу који је сам створио [1]. Пекар (S. Pekar) је 1946. године први пут употребио термин поларон управо да би описао овај ефекат вишка носиоца наелектрисања локализованог унутар потенцијалне јаме, формиране померањем околних јона. Након Ландау-Пекаровог модела, који се односио само на поларне кристале, развијене су друге теорије и забележено је доста експерименталних запажања, која су описивала важност формирања поларона у изузетно широком спектру система, укључујући чврста тела, течности, полимере и ултрахладне гасове. Развој теорија о поларонима има своје корене у пионирским радовима Фролиха (H. Fröhlich) и Холштајна (T. Holstein) [3].

Холштајнов модел је најједноставнији модел за опис носилаца наелектрисања из само једне електронске зоне који интерагују са фононина решетке. Модел је предложен за молекулске кристале, где носилац наелектрисања интерагује са Ајнштајновим (A. Einstein) осцилатором који се налази на једном чвору решетке [4]. То значи да се занемарује утицај који би вибрације молекула на једном чвору могле имати на друге чворове, што је добар почетни модел за, на пример, органске молекулске кристале. У принципу, овај модел може да опише полароне са различитом просторном величином; као такав, погодан је за описивање поларона са локалном, како јаком тако и слабом спрегом [3]. Холштајн је дао опис оваквог система у оквиру модела чврсте везе, описан у поглављима 1.2.2 и 2.1. Кретање електрона одвија се скакањем са једног чвора на

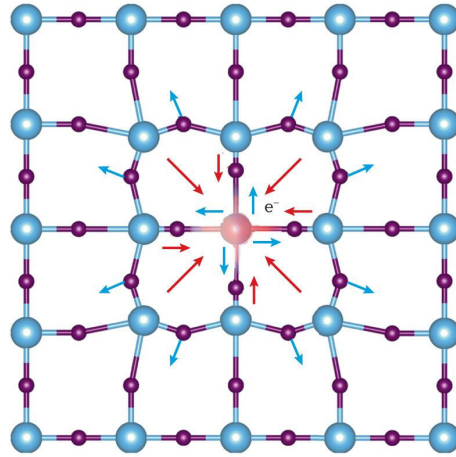
други, а вероватноћа прескакања зависи од преклапања орбитала суседних атомских места. Таласна функција електрона у овом случају може се описати суперпозицијом атомских орбитала, а управо модел чврсте везе пружа погодан опис за проучавање електронских својстава таквих система [1]. Електрон-фонон спрега је описана матрицом  $g(k, q, \nu)$ , где су  $\mathbf{k}$ ,  $\mathbf{q}$  и  $\nu$  таласни вектор електрона, таласни вектор фонона и вибрациона фреквенција. У Холштајновом моделу ово је константа што је очекивано само ако утицај постоји на енергију на једном чвору код модела чврстог везивања [2]. Такође, у Холштајновом моделу основна вибрациона фреквенција је независна од кристалног импулса фонона  $\mathbf{q}$ :  $\omega(\mathbf{q}) = \text{const.}$

Јасно је да се у молекулском кристалу јављају интрамолекуларни (унутрашњи) и интермолекуларни (спољашњи) вибрациони степени слободе. Између молекула (чворова решетке) код органских кристала јављају се слабе ван дер Валсове силе, па је стога прикладно у првом реду апроксимације узети у обзир само електрон-фонон спрезање које настаје локално на месту (чвору). Ово локално спрезање је кључно у Холштајновом моделу молекулског кристала. Други извор електрон-фононске интеракције повезан је са зависношћу интеграла прелаза од удаљености и релативних оријентација суседних молекула. Нелокално спрезање представља главну интеракцију у моделима Пајерлсовог (R. Peierls) типа. Могуће је и разматрати међусобни утицај ове две врсте спрезања [5].

За разлику од Холштајнове теорије, која разматра кратकोдометне електрон-фононске интеракције које настају услед спрезања између носиоца и вибрација на чвору где се носилац налази, Фролихов модел прати апроксимацију континуума и занемарује дискретност кристалне решетке. Омогућава опис великих поларона у јонским, поларним и фероелектричним материјалима, узрокованих дугодометном електрон-фонон интеракцијом [3].

При малој електрон-фонон спрези, електрон ће бити благо обучен фононима и његова ефективна маса ће се благо повећати. Решетка је слабо деформисана и то у највећој мери око електрона па се ово стање може означити као велики поларон. За јаку електрон-фононску спрегу, поларон је тешка честица са експоненцијално великом масом. Унутар веома малог опсега око електрона, решетка је јако деформисана, због чега се поларон јаке спреге назива и малим полароном. Аналитичко решавање засновано на пертурбационом методу може описати ова два екстремна режима, а у случају средње интеракције потребно је користити друге методе [2].

Ефекти посредовани полароном су идентификовани као кључни фактор у физичким феноменима као што су транспорт наелектрисања, површинска реактивност, колосални магнетоотпор, суперпроводљивост, термоелектрицитет, фотоемисија, (мулти)фероизам и др [3]. Ефикасна имплементација теорија о поларонима у рачунарским кодовима омогућила је израчунавање специфичних својстава поларона (енергија, дисперзија, ефективна маса, таласна функција, мобилност поларона, и др.) коришћењем различитих приступа, укључујући аналитичке методе, варијационе методе (пр. Фајн-



**Слика 1.** Шематска илустрација малог поларона и поларизација узрокована захватом електрона од стране чвора решетке. Црвене и плаве стрелице представљају привлачне и одбојне силе, редом. Преузето из [6].

манов интеграл по трајекторијама, енгл. *Feynman's Path Integral*), квантне Монте Карло симулације (пр. дијаграмска Монте Карло), динамичку теорију усредњеног поља (енгл. *Dynamical Mean-Field Theory*), метод егзактне дијагонализације [3] [2]. Паралелно са теоријским напретком, вршена су и експериментална истраживања код различитих типова једињења. Користе се методе скенирајуће тунелске микроскопије, микроскопије атомских сила, Раманска и инфрацрвена спектроскопија, електронска парамагнетна резонанција и многе друге [3].

## 1.2 Електрони у кристалу

### 1.2.1 Блохова теорема

За увођење овог појма, испраћено је објашњење из књиге [7]. У систему са периодичним потенцијалом, као што је овде случај, решавање Шредингерове једначине је могуће уз примену Блохове теореме (F. Bloch). Тада, вероватноћа налажења електрона мора бити периодична функција са периодичношћу  $a$ , па ће за (арбитарно изабран) „први” и „други” чвор важити:

$$|\psi(x)|^2 = |\psi(x + a)|^2 \quad (1.1)$$

на основу чега следи:

$$\psi(x + a) = C \cdot \psi(x) \quad (1.2)$$

За  $(N+1)$ -ти чвор у низу, узимајући у обзир и периодични гранични услов, важиће:

$$\psi(x + Na) = C^N \cdot \psi(x) = \psi(x) \quad (1.3)$$



Лако се показује уз Ојлерову теорему да је константа пропорционалности  $C$ :

$$C^N = 1 \implies C = 1^{\frac{1}{N}} = e^{i2\pi \frac{m}{N}} = e^{ika} \quad (1.4)$$

где је  $m = 0, 1, 2, \dots, N$  и таласни вектор електрона  $k$ :

$$k = \frac{2\pi m}{Na} \quad (1.5)$$

Електронска таласна функција сада изгледа:

$$\psi(x + a) = \psi(x)e^{ika} \quad (1.6)$$

Множећи ову једначину са  $e^{-ik(x+a)}$  добијају се следећи кораци:

$$\psi(x + a)e^{-ik(x+a)} = \psi(x)e^{-ikx} \quad (1.7)$$

$$\psi(x + a) = \psi(x)e^{-ikx}e^{ik(x+a)} \quad (1.8)$$

$$\psi(x + a) = u_k(x)e^{ik(x+a)} \quad (1.9)$$

Функција  $u(x)$  је периодична и она осликава периодичност кристала, тако да се може записати следећи израз који представља Блохову функцију, односно Блохову теорему:

$$\psi(x) = u_k(x)e^{ikx} \quad (1.10)$$

Блохова теорема каже да се таласна функција електрона у кристалу може представити као производ равног таласа и периодичне функције  $u(x)$ .

### 1.2.2 Модел чврстог везивања

Електрони у најдубљим атомским нивоима формирају Блохова стања и заузимају атомске нивое без великих модификација, пошто њихове таласне функције не допиру у значајној мери до суседних атома. Спољашња електронска стања, посебно она која учествују у хемијској вези, не могу се описати на овај једноставан начин и захтевају проучавање које узима у обзир присуство оближњих атома. Размотримо фиктивни кристал који има исту структуру као и стварни, али са произвољно великом константом решетке. Такав систем се може описати као скуп изолованих атома, тако да атомске таласне функције представљају тачна стања за све електроне. Затим дозвољавамо да се константа решетке смањује. На одређеној удаљености, најудаљенији електрони почињу да осећају присуство суседних атома. Атомске таласне функције се преклапају и формирају стања која се простиру преко целог кристала. Еквивалентне атомске орбитале, које су дегенерисане када су далеко једна од друге, деле се на различите нивое као последица интеракције. Почевши од најудаљенијих стања, како се атоми приближавају, појединачни нивои постају уске енергетске траке које се повећавају и на крају преклапају. Модел чврстог везивања (енгл. *tight-binding* модел) описује могућност скакања електрона (енгл. *hopping*) са једног чвора на суседне чворове, као последица поменутог преклапања орбитала [8]. У поглављу 2.1 ће бити и квантитативно детаљније описан овај модел.

### 1.3 Фонони

Уопштено, кристална решетка се може посматрати као периодични низ атома (уопштено речено чворова). У стању равнотеже позиције атома одговарају најмањој потенцијалној енергији система. Атоми вибрирају око равнотежних положаја са својом термалном енергијом. Кристална решетка се, у случају малих вибрација, може представити као низ линеарних осцилатора, односно вибрације чворова једнодимензионалне кристалне решетки се у једноставној апроксимацији могу представити моделом линеарног хармонијског осцилатора (у даљем тексту ЛХО). Долажење до коначног израза за својствено стање и својствену вредност ЛХО прати извођење из књиге [9]. Хамилтонијан ЛХО се предствља као:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2 \quad (1.11)$$

Замењивањем овог израза у стационарну Шредингерову једначину добија се:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \right] \psi(x) = E\psi(x) \quad (1.12)$$

Увођењем смене:

$$\xi = \left( \frac{m\omega}{\hbar} \right)^{\frac{1}{2}} x \quad (1.13)$$

у једначину (1.12) и сређивањем израза добија се:

$$\left[ \frac{\hbar\omega}{2} \left( \xi^2 - \frac{d^2}{d\xi^2} \right) \right] \psi(x) = E\psi(x) \quad (1.14)$$

Потребно је таласну функцију  $\psi(x)$  која зависи од  $x$  трансформисати у таласну функцију  $\psi(\xi)$ . Полазећи од тога да функција  $\psi(x)$  треба бити нормирана, односно од:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1 \quad (1.15)$$

може се затим лако доћи до односа:

$$\psi(x) = \left( \frac{m\omega}{\hbar} \right)^{\frac{1}{4}} \psi(\xi) \quad (1.16)$$

Користећи последњу једначину, израз 1.12 постаје:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{d\xi^2} \psi(\xi) + \xi^2 \psi(\xi) = \frac{2E}{\hbar\omega} \psi(\xi) \quad (1.17)$$

Еlegantан начин за решавање претходне једначине је увођење лествичастих оператора (оператор анихилације  $\hat{a}$  и оператор креације  $\hat{a}^\dagger$ ), који су по дефиницији једнаки:

$$\hat{a} \equiv \left( \frac{m\omega}{2\hbar} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \hat{x} + \frac{i\hat{p}_x}{m\omega} \right) \quad \hat{a}^\dagger \equiv \left( \frac{m\omega}{2\hbar} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \hat{x} - \frac{i\hat{p}_x}{m\omega} \right) \quad (1.18)$$

који у  $\{|x\rangle\}$  репрезентацији, након увођења координате  $\xi$  имају облик:

$$\hat{a} \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \xi + \frac{d}{d\xi} \right) \quad \hat{a}^\dagger \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \xi - \frac{d}{d\xi} \right) \quad (1.19)$$

Оператори  $\hat{a}$  и  $\hat{a}^\dagger$  нису ермитски али њихов производ јесте:

$$\hat{N} = \hat{a}^\dagger \hat{a} = \frac{\hat{H}}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \quad (1.20)$$

одакле следи да је хамилтонијан:

$$\hat{H} = \hbar\omega \left( \hat{N} + \frac{1}{2} \right) \quad (1.21)$$

Оператор  $\hat{N}$  се зове оператор броја честица (енгл. *number operator*). Очигледно је да оператори  $\hat{H}$  и  $\hat{N}$  комутирају, па имају заједничке својствене функције:

$$\hat{H} |\psi\rangle = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right) |\psi\rangle \quad (1.22)$$

и својствену вредност:

$$E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (1.23)$$

Својствено стање  $|\psi\rangle$  је недегенерисано. Својствена вредност је реалан број јер је оператор  $\hat{N}$  ермитски. Израчунавањем средње вредности оператора броја честица када је систем у стању  $|\psi\rangle$ , могуће је доћи до закључка да је број  $n$  већи или једнак нули. Такође, могуће је лако показати и да су ови бројеви цели.

Може се лако показати да лествичасти оператори делују на таласне функције на следећи начин:

$$\hat{a} |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle \quad \hat{a}^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle \quad (1.24)$$

Примењивањем оператора анихилације на стање  $|n\rangle$ , долази се до релације за основно стање ( $n = 0$ ):

$$\hat{a} |\psi_0\rangle = 0 \quad (1.25)$$

Замењујући израз (1.18) за оператор анихилације у претходну једначину и даљим сређивањем, долази се до израза за својствено стање ЛХО на основном нивоу:

$$\psi_0 = C \cdot e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2} \quad (1.26)$$

Константа  $C$  се може добити из услова да вероватноћа налажења честице у читавом простору мора бити једнака јединици. Коначан облик за нормирану таласну функцију ЛХО у основном стању је:

$$\psi_0 = \left( \frac{m\omega}{\hbar\pi} \right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2} \quad (1.27)$$

Прво побуђено стање се може добити дејством оператора креације, чији је израз дат као (1.18), на таласну функцију у основном стању, приказану у горњој једначини:

$$\psi_1 = \sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}} \left( \frac{m\omega}{\hbar\pi} \right)^{\frac{1}{4}} \cdot x \cdot e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2} \quad (1.28)$$

Уопштено, за неко  $n$ -то стање, својствена функција ЛХО се може записати као:

$$\psi_n = \frac{\pi^{-\frac{1}{4}}}{\sqrt{2^n n!}} e^{-\frac{\xi^2}{2}} H_n(\xi) \quad (1.29)$$

где је  $H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2}$  Ермитов полином.

## 1.4 Пертурбациони метод

Како се Шредингера једначина може решити егзактно само за неколико случајева, у циљу описа других система, развијене су бројне апроксимативне методе. Једна од њих је пертурбациона метода. Приказ ове методе у наставку односи се на конзервативни случај (хамилтонијан система не зависи од времена).

