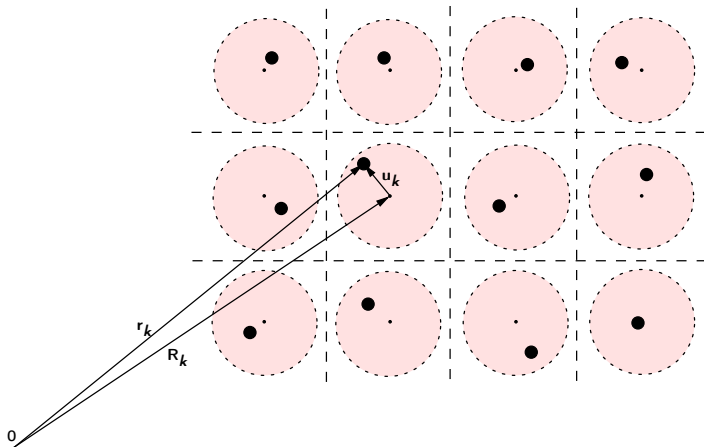


Võnkumised kolmemõõtmelistes kristallides

Indrek Mandre

11. märts, 2009

Võre struktuur



Baasivektorid

- 1 Igaiooni keskmistatud asukoht on Bravais'i võre sõlmes. Ioon ise siis võngub selle asukoha ümbruses.
- 2 Ioonid ei liigu antud võre sõlmest kuigi kaugemale võrreldes ionide vahelise kaugusega.

Olguiooni k keskmine asukoht määratud vektoriga \mathbf{R}_k läbi baasivektorite:

$$\mathbf{R}_k = R_k^x \mathbf{a}_1 + R_k^y \mathbf{a}_2 + R_k^z \mathbf{a}_3 \quad , \text{ kus } R_k^\mu \in \mathbb{Z}.$$

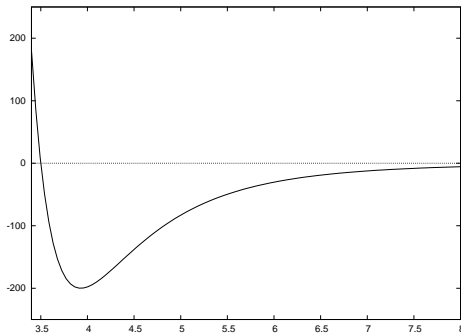
Olgu selleiooni asukoht konkreetsel ajahetkel aga kohal \mathbf{r}_k :

$$\mathbf{r}_k = \mathbf{R}_k + \mathbf{u}_k.$$

Võre potentsiaalne energia

Meid huvitab võres olevate aatomite potentsiaalne energia. Näiteks kahe aatomi vaheline energia läbi Lennard-Jonesi potentsiaali:

$$\phi(\mathbf{r}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right].$$



Funktsioon aatomite koordinaatidest

Olgu osakeste koordinaadid võres määratud läbi vektori \mathbf{r} :

$$\mathbf{r} = (r_1^x, r_1^y, r_1^z, r_2^x, r_2^y, r_2^z, \dots),$$

siis

$$U = U(\mathbf{r}) = U(r_1^x, r_1^y, r_1^z, r_2^x, r_2^y, r_2^z, \dots).$$

\mathbf{r} on siin kui

$$\begin{aligned}\mathbf{r} &= \mathbf{R} + \mathbf{u}; \\ U(\mathbf{r}) &= U(\mathbf{R} + \mathbf{u}).\end{aligned}$$

Taylori arendus

Funktsiooni f Taylori arendus konkreetse vektori \mathbf{r} naabruses on:

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = f(\mathbf{r}) + \mathbf{a} \cdot \nabla f(\mathbf{r}) + \frac{1}{2}(\mathbf{a} \cdot \nabla)^2 f(\mathbf{r}) + \frac{1}{3!}(\mathbf{a} \cdot \nabla)^3 f(\mathbf{r}) + \dots$$

Taylori arendus

Funktsiooni f Taylori arendus konkreetse vektori \mathbf{r} naabruses on:

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = f(\mathbf{r}) + \mathbf{a} \cdot \nabla f(\mathbf{r}) + \frac{1}{2}(\mathbf{a} \cdot \nabla)^2 f(\mathbf{r}) + \frac{1}{3!}(\mathbf{a} \cdot \nabla)^3 f(\mathbf{r}) + \dots$$

Rakendame seda U peal võttes $\mathbf{r} = \mathbf{R}$ ja $\mathbf{a} = \mathbf{u}$:

$$\begin{aligned} & U(\mathbf{R} + \mathbf{u}) \\ &= U(\mathbf{R}) + \mathbf{u} \cdot \nabla U(\mathbf{R}) + \frac{1}{2}(\mathbf{u} \cdot \nabla)^2 U(\mathbf{R}) \\ &= U_0 + \sum_i \sum_{\mu=x}^z u_i^\mu \left. \frac{\partial U}{\partial u_i^\mu} \right|_{\mathbf{r}=\mathbf{R}} + \frac{1}{2} \left(\sum_i \sum_{\mu=x}^z u_i^\mu \frac{\partial}{\partial u_i^\mu} \right)^2 U(\mathbf{R}) \\ &= U_0 + \sum_i \sum_{\mu=x}^z u_i^\mu \left. \frac{\partial U}{\partial u_i^\mu} \right|_{\mathbf{r}=\mathbf{R}} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \sum_{\mu=x}^z \sum_{\nu=x}^z u_i^\mu u_j^\nu \left. \frac{\partial^2 U}{\partial u_i^\mu \partial u_j^\nu} \right|_{\mathbf{r}=\mathbf{R}} \cdot \end{aligned}$$

Harmooniline lähendus

Arv U_0 on võre potentsiaalne energia tasakaaluolekus. Kasutades eeldust, et vektor \mathbf{R} on aatomite tasakaaluolek, peab esimene tuletis funktsioonist U kohal \mathbf{R} olema 0 - tasakaaluolekus ei saa osakesele mõjuda mingid jõud.

$$\left. \frac{\partial U}{\partial u_i^\mu} \right|_{\mathbf{r}=\mathbf{R}} = 0.$$

Lisaks tähistame arvu $D_{ij}^{\mu\nu}$

$$D_{ij}^{\mu\nu} = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial u_i^\mu \partial u_j^\nu} \right|_{\mathbf{r}=\mathbf{R}}.$$

Järgi jääb valem, mida nimetatakse potentsiaali **harmooniliseks lähenduseks**:

$$U = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{ij\mu\nu} u_i^\mu D_{ij}^{\mu\nu} u_j^\nu.$$

Harmooniline lähendus maatrikskujul

Tähistades $\mathbf{u}_k = (u_k^x, u_k^y, u_k^z)$ ning maatriksi

$$\mathbf{D}_{ij} = \begin{pmatrix} D_{ij}^{xx} & D_{ij}^{xy} & D_{ij}^{xz} \\ D_{ij}^{yx} & D_{ij}^{yy} & D_{ij}^{yz} \\ D_{ij}^{zx} & D_{ij}^{zy} & D_{ij}^{zz} \end{pmatrix}$$

saame potentsiaalse energia ümber kirjutada maatrikskujul

$$U = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{ij} \mathbf{u}_i \mathbf{D}_{ij} \mathbf{u}_j.$$

Valemi omadused I

- Võre omab igal pool sama struktuuri - kahe nihkes aatomi poolt lisatud potentsiaalne energia ei sõltu nende absoluutsest positsioonist, vaid nende suhtelisest positsioonist:

$$D_{ij}^{\mu\nu} = D_{\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j}^{\mu\nu};$$
$$\mathbf{D}_{ij} = \mathbf{D}_{\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j}.$$

Valemi omadused I

- Võre omab igal pool sama struktuuri - kahe nihkes aatomi poolt lisatud potentsiaalne energia ei sõltu nende absoluutsest positsioonist, vaid nende suhtelisest positsioonist:

$$D_{ij}^{\mu\nu} = D_{\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j}^{\mu\nu};$$

$$\mathbf{D}_{ij} = \mathbf{D}_{\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j}.$$

- Vahetades kordajate argumentide järjekorra, saame sama väärtusega kordaja:

$$D_{ij}^{\mu\nu} = D_{ji}^{\nu\mu}.$$

See on selge $D_{ij}^{\mu\nu}$ definitsioonist kahekordse osatuletisena:

$$D_{ij}^{\mu\nu} = \frac{\partial^2 U}{\partial u_i^\mu \partial u_j^\nu} \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{R}} = \frac{\partial^2 U}{\partial u_j^\nu \partial u_i^\mu} \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{R}} = D_{ji}^{\nu\mu}$$

Valemi omadused II

- Kehtib

$$D_{ij}^{\mu\nu} = D_{ji}^{\mu\nu} \quad \text{ehk} \quad \mathbf{D}_{ij} = \mathbf{D}_{ji}.$$

Valemi omadused II

- Kehtib

$$D_{ij}^{\mu\nu} = D_{ji}^{\mu\nu} \quad \text{ehk} \quad \mathbf{D}_{ij} = \mathbf{D}_{ji}.$$