### 1.4.1 Недегенерисан случај

Објашњење ове методе у наставку прати извођења из књиге [9], са разликом што је овде у развоју пертурбованог хамилтонијана посматран само један члан. Нека хамилтонијан система од интереса, који је немогуће решити егзактно, можемо да представимо као збир два члана. Први члан,  $\hat{H}^{(0)}$ , даје доминантан допринос укупном хамилтонијану и може се решити егзактно, а други члан,  $\hat{H}'$ , представља његову „малу” измену (пертурбацију). Дакле:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}' \quad (1.30)$$

Својствену функцију и својствену вредност запишимо развијене у ред:

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots \quad (1.31)$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (1.32)$$

где чланови са ознаком (1) у суперскрипту представљају корекције првог реда, чланови са (2) корекције другог реда итд. Ознака  $n$  у супскрипту означава  $n$ -то стање. Када се претходне три једнакости замене у једначину својственог проблема, можемо груписати чланове једнаког степена по  $\lambda$ :

$$\begin{aligned} & \left[ \hat{H}^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle - E_n^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle \right] + \lambda \left[ \hat{H}^{(0)} |\psi_n^{(1)}\rangle + \hat{H}' |\psi_n^{(0)}\rangle - E_n^{(0)} |\psi_n^{(1)}\rangle - E_n^{(1)} |\psi_n^{(0)}\rangle \right] + \\ & + \lambda^2 \left[ \hat{H}^{(0)} |\psi_n^{(2)}\rangle + \hat{H}' |\psi_n^{(1)}\rangle - E_n^{(0)} |\psi_n^{(2)}\rangle - E_n^{(1)} |\psi_n^{(1)}\rangle - E_n^{(2)} |\psi_n^{(0)}\rangle \right] + \dots = 0 \end{aligned} \quad (1.33)$$

Да би цела лева страна била једнака нули, чланови уз сваки степен  $\lambda$  морају бити једнаки нули<sup>1</sup>:

$$\hat{H}^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle - E_n^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle = 0 \quad (1.34)$$

$$\hat{H}^{(0)} |\psi_n^{(1)}\rangle + \hat{H}' |\psi_n^{(0)}\rangle - E_n^{(0)} |\psi_n^{(1)}\rangle - E_n^{(1)} |\psi_n^{(0)}\rangle = 0 \quad (1.35)$$

$$\hat{H}^{(0)} |\psi_n^{(2)}\rangle + \hat{H}' |\psi_n^{(1)}\rangle - E_n^{(0)} |\psi_n^{(2)}\rangle - E_n^{(1)} |\psi_n^{(1)}\rangle - E_n^{(2)} |\psi_n^{(0)}\rangle = 0 \quad (1.36)$$

Члан који у једначини (1.33) стоји уз  $\lambda^0$ , односно уз јединицу, представља једначину својственог проблема доминантног, непетурбованог хамилтонијана који изједначен са нулом даје једначина (1.34). Као што је већ поменуто, она се може решити егзактно.

### Поправка првог реда за енергију

Да бисмо добили корекцију енергије првог реда, једначину (1.35) množимо слева браом  $\langle \psi_n^{(0)} |$ :

$$\langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle - \langle \psi_n^{(0)} | E_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle - \langle \psi_n^{(0)} | E_n^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle = 0 \quad (1.37)$$

Због тога што је хамилтонијан ермитски, први и трећи члан у претходној једначини су једнаки па се поништавају. Четврти члан због ортонормираности базе  $\{ |\psi_n^{(0)}\rangle \}$  даје само  $E_n^{(1)}$ . Коначно, добијамо да је поправка првог реда за енергију:

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle = \hat{H}'_{nn} \quad (1.38)$$

Дакле, први ред поправке за енергију се налази израчунавањем очекиване вредности пертурбације у непетурбованом стању.

### Поправка другог реда за енергију

Када једначину (1.35) помножимо слева браом  $\langle \psi_k^{(0)} |$ , где  $k$  представља неко друго стање различито од  $n$ , добијамо:

$$\langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle - \langle \psi_k^{(0)} | E_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle - \langle \psi_k^{(0)} | E_n^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle = 0 \quad (1.39)$$

Четврти члан у претходној једначини је због ортонормираности базе једнак нули. Груписањем првог и трећег члана, опет захваљујући томе што је хамилтонијан ермитски оператор, добија се:

$$(E_k^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle \psi_k^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle + \hat{H}'_{kn} = 0 \quad (1.40)$$

<sup>1</sup>Тривијално решење постоји свакако за  $\lambda = 0$ . Међутим, према једначини (1.30) тада не бисмо имали пертурбациони члан.

где је  $\hat{H}'_{kn} = \langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle$  матрични елемент матрице хамилтонијана прве корекције.

У претходној једначини поред матричног елемента непознато је и стање  $|\psi_n^{(1)}\rangle$ . Сваки кет из простора стања може да се запише као линеарна комбинација вектора који чине ортонормирану базу тог простора. Према томе важи:

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_j c_{nj} |\psi_j^{(0)}\rangle \quad (1.41)$$

што се може записати и као:

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = c_{nn} |\psi_n^{(0)}\rangle + \sum_{j \neq n} c_{nj} |\psi_j^{(0)}\rangle \quad (1.42)$$

Ако таласну функцију првог реда поправке из једначине (1.42) убацимо у једначину развоја таласне функције у ред (развијена до на прву корекцију):

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle \quad (1.43)$$

добиајмо:

$$|\psi_n\rangle = (1 + \lambda c_{nn}) |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda \sum_{j \neq n} c_{nj} |\psi_j^{(0)}\rangle \quad (1.44)$$

Упоређујући претходну једначину са (1.43) закључујемо да је  $c_{nn} = \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = 0$ . Према томе:

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{j \neq n} c_{nj} |\psi_j^{(0)}\rangle \quad (1.45)$$

Сада се вратимо на једначину (1.40), која, убацивањем релације (1.45), добија облик:

$$\left( E_k^{(0)} - E_n^{(0)} \right) \sum_{j \neq n} c_{nj} \langle \psi_k^{(0)} | \psi_j^{(0)} \rangle + \hat{H}'_{kn} = 0 \quad (1.46)$$

$$\left( E_k^{(0)} - E_n^{(0)} \right) \sum_{j \neq n} c_{nj} \delta_{kj} + \hat{H}'_{kn} = 0 \quad (1.47)$$

$$\left( E_k^{(0)} - E_n^{(0)} \right) c_{nk} + \hat{H}'_{kn} = 0 \quad (1.48)$$

Одавде следи да је коефицијент  $c_{nk}$ :

$$c_{nk} = \langle \psi_k^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = - \frac{\hat{H}'_{kn}}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (1.49)$$

Поправка таласне функције првог реда се онда може записати као:

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = - \sum_{k \neq n} |\psi_k^{(0)}\rangle \frac{\hat{H}'_{kn}}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (1.50)$$

Посматрањем једначина (1.35) и (1.36), може се лако записати општи израз за једначину са  $\lambda^k$  редом:

$$\left(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}\right) |\psi_n^{(k)}\rangle = \left(E_n^{(1)} - \hat{H}'\right) |\psi_n^{(k-1)}\rangle + E_n^{(2)} |\psi_n^{(k-2)}\rangle + \dots + E_n^{(k)} |\psi_n^{(0)}\rangle \quad (1.51)$$

Деловањем браом  $\langle\psi_n^{(0)}|$  слева на претходну једначину, добија се да је лева страна једнакости једнака нули јер се дејством непертурбованог хамилтонијана на  $\langle\psi_n^{(0)}|$  добија основна енергија  $E_n^{(0)}$ . Због ортонормираности базе, на десној страни једнакости остаће само два ненулта члана, па ће коначно важити:

$$E_n^{(k)} = \left\langle \psi_n^{(0)} \left| \hat{H}' \right| \psi_n^{(k-1)} \right\rangle \quad (1.52)$$

Према томе, поправка енергије другог реда гласи:

$$E_n^{(2)} = \left\langle \psi_n^{(0)} \left| \hat{H}' \right| \psi_n^{(1)} \right\rangle \quad (1.53)$$

Када се уместо  $|\psi_n^{(1)}\rangle$  запише десна стране једначине (1.50) добија се:

$$E_n^{(2)} = - \sum_{k \neq n} \frac{\left\langle \psi_n^{(0)} \left| \hat{H}' \right| \psi_k^{(0)} \right\rangle \hat{H}'_{kn}}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (1.54)$$

$$E_n^{(2)} = - \sum_{k \neq n} \frac{\left| \left\langle \psi_k^{(0)} \left| \hat{H}' \right| \psi_n^{(0)} \right\rangle \right|^2}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (1.55)$$

или другачије записано, корекција енергије другог реда има облик:

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{\left| \left\langle \psi_k^{(0)} \left| \hat{H}' \right| \psi_n^{(0)} \right\rangle \right|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (1.56)$$

#### 1.4.2 Дегенерисан случај

Јасно је да именилац у једначинама (1.50) и (1.56) бива једнак нули, односно да цела једначина дивергира, за једнаке вредности непертурбованих енергија у различитим стањима, односно у случају дегенерисаних стања. Из тог разлога је потребно модификовати пертурбациону теорију представљену у претходном делу. Претпоставимо случај да је својствена вредност непертурбованог хамилтонијана,  $E_n^{(0)}$ ,  $g_n$ -пута дегенерисана. Својствени потпростор за ту својствену вредност је димензије  $g_n$ , односно садржи  $g_n$  својствених функција које га разапињу. Једначина својственог проблема за непертурбовани хамилтонијан гласи:

$$\hat{H}^{(0)} |\psi_n^{\alpha(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{\alpha(0)}\rangle \quad (1.57)$$

где  $\alpha$  представља индекс стања из простора дегенерисаних стања. Унутар укупног простора стања може се дефинисати потпростор стања  $\epsilon_n$ , такав да садржи кетове  $|\psi_n^{\alpha(0)}\rangle$ . Сваки овај кет  $|\psi_n^{\alpha(0)}\rangle$  из потпростора  $\epsilon_n$  је ортогоналан на све друге кетове  $|\psi_m^{\alpha(0)}\rangle$  за  $m \neq n$  из потпростора  $\epsilon_m$ . Међутим, кет  $|\psi_n^{\alpha(0)}\rangle$  не мора бити ортогоналан на све друге својствене функције из истог  $\epsilon_n$  потпростора,  $|\psi_n^{\beta(0)}\rangle$ . Свака линеарна комбинација кетова из потпростора  $|\psi_n^{\alpha(0)}\rangle$  је такође решење својственог проблема хамилтонијана  $\hat{H}^{(0)}$  са својственом вредношћу  $E_n^{(0)}$ :

$$|\omega_n^\alpha\rangle = \sum_{\beta=1}^{g_n} c_{\alpha\beta} |\psi_n^{\beta(0)}\rangle, \quad \alpha = 1, \dots, g_n \quad (1.58)$$

Нека је скуп  $\left\{|\psi_n^{\alpha(0)}\rangle\right\}$  ортонормиран, односно нека важи:

$$\langle \psi_n^{\alpha(0)} | \psi_n^{\beta(0)} \rangle = \delta_{\alpha\beta}, \quad \alpha, \beta = 1, \dots, g_n \quad (1.59)$$

Ако се коефицијенти  $c_{\alpha\beta}$  изаберу на погодан начин, стања  $|\omega_n^\alpha\rangle$  се могу направити тако да формирају ортонормирани скуп:

$$\langle \omega_n^\alpha | \omega_n^\beta \rangle = \delta_{\alpha\beta}, \quad \alpha, \beta = 1, \dots, g_n \quad (1.60)$$

Шредингерова једначина за пертурбовани систем је:

$$\hat{H} |\psi_n^\alpha\rangle = E_n^\alpha |\psi_n^\alpha\rangle, \quad \alpha = 1, \dots, g_n \quad (1.61)$$

Непертурбоване својствене вредности  $E_n^{(0)}$  су  $g_n$ -пута дегенерисане, док се не јави пертурбација  $H'$  која често цепа те својствене вредности на  $g_n$  различитих вредности. Због тога пертурбоване својствене вредности  $E_n^\alpha$  садрже суперскрипт  $\alpha$ . Развој таласне функције и својствене вредности можемо записати као:

$$|\psi_n^\alpha\rangle = |\psi_n^{\alpha(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{\alpha(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{\alpha(2)}\rangle + \dots \quad (1.62)$$

$$E_n^\alpha = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{\alpha(1)} + \lambda^2 E_n^{\alpha(2)} + \dots \quad (1.63)$$

У лимиту  $\lambda \rightarrow 0$ , оператор  $\hat{H}$  се приближава  $\hat{H}^{(0)}$ , пертурбована енергија  $E_n^\alpha$  дегенерисаној енергији  $E_n^{(0)}$ . Међутим,  $|\psi_n^\alpha\rangle$  се приближава стању које задовољава једначину (1.57), али то својствено стање не мора бити неко стање из скупа  $\left\{|\psi_n^{\alpha(0)}\rangle\right\}$ , него уопштено њихова линеарна комбинација. Потребно је одредити, дакле, и скуп непертурбованих стања  $\left\{|\omega_n^{\alpha(0)}\rangle\right\}$ , односно потребно је одредити коефицијенте развоја из једначине (1.58). Сада је исправније написати једначину (1.62) као:

$$|\psi_n^\alpha\rangle = |\omega_n^{\alpha(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{\alpha(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{\alpha(2)}\rangle + \dots \quad (1.64)$$



Идентичним поступком као у претходном делу, убацујући једначине развоја хамилтонијана, енергије и таласне функције у Шредингерову једначину, добија се уз коефицијент  $\lambda^1$ , аналогно једначини (1.35):

$$\left(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}\right) |\psi_n^{\alpha(1)}\rangle = - \left(\hat{H}' - E_n^{\alpha(1)}\right) |\omega_n^{\alpha(0)}\rangle \quad (1.65)$$

Претходну једначину помножимо са браом  $\langle \psi_n^{\beta(0)} |$ , тако да тада лева страна те једнакости постаје једнака нули, због својства ермитских оператора. Десна страна те једнакости, уз замену развоја из једначине (1.58), постаје:

$$\sum_{\gamma=1}^{g_n} c_{\alpha\gamma} \left\langle \psi_n^{\beta(0)} \left| \left( \hat{H}' - E_n^{\alpha(1)} \right) \right| \psi_n^{\gamma(0)} \right\rangle = 0 \quad (1.66)$$

Примењујући релацију ортонормираности и краћи запис за матрични елемент у хамилтонијану добијамо:

$$\sum_{\gamma=1}^{g_n} c_{\alpha\gamma} \left( \hat{H}'_{n\beta, n\gamma} - E_n^{\alpha(1)} \delta_{\beta\gamma} \right) = 0 \quad (1.67)$$

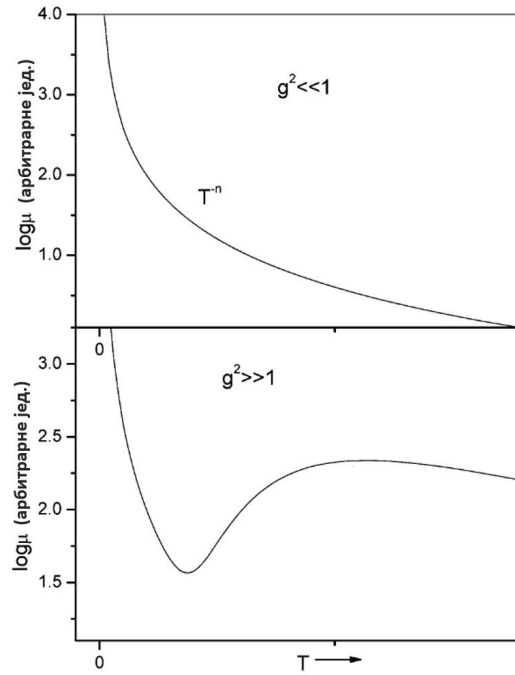
Матрични елемент  $\hat{H}'_{n\beta, n\gamma} \equiv \left\langle \psi_n^{\beta(0)} \left| \hat{H}' \right| \psi_n^{\gamma(0)} \right\rangle$  је познат јер је почетни, непетурбовани систем познат, као и пертурбација  $\hat{H}'$ . Непознати су коефицијенти  $c_{\alpha\gamma}$  и енергија  $E_n^{\alpha(1)}$ . За једно дато  $\alpha$ , односно једну вредност  $E_n^{\alpha(1)}$ , израз (1.67) представља  $g_n$  линеарних хомогених једначина, у којој свака једначина одговара једној вредности  $\beta$  од 1 до  $g_n$ . Нетривијално решење за овакав систем постоји само ако је детерминанта са елементима  $\hat{H}'_{n\beta, n\gamma} - E_n^{\alpha(1)} \delta_{\beta\gamma}$  једнака нули:

$$\begin{vmatrix} \hat{H}'_{n1, n1} - E_n^{\alpha(1)} & \hat{H}'_{n1, n2} & \hat{H}'_{n1, n3} & \cdots & \hat{H}'_{n1, ng_n} \\ \hat{H}'_{n2, n1} & \hat{H}'_{n2, n2} - E_n^{\alpha(1)} & \hat{H}'_{n2, n3} & \cdots & \hat{H}'_{n2, ng_n} \\ \vdots & & & & \vdots \\ \hat{H}'_{ng_n, n1} & \cdots & & & \hat{H}'_{ng_n, ng_n} - E_n^{\alpha(1)} \end{vmatrix} = 0 \quad (1.68)$$

Ова секуларна једначина степена  $g_n$  даје  $g_n$  решења за енергију  $E_n^{\alpha(1)}$  и то су:  $E_n^{1(1)}, E_n^{2(1)}, \dots, E_n^{g_n(1)}$ . Дакле, пертурбоване својствене вредности са корекцијом првог реда су:

$$\begin{aligned} E_n^1 &= E_n^{(0)} + \lambda E_n^{1(1)} \\ &\vdots \\ E_n^{g_n} &= E_n^{(0)} + \lambda E_n^{g_n(1)} \end{aligned} \quad (1.69)$$

Ако су сва  $g_n$  решења различита, то значи да је пертурбација укинула  $g_n$  дегенерацију већ у првом реду апроксимације.



**Слика 2.** Температурска зависност покретљивости у Холштајновом моделу за случај слабе ( $g \ll 1$ ) и јаке електрон-фонон ( $g \gg 1$ ) интеракције. Преузето из [5].

## 1.5 Транспорт електрона у материјалу

Ефикасан транспорт наелектрисања кроз материјал подразумева да се носиоци наелектрисања могу кретати од молекула до молекула, а да не бивају заробљени или расејани. Стога, на покретљивост носилаца наелектрисања утичу многи фактори укључујући просторну структуру молекула, присуство нечистоћа, температуру, електрично поље, густину носилаца наелектрисања, величину тј. молекулску масу и притисак.

У случају слабе локалне електрон-фонон спреге ( $g^2 \ll 1$ ), процес тунеловања доминира транспортом и показује температурску зависност која прати степени закон карактеристичан за зонски транспорт ( $\mu \sim T^{-n}$ , где је  $n > 0$  а обично између 0,5 и 3) у целом опсегу температура, Слика 2. За средње јаке спреге ( $g^2 \leq 1$ ) механизам транспорта је зонски транспорт на ниским температурама, а на високим показује слабију температурску зависност. За јаке локалне спреге ( $g^2 \gg 1$ ), јављају се три различита температурска режима: (1) на ниским температурама механизам транспорта је поларонски зонски транспорт; (2) како температура расте, члан који потиче од процеса скокова почиње да доминира, а мобилност показује прелазак са кохерентног транспорта на некохерентан који је термално активиран транспорт; (3) ако систем може да достигне веома високе температур на којима топлотна енергија постаје довољно велика да дисосује поларон, преостали електрон се расејава на фононима и као резултат тога покретљивост поново опада са температуром.

Зависност од температуре је значајно различита код монокристала и код неуређених материјала. Код монокристала, покретљивост шупљина и електрона генерално опадају са температуром према степеном закону, а у високо неуређеним системима, транспорт се генерално одвија путем скакања и термално се активира. Више температуре побољшавају транспорт обезбеђивањем енергије потребне за превазилажење баријера створених неуређеношћу. Зависност од температуре често прати закон сличан Аренијусовом.

### 1.5.1 Болцманова транспортна једначина

Болцманова транспортна једначина, иако често коришћена у физици плазме, може добро описати транспорт наелектрисања у случајевима када је електрон-фонон интеракција слаба. Долажење до коначног израза Болцманове транспортне једначине прати извођење из књиге [8].

Нека се гас састоји од  $N$  класичних честица, нпр. семикласични електрони, и нека је дефинисана функција расподеле  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$  тако да је  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)d\mathbf{r}d\mathbf{v}$  број честица које се налазе у запремини  $d\mathbf{r}$  око  $\mathbf{r}$  и које имају брзине унутар  $d\mathbf{v}$  око  $\mathbf{v}$  у тренутку  $t$ . Укупан број честица  $N$  је онда:

$$N = \int_V d\mathbf{r} \int d\mathbf{v} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \quad (1.70)$$

У случају електрона у кристалима, прикладније је користити таласне пакете кристалног импулса  $\mathbf{k}$  са релативно добро дефинисаним положајем  $\mathbf{r}$ , па ће онда важити:

$$N = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_V d\mathbf{r} \int d\mathbf{k} f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) \quad (1.71)$$

Посматрајмо инфинитезималан паралелопипед у шестодимензионом простору координата положаја и брзине и промену броја честица унутар његових одређених делова са временом. Број честица које уђу и изађу треба да буде исти. Број честица које уђу са леве стране током интервала  $dt$  је  $f(x, v_x)v_x dtd\sigma$  где је  $d\sigma$  површина стране паралелограма нормалне на  $x$  осу. Претходни запис је скраћен за остале координате које не учествују у балансу. Број честица које излазе на супротној страни је  $f(x + dx, v_x)v_x dtd\sigma$ . Варијација у броју честица у паралелопипеду је онда дата као разлика:

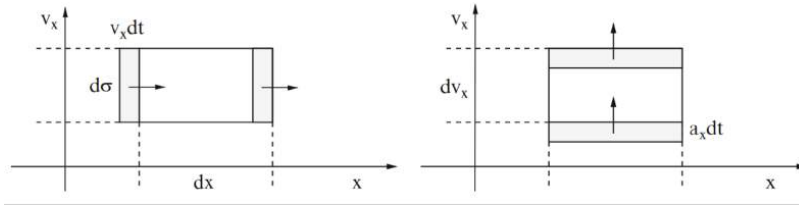
$$(\delta N)_x = f(x, v_x)v_x dtd\sigma - f(x + dx, v_x)v_x dtd\sigma \quad (1.72)$$

односно:

$$(\delta f(x, v_x)d\sigma dx)_x = -\frac{f(x + dx, v_x) - f(x, v_x)}{dx} dx v_x dtd\sigma \quad (1.73)$$

Добија се, дакле, да је брзина промене  $f$  због кретања честица дуж  $x$  осе једнака:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_x = -\frac{\partial f}{\partial x} v_x \quad (1.74)$$



Слика 3. Шема уз извођење Болцманове једначине, преузета из [8].

Посматрајмо сада стране нормалне на  $v_x$  осу, приказане на Слици 3.б). Честице прелазе ове стране ако мењају своје брзине, односно ако убрзавају услед неких спољашњих сила. На сличан начин се добија:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{v_x} = -\frac{\partial f}{\partial v_x} a_x \quad (1.75)$$

где је  $a_x$  убрзање дуж  $x$  осе.

Сумирањем ова два доприноса са доприносима у осталим правцима, добија се Болцманова једначина (БЕ):

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{a} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f = 0 \quad (1.76)$$

У случају електронског гаса у кристалу, пошто спољашње силе мењају кристални импулс, погодно је користити променљиве  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{k}$ , па онда БЕ без судара има облик:

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) = -\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f - \dot{\mathbf{k}} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f \quad (1.77)$$

Уколико се дода члан који узима у обзир сударе, БЕ са сударима ће бити:

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \dot{\mathbf{k}} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{coll} \quad (1.78)$$

$$\mathcal{L} f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{coll} \quad (1.79)$$

где је  $\mathcal{L}$  линеарни диференцијални оператор Лиувилјан  $\mathcal{L} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \dot{\mathbf{k}} \cdot \nabla_{\mathbf{k}}$ . У електронском гасу у кристалу судари су последица несавршености кристала, укључујући, и од највећег значаја, термичке вибрације решетке (фононе). Они индукују прелазе између различитих Блохових стања која формирају таласне пакете.

За опис слабе интеракције са фононима или нечистоћама, разматрамо изведену семикласичну Болцманову једначину (лична комуникација, Н. Вукмировић, 2025). Посматрајмо хомогени стационарни систем. Као последица уведених претпоставки, прва

два члана са леве стране у изразу (1.78) ће бити једнаки нули, односно:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{coll} = \dot{\mathbf{k}} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f = \frac{-e\mathbf{E}}{\hbar} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^{(0)}}{\partial \mathbf{k}} \quad (1.80)$$

Последња једнакост потиче директно из другог Њутновог закона у случају система наелектрисаних честица у спољашњем електричном пољу  $\mathbf{E}$ :

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -e\mathbf{E} \quad (1.81)$$

и везе између импулса и таласног вектора:

$$\mathbf{p} = \hbar \cdot \mathbf{k} \quad (1.82)$$

Брзина расејања, односно брзина којом електрон у стању  $\mathbf{k}$  пређе у стање  $\mathbf{k}'$ , које је претпостављено да је празно, услед расејања односно пертурбације, по јединици времена, означена је са  $W_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'}$ . Промена попуњености нивоа  $\mathbf{k}$  услед ефекта судара је:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{coll} = - \sum_{\mathbf{k}'} f_{\mathbf{k}} W_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'} (1 - f_{\mathbf{k}'}) + \sum_{\mathbf{k}'} f_{\mathbf{k}'} W_{\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}} (1 - f_{\mathbf{k}}) \quad (1.83)$$

Први члан на десној страни представља прелазе из стања  $\mathbf{k}$  у друга стања, док се други члан односи на прелазе са других стања у стање  $\mathbf{k}$ . Комбинујући претходну и једначину (1.80), добија се семикласична Болцманова једначина која описује попуњеност електронских стања функцијом  $f_{\mathbf{k}}$ :

$$- \sum_{\mathbf{k}'} f_{\mathbf{k}} W_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'} (1 - f_{\mathbf{k}'}) + \sum_{\mathbf{k}'} f_{\mathbf{k}'} W_{\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}} (1 - f_{\mathbf{k}}) = \frac{-e\mathbf{E}}{\hbar} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^{(0)}}{\partial \mathbf{k}} \quad (1.84)$$

### 1.5.2 Линеаризација Болцманове једначине

Када су примењена поља довољно слаба, као у случају који се разматра, могуће је претпоставити линеарну зависност од примењених поља [8]. Запишимо функцију расподеле линеарну од електричног поља:

$$f_{\mathbf{k}} = f_{\mathbf{k}}^{(0)} + f_{\mathbf{k}}^{(1)} \quad (1.85)$$

или прецизније

$$f_{\mathbf{k}} = f_{\mathbf{k}}^{(0)} + \sum_{\beta} E_{\beta} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^{(0)}}{\partial E_{\beta}} \quad (1.86)$$

где је  $f_{\mathbf{k}}^{(0)}$  функција расподеле без дејства електричног поља. Ако заменимо  $f_{\mathbf{k}}$  из претходне једначине у једначину (1.84), добија се:

$$\begin{aligned} & - \sum_{\mathbf{k}'} W_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'} \left( f_{\mathbf{k}}^{(0)} + \sum_{\beta} E_{\beta} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^{(0)}}{\partial E_{\beta}} \right) \left( 1 - f_{\mathbf{k}'}^{(0)} - \sum_{\beta} E_{\beta} \frac{\partial f_{\mathbf{k}'}^{(0)}}{\partial E_{\beta}} \right) + \\ & + \sum_{\mathbf{k}'} W_{\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}} \left( f_{\mathbf{k}'}^{(0)} + \sum_{\beta} E_{\beta} \frac{\partial f_{\mathbf{k}'}^{(0)}}{\partial E_{\beta}} \right) \left( 1 - f_{\mathbf{k}}^{(0)} - \sum_{\beta} E_{\beta} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^{(0)}}{\partial E_{\beta}} \right) = \frac{-e\mathbf{E}}{\hbar} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^{(0)}}{\partial \mathbf{k}} \end{aligned} \quad (1.87)$$

За члан  $E^0$  важи:

$$- \sum_{\mathbf{k}'} W_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'} \left( f_{\mathbf{k}}^{(0)} - f_{\mathbf{k}}^{(0)} f_{\mathbf{k}'}^{(0)} \right) + \sum_{\mathbf{k}'} W_{\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}} \left( f_{\mathbf{k}'}^{(0)} - f_{\mathbf{k}'}^{(0)} f_{\mathbf{k}}^{(0)} \right) = 0 \quad (1.88)$$

$$- \sum_{\mathbf{k}'} W_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'} f_{\mathbf{k}}^{(0)} \left( 1 - f_{\mathbf{k}'}^{(0)} \right) + \sum_{\mathbf{k}'} W_{\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}} f_{\mathbf{k}'}^{(0)} \left( 1 - f_{\mathbf{k}}^{(0)} \right) = 0 \quad (1.89)$$

што заправо представља принцип детаљног баланса (сваки елементарни процес у равнотежи са својим супротним). Члан  $E^1$  доприноси:

$$\begin{aligned} & - \sum_{\mathbf{k}'} W_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'} \left( \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^{(0)}}{\partial E_{\beta}} - f_{\mathbf{k}'}^{(0)} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^{(0)}}{\partial E_{\beta}} - f_{\mathbf{k}}^{(0)} \frac{\partial f_{\mathbf{k}'}^{(0)}}{\partial E_{\beta}} \right) + \\ & + \sum_{\mathbf{k}'} W_{\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}} \left( \frac{\partial f_{\mathbf{k}'}^{(0)}}{\partial E_{\beta}} - f_{\mathbf{k}}^{(0)} \frac{\partial f_{\mathbf{k}'}^{(0)}}{\partial E_{\beta}} - f_{\mathbf{k}'}^{(0)} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^{(0)}}{\partial E_{\beta}} \right) = \frac{-e}{\hbar} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^{(0)}}{\partial k_{\beta}} \end{aligned} \quad (1.90)$$

$$\begin{aligned} & - \sum_{\mathbf{k}'} W_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'} \left[ \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^{(0)}}{\partial E_{\beta}} \left( 1 - f_{\mathbf{k}'}^{(0)} \right) - f_{\mathbf{k}}^{(0)} \frac{\partial f_{\mathbf{k}'}^{(0)}}{\partial E_{\beta}} \right] + \\ & + \sum_{\mathbf{k}'} W_{\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}} \left[ \frac{\partial f_{\mathbf{k}'}^{(0)}}{\partial E_{\beta}} \left( 1 - f_{\mathbf{k}}^{(0)} \right) - f_{\mathbf{k}'}^{(0)} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^{(0)}}{\partial E_{\beta}} \right] = \frac{-e}{\hbar} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^{(0)}}{\partial k_{\beta}} \end{aligned} \quad (1.91)$$

Под претпоставком малих концентрација носилаца наелектрисања,  $f_{\mathbf{k}}^{(0)} \rightarrow 0$ , односно  $1 - f_{\mathbf{k}}^{(0)} \rightarrow 1$  претходна једначина постаје:

$$- \sum_{\mathbf{k}'} W_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^{(0)}}{\partial E_{\beta}} + \sum_{\mathbf{k}'} W_{\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}} \frac{\partial f_{\mathbf{k}'}^{(0)}}{\partial E_{\beta}} = \frac{-e}{\hbar} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^{(0)}}{\partial k_{\beta}} \quad (1.92)$$

Трансформишимо израз са десне стране једнакости претходне једначине као:

$$\frac{1}{\hbar} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^{(0)}}{\partial k_{\beta}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^{(0)}}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} \frac{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}}{\partial k_{\beta}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^{(0)}}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} \cdot \frac{\hbar^2}{2m} 2k_{\beta} = \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^{(0)}}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} \cdot (v_{\mathbf{k}})_{\beta} \quad (1.93)$$

где је енергија  $\epsilon = \frac{k^2 \hbar^2}{2m}$ . Једначина (1.92) онда постаје:

$$-\sum_{\mathbf{k}'} W_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^{(0)}}{\partial E_{\beta}} + \sum_{\mathbf{k}'} W_{\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}} \frac{\partial f_{\mathbf{k}'}^{(0)}}{\partial E_{\beta}} = -e \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^{(0)}}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} (v_{\mathbf{k}})_{\beta} \quad (1.94)$$

Да би смо решили једначину (1.94), уводимо *ansatz*:

$$\frac{\partial f_{\mathbf{k}}^{(0)}}{\partial E_{\beta}} = e (v_{\mathbf{k}})_{\beta} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^{(0)}}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} \tau_{\mathbf{k}} \quad (1.95)$$

где је  $\tau_{\mathbf{k}}$  величина која има димензије времена. Сада убацимо израз (1.95) у (1.94):

$$-\sum_{\mathbf{k}'} W_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'} e (v_{\mathbf{k}})_{\beta} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^{(0)}}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} \tau_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}'} W_{\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}} e (v_{\mathbf{k}'})_{\beta} \frac{\partial f_{\mathbf{k}'}^{(0)}}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}'}} \tau_{\mathbf{k}'} = -e \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^{(0)}}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} (v_{\mathbf{k}})_{\beta} \quad (1.96)$$