- Kehtib

$$\sum_{ij} D_{ij}^{\mu\nu} = 0 \quad \text{ehk} \quad \sum_{ij} \mathbf{D}_{ij} = 0.$$

Juhul kui igale aatomile antakse fikseeritud nihe d^μ , see tähendab iga $\mathbf{u}_k \equiv (d^x, d^y, d^z)$, siis ei tohiks võre potentsiaalne energia muutuda - aatomite omavaheline suhteline kaugus pole ju muutunud. Ehk siis

$$\sum_{ij\mu\nu} u_i^\mu D_{ij}^{\mu\nu} u_j^\nu = \sum_{ij\mu\nu} d^\mu d^\nu D_{ij}^{\mu\nu} = \sum_{\mu\nu} d^\mu d^\nu \left(\sum_{ij} D_{ij}^{\mu\nu} \right) = 0.$$

Et see saaks kehtida, peab $\sum_{ij} D_{ij}^{\mu\nu} = 0$.

Valemi omadused III

- Lõpmatu suure võre korral kehtib iga funktsiooni f korral järgmine võrdus:

$$\sum_i f(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_k) = \sum_i f(\mathbf{R}_i).$$

Liikumisvõrrandi tuletus

$$\mathcal{H} = T + U = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2M} + U_0 + \frac{1}{2} \sum_{ij\mu\nu} u_i^\mu D_{ij}^{\mu\nu} u_j^\nu,$$

ja

$$\dot{p}_k^\mu = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial u_k^\mu}.$$

Siit saame Newtoni teise seaduse sest $p_k^\mu = Mv_k^\mu = M\dot{u}_k^\mu$:

$$M\ddot{u}_k^x = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial u_k^x} = -\sum_{i\nu} D_{ik}^{\nu x} u_i^\nu$$

$$M\ddot{u}_k^y = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial u_k^y} = -\sum_{i\nu} D_{ik}^{\nu y} u_i^\nu$$

$$M\ddot{u}_k^z = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial u_k^z} = -\sum_{i\nu} D_{ik}^{\nu z} u_i^\nu$$

Võrrand ja otsitav lahend

M on siin aatomi mass. Maatrikskujul oleks see

$$M\ddot{\mathbf{u}}_k = - \sum_i \mathbf{D}_{ik} \mathbf{u}_i.$$

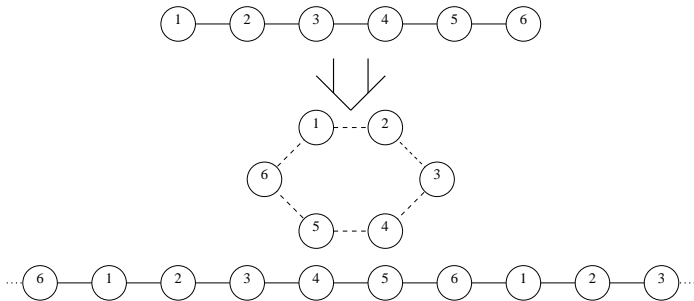
Võrrandid moodustavad süsteemi - kui meil on N aatomit, saame $3N$ võrrandit. Me otsime lahendit kujul

$$\mathbf{u}_k = \epsilon e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_k - \omega t)}.$$

Siin ϵ on **polarisatsioonivektor** ja näitab sihti, milles aatom võngub. \mathbf{k} on lainevektor, mis kirjeldab laine levimise suunda.

Perioodilised rajatingimused

Jaotades aatomid risttahukasse (või struktuuri, mille saame $N_1 \times N_2 \times N_3$ primitiivse raku kordamisel), siis Bravais'i võre aatomite arv oleks $N = N_1 N_2 N_3$. Äärtes olevad aatomid samas komplitseerivad meie arvutusi. Et sellest üle saada, rakendame Born-von Karmani perioodilist rajatingimust:



Rajatingimusest tulenev piirang

Matemaatiliselt saab perioodi kordumist väljendada järgnevalt. Olgu $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ nihe seotud aatomiga asukohal \mathbf{R} . Siis peab kehtima

$$\mathbf{u}(\mathbf{R} + N_i \mathbf{a}_i) = \mathbf{u}(\mathbf{R}),$$

kus \mathbf{a}_i on baasivektor ja N_i on vastavas suunas liikudes unikaalsete võre rakkude arv. Ehk siis nihe kordub perioodiliselt liikudes läbi struktuuri - kohatud aatom võngub täpselt sama moodi iga N_i aatomi tagant.