Помножимо ову једначину са  $(v_{\mathbf{k}})_{\beta}$  и извршимо сумирање по  $\beta$  са обе стране једначине:

$$-\sum_{\mathbf{k}'} W_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^{(0)}}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} \tau_{\mathbf{k}} \sum_{\beta} (v_{\mathbf{k}})_{\beta}^2 + \sum_{\mathbf{k}'} W_{\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}} \frac{\partial f_{\mathbf{k}'}^{(0)}}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}'}} \tau_{\mathbf{k}'} \sum_{\beta} (v_{\mathbf{k}'})_{\beta} (v_{\mathbf{k}})_{\beta} = -e \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^{(0)}}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} \sum_{\beta} (v_{\mathbf{k}})_{\beta}^2 \quad (1.97)$$

$$-\sum_{\mathbf{k}'} W_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^{(0)}}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} \tau_{\mathbf{k}} |\mathbf{v}_{\mathbf{k}}|^2 + \sum_{\mathbf{k}'} W_{\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}} \frac{\partial f_{\mathbf{k}'}^{(0)}}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}'}} \tau_{\mathbf{k}'} \mathbf{v}_{\mathbf{k}'} \cdot \mathbf{v}_{\mathbf{k}} = -e \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^{(0)}}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} |\mathbf{v}_{\mathbf{k}}|^2 \quad (1.98)$$

Како важи принцип детаљног баланса и како су ово у питању нееластични судари важи да је:

$$W_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^{(0)}}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} = W_{\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}} \frac{\partial f_{\mathbf{k}'}^{(0)}}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}'}} \quad (1.99)$$

Једначина (1.98) постаје:

$$-\sum_{\mathbf{k}'} W_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^{(0)}}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} \tau_{\mathbf{k}} |\mathbf{v}_{\mathbf{k}}|^2 + \sum_{\mathbf{k}'} W_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^{(0)}}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} \tau_{\mathbf{k}'} \mathbf{v}_{\mathbf{k}'} \cdot \mathbf{v}_{\mathbf{k}} = -e \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^{(0)}}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} |\mathbf{v}_{\mathbf{k}}|^2 \quad (1.100)$$

Дељењем претходне једначине са  $\frac{\partial f_{\mathbf{k}}^{(0)}}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} \tau_{\mathbf{k}} |\mathbf{v}_{\mathbf{k}}|^2$  добија се:

$$\sum_{\mathbf{k}'} W_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'} \left( 1 - \frac{\mathbf{v}_{\mathbf{k}'} \cdot \mathbf{v}_{\mathbf{k}}}{|\mathbf{v}_{\mathbf{k}}|^2} \frac{\tau_{\mathbf{k}'}}{\tau_{\mathbf{k}}} \right) = \frac{1}{\tau_{\mathbf{k}}} \quad (1.101)$$

или

$$\sum_{\mathbf{k}'} W_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'} \left( 1 - \cos \theta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \frac{|\mathbf{v}_{\mathbf{k}'}|}{|\mathbf{v}_{\mathbf{k}}|} \frac{\tau_{\mathbf{k}'}}{\tau_{\mathbf{k}}} \right) = \frac{1}{\tau_{\mathbf{k}}} \quad (1.102)$$

где је  $\cos \theta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = \frac{\mathbf{v}_{\mathbf{k}'} \cdot \mathbf{v}_{\mathbf{k}}}{|\mathbf{v}_{\mathbf{k}'}| |\mathbf{v}_{\mathbf{k}}|}$ . За једнодимензиони систем  $\cos \theta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$  ће бити једнако 1 када су брзине, односно таласни вектори паралелни, а -1 када су антипаралелни. Дакле, за пар позитивних или пар негативних вредности таласног вектора косинус ће бити 1, а у случају различитих знакова биће -1.

Решавањем самоконзистентне једначине (1.102) може се наћи величина  $\tau_{\mathbf{k}}$ , која се зове време релаксације. Тада је могуће израчунати и покретљивост електрона.

Брзина расејања  $W_{i \rightarrow f}$  се може дефинисати преко Фермијевог златног правила:

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{fi}|^2 \delta(E_i - E_f) \quad (1.103)$$

где су  $E_i$  и  $E_f$  енергије у почетном и крајњем стању, редом,  $V_{fi} = \langle f | \hat{H}' | i \rangle$  матрични елемент хамилтонијана пертурбације усендвичен између крајњег и почетног стања.

### 1.5.3 Покретљивост електрона

Како је покретљивост дата као:

$$\mu = \frac{\langle \mathbf{v} \rangle}{E} \quad (1.104)$$

потребно је пронаћи чему је једнака средња брзина. Она се по дефиницији може представити као:

$$\langle \mathbf{v} \rangle = \frac{\sum_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}}{\sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}} \quad (1.105)$$

Заменајући  $f_{\mathbf{k}}$  из једначине (1.86) у претходну једначину добија се:

$$\langle \mathbf{v} \rangle = \frac{\sum_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \left( f_{\mathbf{k}}^{(0)} + \sum_{\beta} E_{\beta} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^{(0)}}{\partial E_{\beta}} \right)}{\sum_{\mathbf{k}} \left( f_{\mathbf{k}}^{(0)} + \sum_{\beta} E_{\beta} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^{(0)}}{\partial E_{\beta}} \right)} = \frac{\sum_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}^{(0)} + \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \sum_{\beta} E_{\beta} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^{(0)}}{\partial E_{\beta}}}{\sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}^{(0)}} \quad (1.106)$$

$$\langle \mathbf{v} \rangle = \frac{\sum_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \sum_{\beta} E_{\beta} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^{(0)}}{\partial E_{\beta}}}{\sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}^{(0)}} \quad (1.107)$$

Израз за покретљивост постаје:

$$\mu_{\alpha\beta} = \frac{\sum_{\mathbf{k}} (\mathbf{v}_{\mathbf{k}})_{\alpha} \sum_{\beta} E_{\beta} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^{(0)}}{\partial E_{\beta}}}{\sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}^{(0)} \sum_{\beta} E_{\beta}} \quad (1.108)$$

Заменимо парцијални извод из претходне једначине изразом (1.95). Узмимо при томе у обзир следеће. Како је функција расподеле  $f_{\mathbf{k}}^{(0)}$  Ферми-Диракова расподела, у лимиту



мале концентрације носилаца наелектрисања ( $f_F \ll 1$ ) она се може представити Максвеловом расподелом  $f_F \rightarrow f_M = Ce^{-\beta\epsilon}$ . То значи да парцијални извод из једначине (1.95) постаје:

$$\frac{\partial f_{\mathbf{k}}^M}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} = -C\beta e^{-\beta\epsilon} \quad (1.109)$$

где је  $\beta = 1/kT$ . Коначно, добија се једнакост:

$$\frac{\partial f_{\mathbf{k}}^{(0)}}{\partial E_{\beta}} = -C \frac{e}{k_B T} (\mathbf{v}_{\mathbf{k}})_{\beta} f_{\mathbf{k}}^{(0)} \tau_{\mathbf{k}} \quad (1.110)$$

Израз за мобилност (1.108) сада бива:

$$\mu_{\alpha\beta} = -\frac{e}{k_B T} \frac{\sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}^{(0)} (\mathbf{v}_{\mathbf{k}})_{\alpha} (\mathbf{v}_{\mathbf{k}})_{\beta} \tau_{\mathbf{k}}}{\sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}^{(0)}} \quad (1.111)$$

За једнодимензиони случај претходни израз поприма облик:

$$\mu = -\frac{e}{k_B T} \frac{\sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}^{(0)} v_{\mathbf{k}}^2 \tau_{\mathbf{k}}}{\sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}^{(0)}} \quad (1.112)$$

## 1.6 Органски полупроводници

$\pi$ -конјуговани материјали су занимљиви системи у којима је откривен велики низ нових концепата управо захваљујући интеракцији између њихове  $\pi$ -електронске структуре и геометријске структуре. Са аспекта примене, иако не могу у потпуности да замене технологије засноване на силицијуму, органски полупроводници обећавају појаву потпуно флексибилних уређаја за дисплеје велике површине, осветљење у чврстом стању, радиофреквентне идентификационе ознаке или соларне ћелије. Перформансе поменутих уређаја зависе од ефикасности којом се носиоци наелектрисања (електрони и/или шупљине) крећу унутар  $\pi$ -конјугованих материјала [5].

Покретљивост кристалних органских полупроводника се, у најбољем случају, креће у опсегу од 0,1 до 20 cm<sup>2</sup>/V · s, а код аморфних материјала испод 0,1 cm<sup>2</sup>/V · s. Олигоациени, са посебним фокусом на пентацен, тетрацен и његов дериват рубрен, једни су од најбољих органских полупроводника. Предмет великог истраживања су и олиго-тиофени, дискотски течни кристали, трифениламини, перилени, тетратиафулвалени, фулерени, полипарафенилени и његови деривати, полифлуорен и други [5].

## 2 Поступак рада и резултати

### 2.1 Добијање енергије система у моделу чврстог везивања

Посматрајмо једнодимензиони систем – ланац кристалне решетке са  $N$  чворова, тј. атома, молекула или јона (ради једноставности, нека чворови буду у овом случају атоми), са растојањем  $a$  између суседних чворова. Погодно је и, због великог броја чворова у кристалу, оправдано користити периодични гранични услов, који се може објаснити на следећи начин. За разлику од електрона на чворовима у унутрашњости кристала, електрони на првом и  $N$ -том чвору не осећају исти потенцијал јер се други чворови налазе само са једне стране од тог посматраног чвора. Због тога се за довољно велико  $N$  овај систем може представити као кружница бесконачно великог пречника. Укратко,  $(N+1)$ -ти чвор је заправо први чвор [10].

Нека је  $|n\rangle$  атомска таласна функција центрирана на  $n$ -том чвору (атомска орбитала<sup>2</sup>). Додатно, претпоставимо да су орбитале међусобно ортогоналне и нормиране (ортонормиране):

$$\langle n|m\rangle = \delta_{mn} \quad (2.1)$$

Иако ово није одлична апроксимација, решавање проблема на тачнији начин би било алгебарски комплексније и не би доприносило већем разумевању суштине. Ова апроксимација коју стога задржавамо односи се на случај када су атоми довољно удаљени од својих суседа. Значење ортогоналности се у том смислу може повезати са међусобном независношћу орбитала – када су атоми близу један другом њихове орбитале се преклапају више, односно јавља се међусобни утицај орбитала (чворова). На овом месту уводимо и претпоставку о комплетности базе  $\{|n\rangle\}$ , која се може оправдати на сличан начин као претпоставка о ортогоналности [10]. Решавањем Шредингерове једначине, која због горе наведених претпоставки има апроксимативни облик и представља заправо приступ варијационом методом апроксимације, не добија се егзактно основно стање, већ основно стање које најбоље одговара орбиталама које смо изабрали да описују систем. Уколико бисмо проширили Хилбертов простор додајући више орбитала на сваком чвору, варијациони приступ би постајао све тачнији. Овај принцип узимања орбитала за боље описивање система и добијање тачније Шредингерове једначине се зове линеарна комбинација атомских орбитала (енгл. *linear combination of atomic orbitals*, *LCAO*), што је заправо квантитативна примена идеје чврстог везивања (*tight binding*) [10]. Таласна функција електрона се може представити као линеарна комбинација атомских орбитала:

$$|\psi\rangle = \sum_n \alpha_n |\phi_n\rangle, \quad n = 1, \dots, N \quad (2.2)$$

<sup>2</sup>Под појмом атомска орбитала на сваком чвору можемо подразумевати једну молекулску орбиталу на сваком чвору, за шта се најчешће узима *LUMO* код транспорта електрона, односно *HOMO* код транспорта шупљина [5].

Стационарна Шредингерова једначина за електрон је с лева помножена браом  $\langle \phi_m |$ , а при овом поступку приказаном испод коришћене су поменуте претпоставке:

$$\hat{H} |\psi\rangle = E |\psi\rangle \quad (2.3)$$

$$\langle \phi_m | \hat{H} |\psi\rangle = E \langle \phi_m | \psi\rangle \quad (2.4)$$

$$\langle \phi_m | \hat{H} \left( \sum_n \alpha_n |\phi_n\rangle \right) = E \langle \phi_m | \left( \sum_n \alpha_n |\phi_n\rangle \right) \quad (2.5)$$

$$\sum_n \alpha_n \langle \phi_m | \hat{H} |\phi_n\rangle = E \sum_n \alpha_n \langle \phi_m | \phi_n\rangle \quad (2.6)$$

$$\sum_n \alpha_n \langle \phi_m | \hat{H} |\phi_n\rangle = E \sum_n \alpha_n \delta_{mn} \quad (2.7)$$

$$\sum_n \alpha_n \hat{H}_{mn} = E \alpha_m \quad (2.8)$$

Због интеракције са чворовима који нису  $m$ -ти, електрон на  $m$ -том чвору може бити померен на  $n$ -ти чвор, односно кажемо да може „скакати“. Како смо горе увели претпоставку о ортогоналности атомских орбитала, односно довољне међусобне удаљености атома, скакање електрона са једног чвора на други се може десити само ако су чворови  $m$  и  $n$  близу један другом. У моделу чврстог везивања коришћеном у овом раду узето је да су то суседни чворови, па матрични елемент из горњих формула можемо записати као:

$$\langle \phi_m | \hat{H} |\phi_n\rangle = \begin{cases} \epsilon & \text{за } m = n \\ -t & \text{за } m = n \pm 1 \\ 0 & \text{иначе} \end{cases} \quad (2.9)$$

где је  $t$  члан „скакања“ (енгл. *hopping*) који описује могућност скакања електрона на суседне чворове, а има јединице енергије.

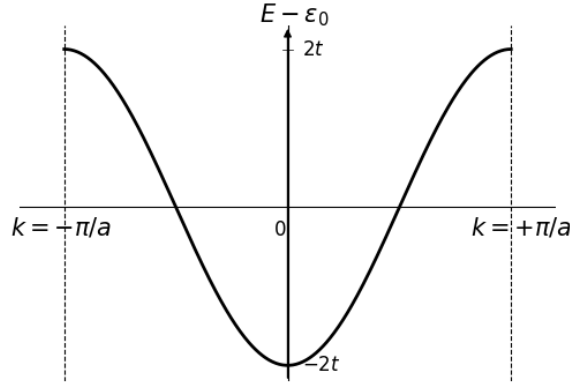
Интензитет  $t$  зависи од тога колико је преклапање суседних орбитала –  $t$  је веће што су орбитале ближе и смањује се експоненцијално са удаљавањем орбитала [10].

Хамилтонијан система можемо представити у матричној репрезентацији:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \epsilon & -t & 0 & 0 & \dots \\ -t & \epsilon & -t & 0 & \dots \\ 0 & -t & \epsilon & -t & \dots \\ 0 & 0 & -t & \epsilon & \dots \\ \vdots & & & & \ddots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \epsilon & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \epsilon & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \epsilon & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \epsilon & \dots \\ \vdots & & & & \ddots \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & -t & 0 & 0 & \dots \\ -t & 0 & -t & 0 & \dots \\ 0 & -t & 0 & -t & \dots \\ 0 & 0 & -t & 0 & \dots \\ \vdots & & & & \ddots \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

Враћајући се на једначину (2.8), развијен је следећи поступак:

$$\sum_n \alpha_n [\epsilon \cdot \delta_{mn} - t (\delta_{m,n+1} + \delta_{m,n-1})] = E \alpha_m \quad (2.11)$$



**Слика 4.** Дисперзија у моделу чврстог везивања. Представљен је график зависности енергије  $E' = E - \epsilon$  од таласног вектора  $k$  у првој Брилуеновој зони.

$$\epsilon \alpha_m - t(\alpha_{m-1} + \alpha_{m+1}) = E \alpha_m \quad (2.12)$$

На овом месту уводимо *ansatz* решење за коефицијенте:  $\alpha_1 = \alpha_2 = \dots = \alpha_n = \frac{e^{ikn}}{\sqrt{N}}$  где је  $\sqrt{N}$  нормализациони фактор. Заменивши коефицијенте у последњој једначини, добијено је:

$$\epsilon e^{ikm} - t(e^{ik(m-1)} + e^{ik(m+1)}) = E e^{ikm} \quad (2.13)$$

$$\epsilon - t(e^{-ik} + e^{ik}) = E \quad (2.14)$$

Користећи Ојлерову релацију, из претходног израза је добијено:

$$E = \epsilon - 2t \cos k \quad (2.15)$$

Врло често се среће, као на пример у [11], следећи израз, где је енергија  $E$  померена за вредност  $\epsilon$ :

$$E' = E - \epsilon = -2t \cos k \quad (2.16)$$

На Слици 4 представљена је добијена дисперзиона релација (2.16). Електрони имају својствена стања само у одређеном опсегу, унутар енергетске траке, која у случају једнодимензионог модела чврстог везивања има ширину  $\Delta E = 4t$ . Уколико је кристални импулс  $k$  ван прве Брилуенове зоне, односно његова апсолутна вредност је већа од  $\pi/a$ , та вредност импулса се може редуковати модулом  $2\pi/a$  тако да нова вредност припада вредностима из прве Брилуенове зоне. Електрон у кристалу се, дакле, не креће као потпуно слободна честица, већ као талас са квази-импулсом  $k$  (кристални импулс). На дну траке, за довољно мале вредности импулса, облик дисперзије се може свести на параболичну, која одговара слободном електрону [10].

За произвољно велику константу кристалне решетке, када су растојања између чворова велика, тако да се систем може посматрати као скуп изолованих атома, атомске таласне функције представљају егзактна стања за све електроне. Како смањујемо

константу решетке, најудаљенији електрони од језгра почињу да осећају присуство суседних атома. Атомске таласне функције се преклапају и формирају стања која се пружају преко целог кристала. Еквивалентне атомске орбитале су на великим међусобним растојањима дегенерисане, а на мањим растојањима се као последица интеракције цепају на различите нивое. Почев од спољашњих стања, како се атоми приближавају, до тад засебни нивои, сада постају уске енергетске траке чија енергија расте и чији се поднивои преклапају са смањењем константе решетке. [8]

## 2.2 Слаба интеракција

Укупан хамилтонијан овог система је:

$$H = H_e + H_{ph} + H_{e-ph} \quad (2.17)$$

односно, када се напишу чланови по дефиницајама:

$$H = \sum_k \epsilon_k |k\rangle \langle k| + \sum_n \left( \frac{\hat{p}_n^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \hat{x}_n^2 \right) + \sum_n g \sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}} x_n |n\rangle \langle n| \quad (2.18)$$

Хамилтонијан пертурбације је члан  $H' \equiv H_{e-ph}$ . Члан  $x_n$  је допринос од фонона, а кет-бра елемент,  $|n\rangle \langle n|$ , допринос од електрона.

### 2.2.1 Поправка првог реда

Израчунавање поправке енергије првог реда урађено је на основу формуле (1.38), која је записана са измењеним ознакама:

$$E_G^{(1)} = \langle \Psi_G | H' | \Psi_G \rangle \quad (2.19)$$

где ознака  $G$  представља основни ниво (енгл. *ground*), односно  $n \equiv G$ . Ознака (0) у суперскрипту таласних функција је изостављена због боље прегледности. Стање означено  $\Psi_G$  је стање у којем сви фонони осцилују на нултом вибрационом нивоу ( $n=0$ ), а електрон има нулти импулс ( $k=0$ ). Пертурбациони хамилтонијан  $\hat{H}'$  је хамилтонијан електрон-фонон интеракције,  $\hat{H}_{e-ph}$ . Укупна таласна функција дата у последњој једначини је укупна таласна функција система која се може представити као производ таласних функција појединачних делова система:

$$\Psi_G(x_e, x_1, \dots, x_N) = \psi_{k=0}(x_e) \psi_{n=0}(x_1) \dots \psi_{n=0}(x_N) \quad (2.20)$$

Како пертурбациони хамилтонијан има у себи члан  $x_n$  он ће деловати на таласну функцију фонона, али због дела  $|n\rangle \langle n|$  ће деловати и на таласну функцију електрона. Како је пертурбациони хамилтонијан представљен преко суме међусобно независних чланова, најпре је решаван матрични елемент за први члан суме,  $\hat{H}^1$ . Прво је приказано

решавање електронског дела, које је одрађено у Дираковој нотацији. Својствени вектор стања електрона као што је већ споменуто је:

$$|\psi_{k=0}\rangle \equiv |k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m |m\rangle \quad (2.21)$$

Матрични елемент, односно очекивана вредност електронског дела првог члана хамилтонијана у електронском стању датом формулом (2.21) има изглед:

$$\langle \psi_{k=0}|n\rangle \langle n|\psi_{k=0}\rangle \equiv \langle k|n\rangle \langle n|k\rangle = \frac{1}{N} \sum_m \langle m|n\rangle \langle n|m\rangle = \frac{1}{N} \quad (2.22)$$

Фононски део првог члана у суми хамилтонијана пертурбације садржи  $x_1$  па стога делује само на фононску функцију која зависи од те исте координате  $x_1$ , па пишемо:

$$\begin{aligned} \langle \psi_{n=0}(x_1)|x_1|\psi_{n=0}(x_1)\rangle &= \int dx_1 \psi_{n=0}^*(x_1) x_1 \psi_{n=0}(x_1) \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \int dx_1 \psi_{n=0}^*(x_1) \psi_{n=1}(x_1) \\ &= 0 \end{aligned} \quad (2.23)$$

Интеграл у претходној једначини је једнак нули због ортонормираности базе. Корекција енергије првог реда за први члан хамилтонијана пертурбације је стога:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_G | H^1 | \Psi_G \rangle &= \\ &= \int dx_e dx_1 \dots dx_N \psi_{k=0}^*(x_e) \psi_{n=0}^*(x_1) \dots \psi_{n=0}^*(x_N) \hat{H}^1 \psi_{k=0}(x_e) \psi_{n=0}(x_1) \dots \psi_{n=0}(x_N) \\ &= g \sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}} \frac{1}{N} \int dx_1 \psi_{n=0}^*(x_1) x_1 \psi_{n=0}(x_1) \int dx_2 \dots dx_N \psi_{n=0}^*(x_2) \dots \psi_{n=0}(x_2) \dots \psi_{n=0}(x_N) \\ &= 0 \end{aligned} \quad (2.24)$$

Други интеграл у последњем реду претходне једначине је због ортонормираности базе  $\{|\psi_{n=0}\rangle\}$  једнак јединици. Међутим, како је први интеграл, као што смо малопре показали, једнак нули, цео овај матрични елемент бива једнак нули. Аналогно претходном рачуну, закључује се да је сваки члан у суми хамилтонијана пертурбације у „сендвичу” између укупне таласне функције система у основном стању  $\Psi_G$  једнак нули:

$$\langle \Psi_G | H_{e-ph}^i | \Psi_G \rangle = 0 \quad (2.25)$$

Стога, сумирано, важи следеће:

$$E_G^{(1)} = \langle \Psi_G | H_{e-ph} | \Psi_G \rangle = \sum_i \langle \Psi_G | H_{e-ph}^i | \Psi_G \rangle = 0 \quad (2.26)$$

Дакле, добијено је да је поправка енергије првог реда за случај слабе интеракције између електрона и фонона једнака нули, због чега је било неопходно да се израчуна поправка другог реда.

### 2.2.2 Поправка другог реда

На основу једначине (1.56), друга поправка за енергију система у којем се јавља слаба интеракција између електрона и фонона је:

$$E_G^{(2)} = \sum_{m \neq G} \frac{\left| \langle \Psi_m | \hat{H}_{e-ph} | \Psi_G \rangle \right|^2}{E_G^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (2.27)$$

где је изостављена ознака (0) за непетурбоване таласне функције ради прегледности. Стање означено  $\Psi_m$  је стање у којем фонони осцилују на произвољно изабраним вибрационим нивоима (фонон на положају  $x_i$  осцилује на  $n_i^m$  вибрационом нивоу), а електрон има у општем случају ненулта импулс  $k$ . Слично претходном рачуну за поправку првог реда, прво је нађен матрични елемент за први (односно, опште гледано за  $n$ -ти сабирак у хамилтонијану пертурбације):

$$\begin{aligned} \langle \Psi_m | \hat{H}_{e-ph}^n | \Psi_G \rangle &= \\ &= \int dx_e dx_1 \dots dx_N \psi_{k_m}^*(x_e) \psi_{n_1^m}^*(x_1) \dots \psi_{n_N^m}^*(x_N) \hat{H}_{e-ph}^n \psi_{k=0}(x_e) \psi_{n=0}(x_1) \dots \psi_{n=0}(x_N) \end{aligned} \quad (2.28)$$

Електронски допринос у хамилтонијану  $\hat{H}_{e-ph}^n$  делује на електронску функцију:

$$\begin{aligned} \langle \psi_{k_m} | n \rangle \langle n | \psi_{k=0} \rangle &= \left( \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{ik_m m} \langle m | \right) | n \rangle \langle n | \left( \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m | m \rangle \right) \\ &= \frac{1}{N} \sum_m e^{ik_m m} \langle m | n \rangle \langle n | m \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_m e^{ik_m m} \delta_{mn} \delta_{nm} \\ &= \frac{1}{N} e^{ik_m n} \end{aligned} \quad (2.29)$$

Како је импулс електрона у стању  $m$  ненулта, јавља се експоненцијални коефицијент линеарног развоја електронске функције, који је сада, у општем случају, различит од јединице.

Матрични елемент фононског дела првог сабирка пертурбационог хамилтонијана  $\hat{H}_{e-ph}^1$  односи се на одговарајући фонон на положају  $x_1$ :

$$\begin{aligned} \langle \psi_{n_1}(x_1) | x_1 | \psi_{n_1}(x_1) \rangle &= \int dx_1 \psi_{n_1^1}^*(x_1) x_1 \psi_{n=0}(x_1) \\ &= \int dx_1 \psi_{n_1^1}^*(x_1) \psi_{n=1}(x_1) \\ &= \delta_{n_1^1, 1} \end{aligned} \quad (2.30)$$

Преостали интеграл из једначине (2.28) који садржи таласне фунцкије осталих фонона је слично горњем рачуну израчунат као:

$$\begin{aligned} & \int dx_2 \dots dx_N \psi_{n_2^m}^*(x_2) \dots \psi_{n_N^m}^*(x_N) \psi_{n=0}(x_2) \dots \psi_{n=0}(x_N) = \\ & = \int dx_2 \psi_{n_2^m}^*(x_2) \psi_{n=0}(x_2) \cdot \dots \cdot \int dx_N \psi_{n_N^m}^*(x_N) \psi_{n=0}(x_N) \\ & = \delta_{n_2^m,0} \cdot \delta_{n_3^m,0} \cdot \dots \cdot \delta_{n_N^m,0} \end{aligned} \quad (2.31)$$

Убацујућу израчунате делове у коначну формулу, добијено је:

$$\begin{aligned} & \langle \Psi_m | \hat{H}_{e-ph} | \Psi_G \rangle = \sum_n \langle \Psi_m | \hat{H}_{e-ph}^n | \Psi_G \rangle = \\ & = g \sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}} \frac{1}{N} \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} [e^{ik_m \cdot 1} \delta_{n_1^m,1} \delta_{n_2^m,0} \dots \delta_{n_N^m,0} + e^{ik_m \cdot 2} \delta_{n_1^m,0} \delta_{n_2^m,1} \dots \delta_{n_N^m,0} + \dots] \\ & = \frac{g}{N} [e^{ik_m} \delta_{n_1^m,1} \delta_{n_2^m,0} \dots \delta_{n_N^m,0} + e^{2ik_m} \delta_{n_1^m,0} \delta_{n_2^m,1} \dots \delta_{n_N^m,0} + \dots] \end{aligned} \quad (2.32)$$

Следећи корак је био израчунавање квадрата модула овог комплексног броја:

$$\begin{aligned} & \left| \langle \Psi_m | \hat{H}_{e-ph} | \Psi_G \rangle \right|^2 = \frac{g^2}{N^2} (e^{ik_m} \delta_{n_1^m,1} \delta_{n_2^m,0} \dots \delta_{n_N^m,0} + e^{2ik_m} \delta_{n_1^m,0} \delta_{n_2^m,1} \dots \delta_{n_N^m,0} + \dots) \times \\ & \times (e^{-ik_m} \delta_{n_1^m,1} \delta_{n_2^m,0} \dots \delta_{n_N^m,0} + e^{-2ik_m} \delta_{n_1^m,0} \delta_{n_2^m,1} \dots \delta_{n_N^m,0} + \dots) \end{aligned} \quad (2.33)$$

Било је потребно наћи и разлику енергија дату у имениоцу у једначини (2.27). Енергија система у основном стању је једнака:

$$E_G \equiv E_G^{(0)} = E_G^{e(0)} + \sum_n E_{G,n}^{LHO(0)} = -2t + N \frac{\hbar\omega}{2} \quad (2.34)$$

Енергија система у неком стању  $m$  може да се запише као:

$$\begin{aligned} & E_m \equiv E_m^{(0)} = E_m^{e(0)} + \sum_n E_{m,n}^{LHO(0)} \\ & = -2t \cos k_m + \left(n_1^m + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega + \dots + \left(n_N^m + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \\ & = -2t \cos k_m + N \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega (n_1^m + n_2^m + \dots n_N^m) \end{aligned} \quad (2.35)$$

Добијено је да је разлика ове две енергије:

$$E_G - E_m = -2t (1 - \cos k_m) + \hbar\omega (n_1^m + n_2^m + \dots n_N^m) \quad (2.36)$$



Коначан израз за корекцију енергије другог реда према једначини (2.27) је:

$$\begin{aligned}
 E_G^{(2)} &= \sum_{m \neq G} \frac{\left| \langle \Psi_m | \hat{H}_{e-ph} | \Psi_G \rangle \right|^2}{E_G^{(0)} - E_m^{(0)}} \\
 &= \sum_{m \neq G} \frac{\frac{g^2}{N^2} (e^{ik_m} \delta_{n_1^m, 1} \delta_{n_2^m, 0} \dots \delta_{n_N^m, 0} + \dots) (e^{-ik_m} \delta_{n_1^m, 1} \delta_{n_2^m, 0} \dots \delta_{n_N^m, 0} + \dots)}{-2t \cos k_m + N \frac{\hbar \omega}{2} + \hbar \omega (n_1^m + n_2^m + \dots n_N^m)}
 \end{aligned} \tag{2.37}$$

На овом месту је потребно анализирати конкретне вредности вибрационих нивоа у побуђеним стањима  $m$ . Запишимо вредности за основно стање и изаберимо вредности за прва побуђена стања на следећи начин:

$$\begin{aligned}
 G = 0 &\implies n_1 = n_2 = \dots = n_N = 0 \\
 m = 1 &\implies n_1 = 1, \quad n_2 = n_3 = \dots = n_N = 0 \\
 m = 2 &\implies n_2 = 1, \quad n_1 = n_3 = \dots = n_N = 0 \\
 &\vdots \\
 m = N &\implies n_N = 1, \quad n_1 = n_2 = \dots = n_{N-1} = 0
 \end{aligned}$$

За прва стања када је  $m \geq N + 1$  можемо рећи да су два  $n$  различита од нуле, а сви остали једнаки нули, или да је један  $n$  већи од 1, а остали нпр. једнаки нули итд. Као што се види, разматрања конкретних вредности за  $m \geq N + 1$  су компликована због бесконачног броја комбинација, и како се испоставља непотребна. На основу изабраних првих  $N$  побуђених нивоа, добијени су следећи редови рачуна, као наставак на једначину (2.37):

$$\begin{aligned}
 E_G^{(2)} &= \frac{g^2}{N^2} \left[ \sum_{m=1}^N \frac{(e^{ik_m} \delta_{n_1^m, 1} \delta_{n_2^m, 0} \dots \delta_{n_N^m, 0} + \dots) (e^{-ik_m} \delta_{n_1^m, 1} \delta_{n_2^m, 0} \dots \delta_{n_N^m, 0} + \dots)}{-2t(1 - \cos k_m) + \hbar \omega (n_1^m + n_2^m + \dots n_N^m)} \right] + \\
 &+ \left[ \sum_{m=N+1}^{+\infty} \frac{(e^{ik_m} \delta_{n_1^m, 1} \delta_{n_2^m, 0} \dots \delta_{n_N^m, 0} + \dots) (e^{-ik_m} \delta_{n_1^m, 1} \delta_{n_2^m, 0} \dots \delta_{n_N^m, 0} + \dots)}{-2t(1 - \cos k_m) + \hbar \omega (n_1^m + n_2^m + \dots n_N^m)} \right] \\
 &= \frac{g^2}{N^2} \sum_{m=1}^N \frac{(e^{ik_1} \cdot e^{-ik_1} + \dots + e^{ik_N} \cdot e^{-ik_N})}{-2t(1 - \cos k_m) + \hbar \omega} \\
 &= \frac{g^2}{N} \sum_{m=1}^N \frac{1}{-2t(1 - \cos k_m) + \hbar \omega}
 \end{aligned} \tag{2.38}$$

Друга средња заграда у првом реду је једнака нули јер је бар једно Кронекерово делта сваког сабирка у бројиоцу једнако нули, без обзира како се одлучимо да нумеришемо вибрационе нивое за стања за које је  $m \geq N + 1$ . У првој средњој загради у првом реду „преживљава”  $i$ -ти сабирак у малим заградама за члан суме када је  $m = i$ . Зато је у другом реду добијена сума јединица за  $N$  сабирака, што у збиру даје  $N$ . Сума је

решена превођењем у интеграл. Импулс електрона  $k_m$  као што је добијено у (1.5) је:

$$k_m = \frac{2\pi}{N}m, \quad m \in \left[-\frac{N}{2}, \frac{N}{2}\right) \quad (2.39)$$

Мала заграда на једном крају искључује тај гранични елемент, да би укупно било уброяно у скуп  $N$  чланова. Величину унутар суме сматрајмо као функцију од  $k_m$ ,  $f(k_m)$ , па се може записати:

$$\sum_m^N f(k_m) \Delta k = \int_{-\pi}^{\pi} f(k) dk \quad (2.40)$$

$$\sum_m^N f(k_m) = \frac{1}{\Delta k} \int_{-\pi}^{\pi} f(k) dk \quad (2.41)$$

где  $k$  по избору у овом раду узима вредности од  $-\pi$  до  $\pi$ . Разлика између два импулса суседних  $m$  вредности је:

$$\Delta k = \frac{2\pi}{N} \quad (2.42)$$

Претходно добијена сума постаје интеграл:

$$\sum_{m=1}^N \frac{1}{-2t(1 - \cos k_m) + \hbar\omega} \equiv \frac{1}{\Delta k} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{dk}{-2t(1 - \cos k) + \hbar\omega} \quad (2.43)$$

Зарад лакшег праћења рачуна, уведене су смене:

$$k \equiv x$$

$$a = 2t$$

$$b = \hbar\omega$$

Интеграл од интереса је могуће решити аналитички:

$$I = \int_{-\pi}^{\pi} \frac{dx}{-a(1 - \cos x) + b} = 2 \int_0^{\pi} \frac{dx}{-a(1 - \cos x) + b} \quad (2.44)$$

Користећи тригонометријску трансформацију  $2 \sin^2 \frac{x}{2} = 1 - \cos x$ , даље се добија:

$$I = 2 \int_0^{\pi} \frac{dx}{-2a \sin^2 \frac{x}{2} + b} \quad (2.45)$$

Уведена је потом смена  $t = \tan \frac{x}{2}$ , и искоришћена је још једна тригонометријска трансформација  $\sin^2 \frac{x}{2} = \frac{t^2}{1+t^2}$ . Вредности диференцијала и граница интеграла релевантни због увођења смене су, редом:  $dx = \frac{2}{1+t^2} dt$  и  $t = [0, +\infty)$ . Интеграл поприма онда следећи облик:

$$\begin{aligned} I &= 2 \int_0^{+\infty} \frac{dt}{(-2a \frac{t^2}{1+t^2} + b)(1+t^2)} = 4 \int_0^{+\infty} \frac{(1+t^2) dt}{(-2at^2 + b + bt^2)(1+t^2)} \\ &= 4 \int_0^{+\infty} \frac{dt}{(-2a+b)t^2 + b} = \frac{4}{b} \int_0^{+\infty} \frac{dt}{\frac{-2a+b}{b}t^2 + 1} \end{aligned} \quad (2.46)$$

Овде су разматрана два случаја, када је: 1)  $\frac{-2a+b}{b} \geq 0$ , односно  $\frac{2a}{b} < 1$  и 2)  $\frac{-2a+b}{b} < 0$ , односно  $\frac{2a}{b} > 1$ . У првом случају је уведена смена:

$$\begin{aligned} \frac{-2a+b}{b}t^2 = m^2 &\implies m = \sqrt{\frac{-2a+b}{b}} t \\ dm &= \sqrt{\frac{-2a+b}{b}} dt \end{aligned}$$

У другом случају је смена слична, са разликом у знаку минус:

$$\begin{aligned} \frac{-2a+b}{b}t^2 = -m^2 &\implies m = \sqrt{-\frac{-2a+b}{b}} t \\ dm &= \sqrt{-\frac{-2a+b}{b}} dt \end{aligned}$$

Решавање интеграла према првом случају је настављено на следећи начин:

$$\begin{aligned} I_1 &= \frac{4}{b} \sqrt{\frac{b}{-2a+b}} \int_0^{+\infty} \frac{dm}{m^2+1} = \frac{4}{b} \sqrt{\frac{b}{-2a+b}} \arctan m \Big|_0^{+\infty} \\ &= \frac{4}{\sqrt{b(-2a+b)}} \left( \frac{\pi}{2} - 0 \right) = \frac{2\pi}{\sqrt{b(-2a+b)}} \end{aligned} \quad (2.47)$$

Решавање интеграла према другом случају је урађено аналогно првом случају:

$$I_2 = \frac{2\pi}{\sqrt{-b(-2a+b)}} \quad (2.48)$$

Коначно, враћањем вредности смена за  $a$  и  $b$ , добијено је да је сума еквивалетна следећем:

$$\frac{1}{\Delta k} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{dk}{-2t(1 - \cos k) + \hbar\omega} = \frac{N}{2\pi} \frac{2\pi}{\sqrt{\pm\hbar\omega(2(-2t) + \hbar\omega)}} \quad (2.49)$$

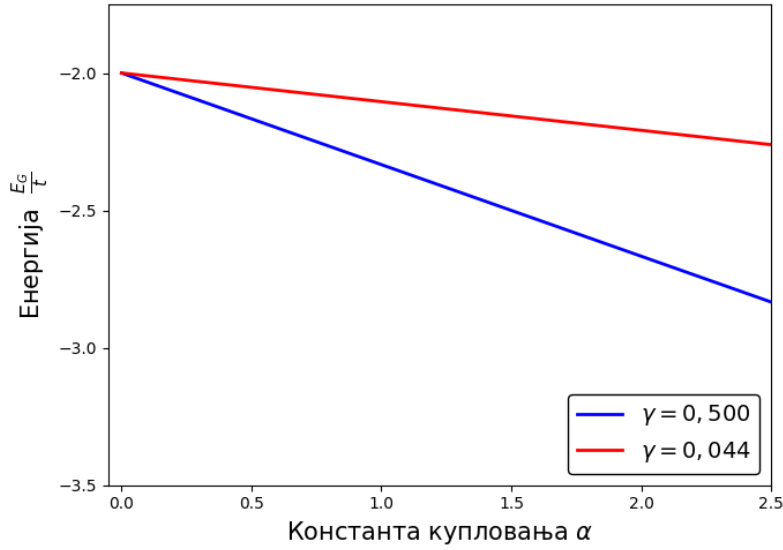
На крају, израз за корекцију енергије другог реда, према последњем реду једначине (2.38), поприма облик:

$$E_G^{(2)} = \frac{g^2}{N} \frac{N}{\sqrt{\pm\hbar\omega(-4t + \hbar\omega)}} \quad (2.50)$$

$$E_G^{(2)} = \frac{g^2}{\sqrt{|-4t + \hbar\omega|} \hbar\omega} \quad (2.51)$$

Енергија система када је интеракција између електрона и фонона слаба се коначно може записати као:

$$E_G = E_G^{(0)} + E_G^{(1)} + E_G^{(2)} \quad (2.52)$$



Слика 5. Зависност енергије од параметра  $\alpha$  код слабе интеракције.

$$E_G = -2t + N \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{g^2}{\sqrt{|-4t + \hbar\omega|} \hbar\omega} \quad (2.53)$$

Најчешће се у радовима, као нпр. у [11], енергија система представи до на константу енергије линеарног хармонијског осцилатора свих  $N$  чворова за нулти вибрациони ниво:

$$\epsilon_G = -2t + \frac{g^2}{\sqrt{2\hbar\omega} \left| -2t + \frac{\hbar\omega}{2} \right|} \quad (2.54)$$

Последња формула се може даље преуредити користећи параметре  $\alpha$  и  $\gamma$  дефинисане као:

$$\alpha = \frac{g^2}{\hbar\omega t} \quad (2.55)$$

$$\gamma = \frac{\hbar\omega}{t} \quad (2.56)$$

Формула (2.54) се сада може записати на следећи начин:

$$\frac{\epsilon_G}{t} = -2 + \alpha \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{\gamma} + 1}} \quad (2.57)$$

На Слици 5 је представљена ова зависност за  $\gamma = 0.5$  (као у раду [11]) и  $\gamma = 0.044$ , што одговара рубрену. Од интереса у режиму слабе интеракције је вредност  $\alpha < 2$  [11].

### 2.3 Јака интеракција

Други гранични случај који је разматран и који се може решити аналитички је случај када је интеракција између електрона и фонона јака. Тада је ефекат скакања електрона на суседне чворове мањи у односу на интеракцију између електрона и фонона на истом чвору. Стога, укупни хамилтонијан има облик:

$$\hat{H} = \hat{H}_{ph} + \hat{H}_{e-ph} + \hat{H}_e \quad (2.58)$$

односно, када се запишу чланови по дефиницијама:

$$\hat{H} = \sum_n \left( \frac{1}{2} m \omega^2 \hat{x}_n^2 + \frac{\hat{p}_n^2}{2m} \right) + \sum_n g \sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}} x_n |n\rangle \langle n| + \sum_n (-t) (|n\rangle \langle n+1| + |n\rangle \langle n-1|) \quad (2.59)$$

Хамилтонијан пертурбације је сада електронски члан  $H' \equiv H_e$ , док збир хамилтонијана фононског дела и хамилтонијана електрон-фононске интеракције представља доминантни непертурбовани хамилтонијан.

#### 2.3.1 Случај једног чвора

Најпре је анализиран случај када посматрамо само један чвор. Не постоји могућност скакања електрона на суседне чворове, јер у овој слици подразумевамо да не постоје други чворови. Овакав модел зове се још и атомски лимит. Хамилтонијан овог система се, на основу једначине (2.59), може представити као:

$$\hat{H} = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 + g \sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}} x |i\rangle \langle i| \quad (2.60)$$

при чему је  $|i\rangle \langle i| = 1$  јер је пројектор по свим чворовима (у овом случају само један чвор) једнак јединици:  $\sum_n |n\rangle \langle n| = |i\rangle \langle i| = 1$ . Како постоји линеарни члан по  $x$  у хамилтонијану, било је потребно израз преобликовати. То је учињено увођењем смене по  $x$ . По дефиницији импулса лако се добија да он овом сменом остаје непромењен (јер је пропорционалан првом изводу по  $x$ ):

$$x' = x + a \quad (2.61)$$

$$p' = p \quad (2.62)$$

Вредност за  $x = x' - a$  је замењена у израз за хамилтонијан (2.60):

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 + g \sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}} x \\ &= \frac{(p')^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 (x' - a)^2 + g \sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}} (x' - a) \\ &= \frac{(p')^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 (x')^2 + x' \left( g \sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}} - m \omega^2 a \right) + \frac{1}{2} m \omega^2 a^2 - g \sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}} a \end{aligned} \quad (2.63)$$

Како бисмо се ослободили линеарног члана по  $x'$  члан који стоји уз њега поставимо да буде једнак нули. На тај начин одређена је конкретна вредност константе смене  $a$ :

$$g\sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}} - m\omega^2 a = 0 \quad (2.64)$$

$$a = g\sqrt{\frac{2}{\hbar m\omega^3}} \quad (2.65)$$

Након замењивања ове вредности у једначину (2.63) добијено је:

$$\hat{H} = \frac{(p')^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2(x')^2 - \frac{g^2}{\hbar\omega} \quad (2.66)$$

Константа у хамилтонијану  $E_p = -\frac{g^2}{\hbar\omega}$  се назива енергија поларона. Очигледно је да је енергија линеарног хамонијског осцилатора инваријанта у односу на овакво увођење смене. Максимум таласне функције ЛХО је померен за  $a$  у систему просторних координата.

### 2.3.2 Поправка првог реда

Таласна функција система је записана као:

$$\Psi_G^i = \phi_i(x_e)\psi_{n=0}(x_1) \dots \psi'_{n=0}(x_i) \dots \psi_{n=0}(x_N) \quad (2.67)$$

где  $i$  представља  $i$ -ти чвор на којем се налази електрон и на којем је таласна функција ЛХО транслирана. Уједно,  $i$  представља и дегенерацију стања. Ради боље прегледности изостављено је обележје да је ово таласна функција непертурбованог стања. Може се приметити да за електронску таласну функцију није узета функција  $\psi_i(x_e)$ , која представља линеарну комбинацију орбитала, већ функција (орбитала) на том чвору  $\phi_i(x_e)$ . Како се говори о непертурбованој таласној функцији система  $\Psi_G$ , скакање електрона није укључено, стога ни електронска таласна функција не може бити линеарна комбинација свих орбитала, већ искључиво та орбитала на чијем чвору се електрон налази. Поправка енергије првог реда је добијена, по једначини (1.38), рачунањем матричног елемента, односно интеграла:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_G^i | \hat{H}' | \Psi_G^j \rangle &= \int dx_e dx_1 \dots dx_i \dots dx_j \dots dx_N \phi_i^*(x_e) \psi_{n=0}^*(x_1) \dots \psi'_{n=0}{}^*(x_i) \dots \psi_{n=0}^*(x_N) \times \\ &\quad \times H' \phi_j(x_e) \psi_{n=0}(x_1) \dots \psi'_{n=0}(x_j) \dots \psi_{n=0}(x_N) \end{aligned} \quad (2.68)$$

Пертурбациони хамилтонијан се састоји од чланова који делују само на електронску функцију  $\phi_i(x_e)$ . Стога, слично као приликом рачунања поправке енергије за слабу ин-

теракију, прво је израчунат интеграл, односно у Дираковој нотацији матрични елемент:

$$\begin{aligned}
 \langle \phi_i(x_e) | \hat{H}' | \phi_j(x_e) \rangle &= \langle i | \left( \sum_n -t (|n\rangle \langle n+1| + |n\rangle \langle n-1|) \right) | j \rangle \\
 &= -t \sum_n (\langle i | n \rangle \langle n+1 | j \rangle + \langle i | n \rangle \langle n-1 | j \rangle) \\
 &= -t \sum_n (\delta_{i,n} \cdot \delta_{n+1,j} + \delta_{i,n} \cdot \delta_{n-1,j}) \\
 &= -t (\delta_{i,i} \cdot \delta_{i+1,j} + \delta_{i,i} \cdot \delta_{i-1,j})
 \end{aligned} \tag{2.69}$$

што важи за  $j = i \pm 1$ . Један од сабирака унутар заграде у претпоследњем реду ће бити једнак јединици, а други једнак нули за сваку од ове две вредности за  $j$ , па се коначно добија решење:

$$\langle \phi_i(x_e) | \hat{H}' | \phi_j(x_e) \rangle = -t \tag{2.70}$$

Интеграл из једначине (2.68) који садржи сада само таласне функције ЛХО се може решити као производ интеграла за исте променљиве (исте  $x_i$ -ове). Па тако, уопштено важи:

$$\begin{aligned}
 \int dx \psi'_{n=0}(x) \psi_{n=0}(x) &= \int dx \left( \frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{\frac{1}{4}} \left( \frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}(x+a)^2} \cdot e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2} \\
 &= \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}(2x^2+2ax+a^2)} \\
 &= \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} e^{-\frac{m\omega}{4\hbar}a^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}(\sqrt{2}x+\frac{a}{\sqrt{2}})^2}
 \end{aligned} \tag{2.71}$$

Изостављена је ознака за конјугат \* због прегледности. Свакако су све функције ЛХО реалне функције, што важи и за транслирану функцију  $\psi'_{n=0}$ . Претходни израз поприма облик Гаусовог интеграла<sup>3</sup> када се уведе смена  $t = \sqrt{2}x + \frac{a}{\sqrt{2}}$ . Додатно, замењујући вредност помераја  $a$  из једначине (2.65) израчунато је:

$$\int dx \psi'_{n=0}(x) \psi_{n=0}(x) = e^{-\frac{g^2}{2\hbar^2\omega^2}} \tag{2.72}$$

Како у једначини (2.68) имамо два оваква „пара“ таласних функција, можемо лако израчунати њихов производ:

$$\int dx_i dx_j \psi'^*_{n=0}(x_i) \psi^*_{n=0}(x_j) \psi_{n=0}(x_i) \psi'_{n=0}(x_j) = e^{-\frac{g^2}{\hbar^2\omega^2}} \tag{2.73}$$

<sup>3</sup>Гаусов интеграл има облик  $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$

Преостали интеграл из једначине (2.68) су једнаки јединици, због ортонормираности базе.

Коначно, матрични елемент, односно почетни интеграл, једнак је:

$$\langle \Psi_G^i | \hat{H}' | \Psi_G^j \rangle = -t e^{-\frac{g^2}{\hbar^2 \omega^2}} \quad (2.74)$$

Да би се добила поправка енергије првог реда, потребно је решити детерминанту дату једначином (1.68), односно написану са ознакама коришћеним у овом конкретном случају:

$$\begin{vmatrix} \hat{H}'_{G1,G1} - E_G^{\alpha(1)} & \hat{H}'_{G1,G2} & \hat{H}'_{G1,G3} & \dots & \hat{H}'_{G1,GN} \\ \hat{H}'_{G2,G1} & \hat{H}'_{G2,G2} - E_G^{\alpha(1)} & \hat{H}'_{G2,G3} & \dots & \hat{H}'_{G2,GN} \\ \vdots & & & & \vdots \\ \hat{H}'_{GN,G1} & \dots & & & \hat{H}'_{GN,GN} - E_G^{\alpha(1)} \end{vmatrix} = 0 \quad (2.75)$$

Због важења  $j = i \pm 1$ , сви матрични елементи различити од  $\hat{H}'_{Gi,Gj}$  су једнаки нули. Када се у претходну детерминанту уврсти ова информација и једнакост (2.74), она постаје:

$$\begin{vmatrix} -E_G^{\alpha(1)} & -t e^{-\frac{g^2}{\hbar^2 \omega^2}} & 0 & \dots & 0 \\ -t e^{-\frac{g^2}{\hbar^2 \omega^2}} & -E_G^{\alpha(1)} & -t e^{-\frac{g^2}{\hbar^2 \omega^2}} & \dots & 0 \\ \vdots & & & & \vdots \\ 0 & \dots & & & -E_G^{\alpha(1)} \end{vmatrix} = 0 \quad (2.76)$$

Заправо, ако водимо рачуна о условима граничне периодичности, елементи детерминанте (1N) и (N1) морају бити једнаки  $-t e^{-\frac{g^2}{\hbar^2 \omega^2}}$ . Енергија  $E_G^{\alpha(1)}$  из секуларне једначине се не може одредити простим решавањем једнакости (2.76). Претходна детерминанта има облик као детерминанта (2.10) добијена приликом решавања енергије у моделу чврстог везивања, па се она може решити истим поступком. Дејство пертурбационог хамилтонијана  $H'$  на таласну функцију  $\omega_G^\alpha$  даје поправку енергије првог реда. Њено дефинисање кроз једначину (1.58) објашњено је у поглављу 1.4.2). Као што је објашњено у том поглављу, потребно је изабрати добру  $\omega_G^\alpha$ . Као што је на том месту речено, предложимо да се она може записати као линеарна комбинација таласних функција  $\Psi_G^m$  са коефицијентима развоја  $\alpha_m$  за које уводимо *ansatz* решење да су пропорционални експоненцијалном члану  $e^{ikm}$ . Додатно множењем са лева браом  $\langle \Psi_G^n |$  добија се:

$$\sum_m \alpha_m \langle \Psi_G^n | \hat{H}' | \Psi_G^m \rangle = \Delta E^{(1)} \sum_m \alpha_m \langle \Psi_G^n | \Psi_G^m \rangle \quad (2.77)$$

$$-\sum_m \alpha_m t e^{-\frac{g^2}{\hbar^2 \omega^2}} (\delta_{n,m+1} + \delta_{n,m-1}) = \Delta E^{(1)} \alpha_n \quad (2.78)$$



где у суми по  $m$  ненулти члан бива Кронекерове делта само за  $n = m \pm 1$ . Узимајући у обзир ово и претварајући коефицијенте развоја  $\alpha$  у експоненцијалну функцију добија се:

$$-t e^{-\frac{g^2}{\hbar^2 \omega^2}} (e^{ik(n-1)} + e^{ik(n+1)}) = \Delta E^{(1)} e^{ikn} \quad (2.79)$$

а онда се коришћењем Ојлерове теореме долази до:

$$\Delta E^{(1)} = -2t e^{-\frac{g^2}{\hbar^2 \omega^2}} \cos(k) \quad (2.80)$$

За основно стање  $G \equiv n = 0$  следи да је  $k = 0$ , па косинусни члан у претходној једначини бива једнак јединици. У том случају, енергија основног стања система у првом реду поправке је:

$$E = N \frac{\hbar \omega}{2} - \frac{g^2}{\hbar \omega} - 2t e^{-\frac{g^2}{\hbar^2 \omega^2}} \quad (2.81)$$

### 2.3.3 Поправка другог реда

Аналогно једначинама (1.56) и (2.27), израз за корекцију енергије другог реда је:

$$E_G^{(2)} = \sum_{m \neq G} \frac{\left| \langle \Psi_m | \hat{H}' | \Psi_G \rangle \right|^2}{E_G^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (2.82)$$

У основном стању нека је електрон локализован на чвору  $i$ . Укупна функција стања је онда:

$$\Psi_G = \phi_i(x_e) \psi_{n=0}(x_1) \dots \psi_{n=0}(x_i + a) \dots \psi_{n=0}(x_N) \quad (2.83)$$

Посматрајући једначину (2.82), у бројиоцу ће у каснијем рачуну бити релевантна само функција стања када се електрон налази на суседним чворовима, односно на  $i \pm 1$ -чвору:

$$\Psi_m = \phi_{i \pm 1}(x_e) \psi_{n=0}(x_1) \dots \psi_{n=0}(x_i + a) \dots \psi_{n=0}(x_N) \quad (2.84)$$

при чему у ова два стања  $m$  ЛХО на свим чворовима је у основном стању  $n = 0$ .

Матрични елемент у бројицу из једначине (2.82) ће бити ненулти за два стања:  $m = i \pm 1$ . Како пертурбациони хамилтонијан, записан у једначини (2.59), садржи само електронски део, интеграл из матричног елемента са електронским функцијама ће бити:

$$\langle \Psi_m | \hat{H}' | \Psi_G \rangle = -t \sum_n (\langle i \pm 1 | n \rangle \langle n + 1 | i \rangle + \langle i \pm 1 | n \rangle \langle n - 1 | i \rangle) = -t \quad (2.85)$$

Интеграл који садржи само функције ЛХО ће бити једнак јединици због ортонормираности функције:

$$\begin{aligned} & \int dx_1 \dots d(x_i + a) \dots dx_N \psi_{n=0}^*(x_1) \dots \psi_{n=0}^*(x_i + a) \dots \psi_{n=0}^*(x_N) \times \\ & \times dx_1 \dots d(x_i + a) \dots dx_N \psi_{n=0}(x_1) \dots \psi_{n=0}(x_i + a) \dots \psi_{n=0}(x_N) = 1 \end{aligned} \quad (2.86)$$

Други део поступка је налажење непертурбоване вредности енергије система у основном стању:  $E_G^{(0)}$ , што је заправо налажење енергије система у атомском лимиту. Непертурбовани хамилтонијан (дакле, у атомском лимиту) дат једначинама (2.60) и (2.63). Он делује на укупну функцију система која као један од чинилаца има  $\psi_{n=0}(x')$ , па је потребно хамилтонијан  $H(x)$  трансформисати у  $H(x')$  како би се нашло како он делује на ову функцију. Пратећи поступак описан у поглављу 2.3.1 којим се добија хамилтонијан  $H(x')$  дат једначином (2.66), енергија непертурбованог система је:

$$E_G^{(0)} = \langle \Psi_G | \hat{H} | \Psi_G \rangle = N \frac{\hbar\omega}{2} - \frac{g^2}{\hbar\omega} \quad (2.87)$$

при чему је енергија на  $i$ -том чвору  $E_G^{(0)i} = \frac{\hbar\omega}{2} - \frac{g^2}{\hbar\omega}$ . У стању  $m = i \pm 1$  електрон се налази на  $i \pm 1$ -ом чвору па се енергија на  $i \pm 1$ -ом чвору рачуна као:

$$\left( \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 + g\sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}}x \right) \psi_{n=0}(x_{i\pm 1}) = E^{i\pm 1} \psi_{n=0}(x_{i\pm 1}) \quad (2.88)$$

$$\begin{aligned} E^{i\pm 1} &= \langle \psi_{n=0}(x_{i\pm 1}) | \hat{H}^{i\pm 1}(x) | \psi_{n=0}(x_{i\pm 1}) \rangle \\ &= \frac{\hbar\omega}{2} + g\sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}} \int dx \psi_{n=0}^*(x_{i\pm 1}) x \psi_{n=0}(x_{i\pm 1}) \\ &= \frac{\hbar\omega}{2} + g\sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}} \int dx \psi_{n=0}^*(x_{i\pm 1}) \psi_{n=1}(x_{i\pm 1}) \\ &= \frac{\hbar\omega}{2} \end{aligned} \quad (2.89)$$

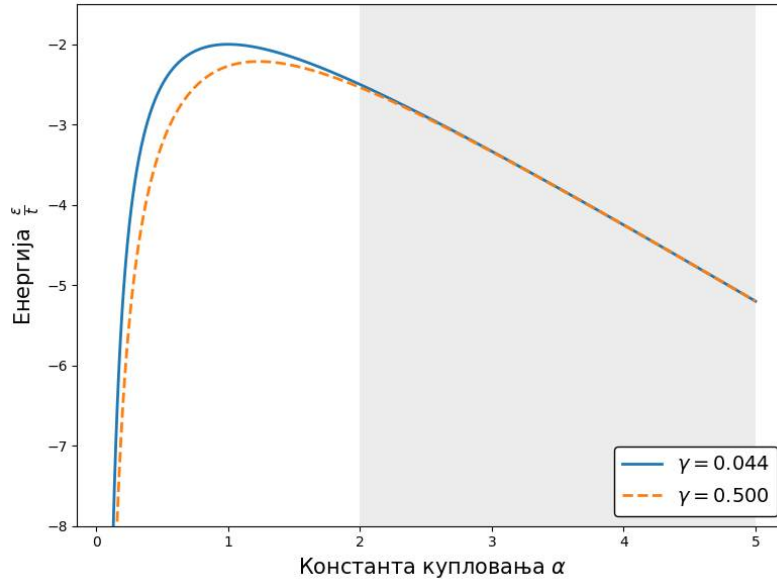
Енергија на чвору  $i$  се рачуна на следећи начин, најпре представљајући дејство хамилтонијана на функцију:

$$\left( \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \right) \psi_{n=0}(x+a) = E^i \psi_{n=0}(x+a) \quad (2.90)$$

Вршећи поново трансформацију хамилтонијана  $\hat{H}(x)$  у  $\hat{H}(x')$ , на сличан начин као горе, пратећи поступак у поглављу 2.3.1, добија се:

$$\begin{aligned} E^i &= \langle \psi_{n=0}(x'_i) | \hat{H}^i(x') | \psi_{n=0}(x'_i) \rangle \\ &= \frac{\hbar\omega}{2} - m\omega^2 a \int dx \psi_{n=0}^*(x'_i) x' \psi_{n=0}(x'_i) + \frac{1}{2}m\omega^2 a^2 \\ &= \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{g^2}{\hbar\omega} \end{aligned} \quad (2.91)$$

На свим осталим чворовима који нису  $i$ -ти или  $i \pm 1$ -и чвор, енергија је дата ЛХО као  $\frac{\hbar\omega}{2}$ .



Слика 6. Зависност енергије од параметра  $\alpha$  код јаке интеракције.

Коначно, замењујући добијене величине у једначину (2.82), поправка другог реда за енергију је:

$$\begin{aligned} \Delta E_G^{(2)} &= \frac{t^2}{\left(N\frac{\hbar\omega}{2} - \frac{g^2}{\hbar\omega}\right) - \left(\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{g^2}{\hbar\omega} + (N-2)\frac{\hbar\omega}{2}\right)} + \\ &+ \frac{t^2}{\left(N\frac{\hbar\omega}{2} - \frac{g^2}{\hbar\omega}\right) - \left(\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{g^2}{\hbar\omega} + (N-2)\frac{\hbar\omega}{2}\right)} \\ &= \frac{2t^2}{-2\frac{g^2}{\hbar\omega}} = -\frac{t^2\hbar\omega}{g^2} \end{aligned} \quad (2.92)$$

Дакле, укупна енергија система, односно дисперзија поларона у основном стању у случају јаке интеракције, израчуната до на другу корекцију, је:

$$E_G = E_G^{(0)} + \Delta E_G^{(1)} + \Delta E_G^{(2)} \quad (2.93)$$

$$E_G = N\frac{\hbar\omega}{2} - \frac{g^2}{\hbar\omega} - 2te^{-\frac{g^2}{\hbar^2\omega^2}} - \frac{t^2}{g^2}\hbar\omega \quad (2.94)$$

Претходна једначина записана са коефицијентима  $\alpha$  и  $\gamma$  дефинисаним једначинама (2.55) и (2.56) изгледа:

$$E_G = N\frac{\hbar\omega}{2} - \alpha t - 2te^{-\frac{\alpha}{\gamma}} - \frac{t}{\alpha} \quad (2.95)$$

односно:

$$\frac{\epsilon}{t} \equiv \frac{E_G - N\frac{\hbar\omega}{2}}{t} = -\alpha - 2e^{-\frac{\alpha}{\gamma}} - \frac{1}{\alpha} \quad (2.96)$$

На Слици 6 види се зависност енергије представљене у једначини (2.96) од параметра  $\alpha$  за вредности коефицијента  $\gamma = 0, 5$  (као у раду [11]) и  $\gamma = 0, 044$ , што одговара рубрену. Осенчен део за  $\alpha > 2$  је од интереса у случају јаке интеракције. Примећује се да је у том режиму преовлађује линеарна зависност енергије од параметра спрезања  $\alpha$ , што се слаже са резултатима добијеним у [11].

## 2.4 Транспорт електрона

Примењујући Фермијево златно правило дефинисано једначином (1.103), једначина (1.102) у једнодимензионалном случају постаје:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_{\mathbf{k}}} = \sum_{\mathbf{k}'} \frac{2\pi}{\hbar N} g^2 [(n_{ph} + 1) \delta(\epsilon_k - \hbar\omega - \epsilon_{k'}) + \\ + n_{ph} \delta(\epsilon_k + \hbar\omega - \epsilon_{k'})] \left( 1 - \cos \theta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \frac{|\mathbf{v}_{\mathbf{k}'}| \tau_{\mathbf{k}'}}{|\mathbf{v}_{\mathbf{k}}| \tau_{\mathbf{k}}} \right) \end{aligned} \quad (2.97)$$

где је  $g$  јачина електрон-фонон спреге,  $n_{ph}$  средњи број фонона дефинисан Бозе-Ајнштајновом статистиком. Прва  $\delta$ -функција из претходне једначине са аргументом  $\epsilon_k - \hbar\omega - \epsilon_{k'}$  представља члан који даје допринос емисије фонона приликом преласка електрона из стања са импулсом  $k$  у стање са импулсом  $k'$ . Друга  $\delta$ -функција са аргументом  $\epsilon_k + \hbar\omega - \epsilon_{k'}$  описује прелазак електрона из стања са импулсом  $k$  у стање са импулсом  $k'$  при чему долази до апсорпције фонона.

За вредности кристалног импулса у првој Брилуеновој зони и велики број  $N$ , преласком суме из формуле (2.97) у интеграл, уз појављивање префактора  $\frac{N}{2\pi}$  добија се:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_{\mathbf{k}}} = \frac{1}{\hbar} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk' g^2 [(n_{ph} + 1) \delta(\epsilon_k - \hbar\omega - \epsilon_{k'}) + \\ + n_{ph} \delta(\epsilon_k + \hbar\omega - \epsilon_{k'})] \left( 1 - \cos \theta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \frac{|\mathbf{v}_{\mathbf{k}'}| \tau_{\mathbf{k}'}}{|\mathbf{v}_{\mathbf{k}}| \tau_{\mathbf{k}}} \right) \end{aligned} \quad (2.98)$$

Напоменимо на овом месту да се често у литератури узима јединична вредност константе решетке  $a$ , односно да је електронски таласни вектор у првој Брилуеновој зони у интервалу од  $-\pi$  до  $\pi$ .

Математички идентитет који се може искористити за решавање приказаног интеграла са делта функцијама је:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx g(x) \delta(f(x)) = \sum_n \frac{g(x_n)}{|f'(x)|_{x=x_n}} \quad (2.99)$$

при чему је  $x_n$  такво да важи:  $f(x_n) = 0$ .

Примењујући математички идентитет (2.99) за једначину (2.98), одговарајућа функција  $f(x)$  одговара:

$$f(k') = \epsilon_k - \epsilon_{k'} \mp \hbar\omega = -2t \cos k + 2t \cos k' \mp \hbar\omega \quad (2.100)$$

где знак - одговара емисији, а знак + апсорпцији. За  $f(k') = 0$ , импулс  $k'$  има онда два решења:

$$\begin{aligned} k_{n_1} &= \arccos \left( \cos k \pm \frac{\hbar\omega}{2t} \right) \\ k_{n_2} &= -\arccos \left( \cos k \pm \frac{\hbar\omega}{2t} \right) \end{aligned} \quad (2.101)$$

где опет горњи знак (овде знак +), одговара процесу емисије, а доњи знак (овде знак -) процесу апсорпције. Важи  $k_n \in \left[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right]$ , што одговара кодомену функције  $\arccos$ . Први извод функције (2.100) је:

$$f'(k') \big|_{k'=k_n} = -2t \sin k_n \quad (2.102)$$

#### 2.4.1 Холштајнов модел

Посматрајмо најпре апроксимативни случај када се у једначини (1.102), односно (2.98), занемарује допринос члана  $\cos \theta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \frac{|\mathbf{v}_{\mathbf{k}'}|}{|\mathbf{v}_{\mathbf{k}}|} \frac{\tau_{\mathbf{k}'}}{\tau_{\mathbf{k}}}$ . Тада једначина (1.102) постаје:

$$\frac{1}{\tau_{\mathbf{k}}} = \sum_{\mathbf{k}'} W_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'} \quad (2.103)$$

а једначина (2.98) у Холштајновом моделу (када је  $g = \text{const}$ ) постаје:

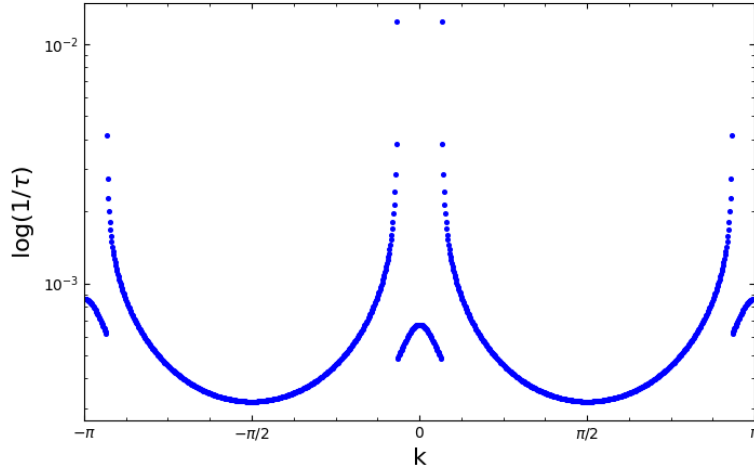
$$\frac{g^2}{\hbar} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk' [(n_{ph} + 1) \delta(\epsilon_k - \hbar\omega - \epsilon_{k'}) + n_{ph} \delta(\epsilon_k + \hbar\omega - \epsilon_{k'})] = \frac{1}{\tau_{\mathbf{k}}} \quad (2.104)$$

Функција  $g_n$  из израза (2.99) је у овом случају једнака јединици.

Сада када су дефинисани елементи по изразу (2.99), могуће је решити једначину (2.104). Њен облик је:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_k} &= \frac{g^2}{\hbar} \left[ \left( \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} + 1 \right) \times \right. \\ &\times \left( \frac{1}{|-2t \sin(\arccos(\cos k + \frac{\hbar\omega}{2t}))|} + \frac{1}{|-2t \sin(-\arccos(\cos k + \frac{\hbar\omega}{2t}))|} \right) + \\ &\left. + \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \left( \frac{1}{|-2t \sin(\arccos(\cos k - \frac{\hbar\omega}{2t}))|} + \frac{1}{|-2t \sin(-\arccos(\cos k - \frac{\hbar\omega}{2t}))|} \right) \right] \end{aligned} \quad (2.105)$$

Уколико долази и до процеса емисије и апсорпције, услови  $|\cos k + \frac{\hbar\omega}{2t}| < 1$  и  $|\cos k - \frac{\hbar\omega}{2t}| < 1$  морају бити задовољени. Уколико је само први услов задовољен, може доћи само до емисије, односно апсорпције ако је други услов задовољен.



**Слика 7.** Логаритамска зависност реципрочне вредности релаксационог времена од таласног вектора електрона у првој Брилуеновој зони.

Апроксимација при којој се занемаривао косинусни члан из једначине (1.102) зове се самоенергетска апроксимација релаксационог времена (енгл. *Self-Energy Relaxation Time Approximation* — SERTA). Означимо онда  $\tau_k$  из једначине (2.105) као  $\tau_k^{SERTA}$ .

Решимо сада (1.102), дакле без апроксимација у овом кораку. Замењујући брзину прелаза  $W_{k \rightarrow k'}$  изразом који садржи делта функције, као и суму интегралом, једначина (1.102) сада постаје:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_k} &= \frac{1}{\tau_k^{SERTA}} - \\ &- \frac{g^2}{\hbar} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk' [(n_{ph} + 1) \delta(\epsilon_k - \hbar\omega - \epsilon_{k'}) + n_{ph} \delta(\epsilon_k + \hbar\omega - \epsilon_{k'})] \cos \theta_{k,k'} \frac{\sin k' \tau_{k'}}{\sin k \tau_k} \end{aligned} \quad (2.106)$$

односно

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_k} &= \frac{1}{\tau_k^{SERTA}} - \frac{g^2}{\hbar} \frac{1}{\sin k} \frac{1}{\tau_k} \left[ \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk' (n_{ph} + 1) \delta(\epsilon_k - \hbar\omega - \epsilon_{k'}) \cos \theta_{k,k'} \sin k' \tau_{k'} + \right. \\ &\quad \left. + \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk' n_{ph} \delta(\epsilon_k + \hbar\omega - \epsilon_{k'}) \cos \theta_{k,k'} \sin k' \tau_{k'} \right] \end{aligned} \quad (2.107)$$

Решавање интеграла у претходној једначини решава се такође преко идентитета (2.99), где је сада функција  $g_n = \cos \theta_{k,k'} \sin k' \tau_{k'}$ . Истим математичким поступком

решавања као у *SERTA* апроксимацији, коначно добија се:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_k} = & \frac{1}{\tau_k^{SERTA}} - \frac{g^2}{\hbar} \frac{1}{\sin k} \frac{1}{\tau_k} \times \\ & \times \left[ (n_{ph} + 1) \left( \frac{\cos \theta_{k,k_n^{em}} |\sin k_n^{em}| \tau(k_n^{em})}{|-2t \sin k_n^{em}|} + \frac{\cos \theta_{k,-k_n^{em}} |\sin(-k_n^{em})| \tau(-k_n^{em})}{|-2t \sin(-k_n^{em})|} \right) + \right. \\ & \left. + n_{ph} \left( \frac{\cos \theta_{k,k_n^{ap}} |\sin k_n^{ap}| \tau(k_n^{ap})}{|-2t \sin k_n^{ap}|} + \frac{\cos \theta_{k,-k_n^{ap}} |\sin(-k_n^{ap})| \tau(-k_n^{ap})}{|-2t \sin(-k_n^{ap})|} \right) \right] \end{aligned} \quad (2.108)$$

где је  $k_n = \arccos(\cos k \pm \frac{\hbar\omega}{2t})$  добијено у једначини (2.101) где опет горњи знак, овде +, одговара емисији, а доњи знак, овде -, апсорпцији. Релаксационо време  $\tau(k_n)$  је функција од таласног вектора  $k_n$ , при чему важи  $\tau(k_n) = \tau(-k_n)$ .

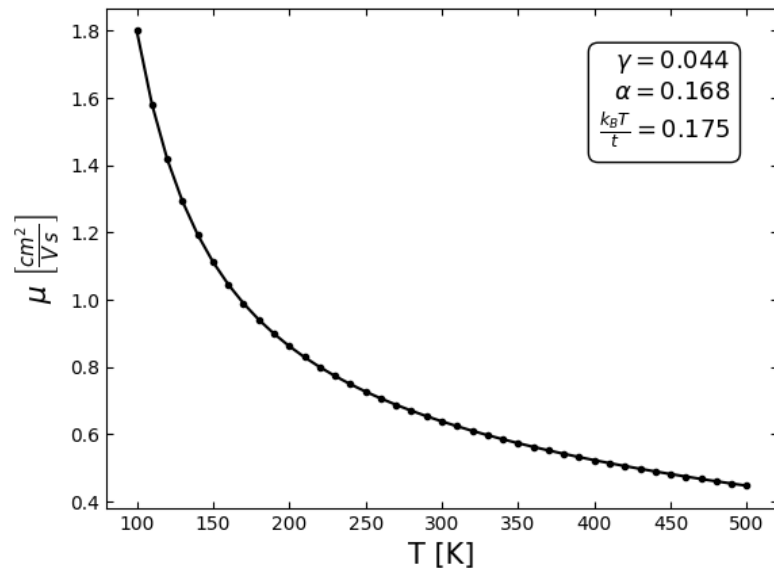
Посматрајући једначину (2.108) може се лако закључити да у Холштајновом моделу заграда која представља допринос емисији, односно стоји уз фактор  $(n_{ph} + 1)$  постаје једнака нули. Такође, заграда која потиче од апсорпције, односно стоји уз члан  $n_{ph}$ . Дакле, у Холштајновом моделу важи:

$$\frac{1}{\tau_k} = \frac{1}{\tau_k^{SERTA}} \quad (2.109)$$

односно није потребан самоконзистентни рачун који је у општем случају потребан за решавање једначине (1.102).

Зависност реципрочне вредности релаксационог времена од таласног вектора електрона у случају Холштајновог модела може се видети на Слици 7. За довољно широку траку, свих  $N$  електрона ће задовољавати макар један од два услова за апсорпцију и емисију фонона. У средишњем делу графику, за најмање  $k$ , електрони немају довољно енергије да прелазе на нивое ниже енергије и да при томе емитују фононе. Дакле, тада је почетна енергија електрона  $E_i < \hbar\omega$ . Слично томе, при највећим вредностима  $k$ , при ободу Брилуенове зоне, када би збир почетне енергије и енергије фонона  $E_i + \hbar\omega$  излазио из прве Брилуенове зоне, јавља се само емисија фонона. На границама споменутих области, реципрочна вредност релаксациониг времена тежи бесконачности, односно релаксационо време тежи нули. Како релаксационом времену можемо доделити физички смисао да је то време током којег ће електрон имати импулс  $k$  пре него што пређе у неко друго стање  $k'$ , споменуте оштре границе одговарају стању електрона који се брзо расејава о фононе.

Мобилност је израчуната на различитим температурама почев од 100 К до 500 К са кораком од 10 К. Добијен график дат је на Слици 8, при чему су коришћени параметри карактеристични за органски полупроводник рубрен (константа спрезања, фреквенција фонона и константа скакања електрона). Иако се за рубрен у литератури чешће користи Пајерлсов модел, у овом раду је примењен Холштајнов модел као



**Слика 8.** Зависност покретљивости од температуре за рубрен.

поједностављена апроксимација, која омогућава квалитативан увид у транспорт електрона, али не даје потпун квантитативни опис реалног система. Приликом рачунања коришћењем направљеног кода, узет је довољно велики број тачака, односно таласних вектора, већ од вредности 1000.



## Закључак

Носилац наелектрисања (електрон или шупљина) са јонима кристала генерише дисторзију решетке која производи поларизацију, заробљавајући тако носиоца наелектрисања Кулоновским интеракцијама. Овакав систем означава се још и као поларон, квазичестица електрона пресвученог облаком фонона. Од посебног интереса за локализовану електрон-фонон спрегу су органски материјали и њихова примена у електроници. Холштајнов модел даје најједноставнији опис система у коме локалне електрон-фонон интеракције долазе до изражаја. Независност параметра јачине спреге  $g$  од кристалног импулса електрона и фонона и вибрационе фреквенције, даје могућност једноставне аналитичке анализе оваквог система у режимима слабе и јаке електрон-фонон интеракције. У овом раду аналитички су изведени изрази за енергију једнодимензионог система у основном стању за Холштајнов модел у режимима слабе и јаке електрон-фонон интеракције. Добијена енергијска зависност  $\frac{\epsilon}{t}$  од константе спрезања  $\alpha$  је линеарна у опсегу слабе ( $\alpha < 2$ ) и јаке електрон-фонон спреге ( $\alpha > 2$ ). У режиму спреге средње јачине зависност енергије  $\frac{\epsilon}{t}$  од константе спрезања  $\alpha$  не прати једноставну и аналитички решиву функцију. Показано је да пертурбациона метода успешно описује ова два гранична случаја слабе и јаке спреге, док се за средње јаке интеракције очекују одступања која захтевају друге захтевније методе.

Проводност, односно њој пропорционална покретљивост електрона, у случајевима слабе локалне интеракције може се моделирати Болцмановом транспортном једначином. На овај начин моделован је систем у коме је доминантан механизам расејања електрона на фононима. На основу добијених резултата за покретљивост, потврђено је да она опада са порастом температуре.

Овакав једноставан модел описан у овом раду је послужио као основа за разумевања електрон-фонон интеракције и може представљати почетак даљег истраживање на ову тему. Рад се може прошити на проучавање других модела попут Пајерлсовог, који даје добру слику у системима многих органских кристала. Овде обрађен кохерентни механизам транспорта описује само одређене материјале, па би за потпунију слику о транспорту требало разматрати *hopping* (скачући) механизам код јаке спреге помоћу, на пример, Маркусове теорије. Такође, иако једнодимензионални модел даје увид у физику електрон-фонон спреге на сасвим задовољавајућ начин, дводимензионални системи би били реалнији модели, поготово код органских материјала.

## Референце

- [1] Chatterjee A. & Mukhopadhyay S. (2019). *Polarons and Bipolarons – An Introduction*. Taylor & Francis Group. ISBN:978-1-4822-4488-5
- [2] Macridin, A., & Sawatzky, G. (2003). Phonons, charge and spin in correlated systems. In the University of Groningen research portal. <https://research.rug.nl/en/publications/phonons-charge-and-spin-in-correlated-systems>
- [3] Franchini, C. et al. (2021). Polarons in materials. *Nature Reviews Materials*, 6(7), 560–586. <https://doi.org/10.1038/s41578-021-00289-w>
- [4] Yam, Y., Moeller, M. M., Sawatzky, G. A., & Berciu, M. (2020). Peierls versus Holstein models for describing electron-phonon coupling in perovskites. *Physical Review B*. *Physical Review B*, 102(23). <https://doi.org/10.1103/physrevb.102.235145>
- [5] Coropceanu V. et al. (2007). Charge Transport in Organic Semiconductors, *Chemical Reviews*, 107(4), 926-952. <https://doi.org/10.1021/cr050140x>
- [6] Natanzon, Y. et al. (2020). Evaluation of Polaron Transport in Solids from First-principles. *Israel Journal of Chemistry*, 60(8–9), 768–786. <https://doi.org/10.1002/ijch.201900101>
- [7] Недић Васиљевић, Б. (2022). *Одабрана појавља физичке хемије чврстој материји*. Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију. ISBN: 978-86-82139-87-4
- [8] Jacoboni C. (2010). *Theory of Electron Transport in Semiconductors – A Pathway from Elementary Physics to Nonequilibrium Green Functions*. Springer. e-ISBN:978-3-642-10586-9
- [9] Јеросимић, С. (2018). *Увод у квантну механику за физикохемичаре* (2. изд.). Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију. ISBN: 978-86-82139-73-7
- [10] Simon S. H. (2013). *The Oxford Solid State Basics*. Oxford University Press. ISBN:978-0-19-968076-4
- [11] Ragni, S. (2020). Diagrammatic Monte Carlo study of the Holstein polaron. (Master Thesis, Alma Mater Studiorum – University of Bologna). <https://amslaurea.unibo.it/id/eprint/22104/>