Lainevektor

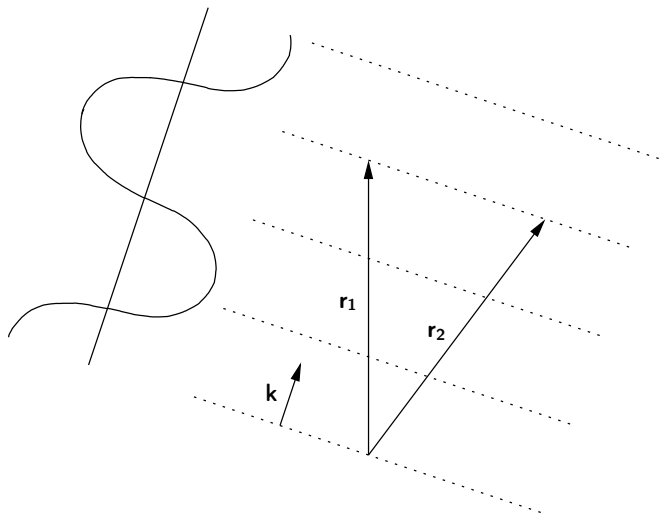
Lainevektor \mathbf{k} kirjeldab tasalaine liikumist ruumis. Tema suund näitab laine liikumise suunda ja vektori pikkus on lainearv, ehk siis

$$|\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda},$$

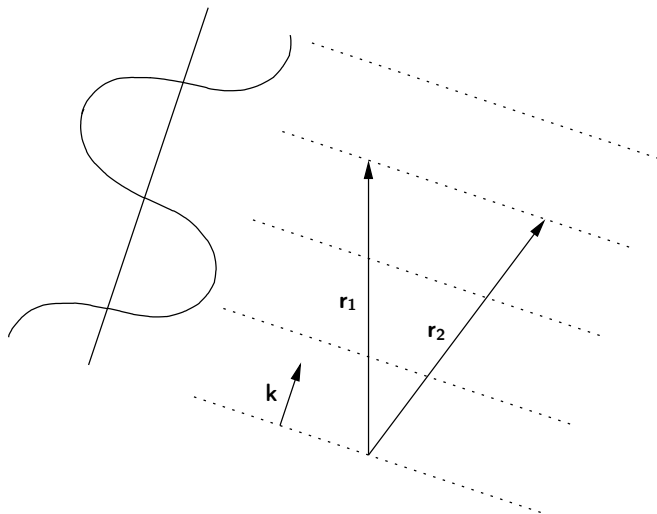
kus λ on lainepikkus. Lainevektorit kasutatakse ruumi igas punktis \mathbf{r} laine kirjeldamiseks järgnevalt:

$$\psi(t, \mathbf{r}) = A \cos(\varphi + \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \omega t).$$

Laine levimine ruumis



Laine levimine ruumis



$$\psi(t, \mathbf{r}_1) = \psi(t, \mathbf{r}_2).$$

Perioodilised rajatingimused

Perioodilised rajatingimused seavad piirangud võimalikele lainevektoritele. Kuna $\mathbf{u}(\mathbf{R} + N_i \mathbf{a}_i) = \mathbf{u}(\mathbf{R})$, siis peab ka

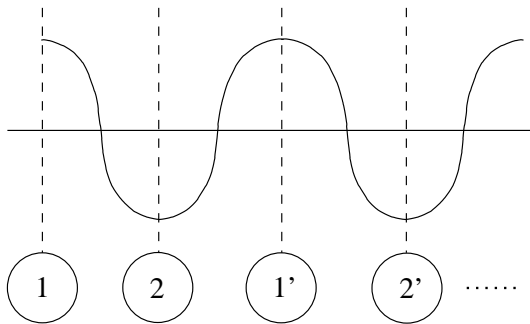
$$e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} = e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} + N_i \mathbf{a}_i)}.$$

Miks see nii olema peab, võib veenduda ka jooniselt: punktis 1 ja 1' peab laine faas sama olema. Seda tingimust rahuldavad ainult lainevektorid kujul

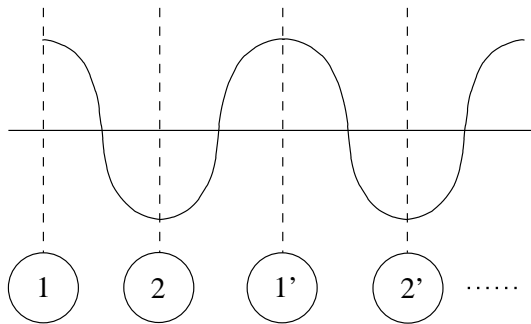
$$\mathbf{k} = \frac{n_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{n_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{n_3}{N_3} \mathbf{b}_3 \quad (n_i \in \mathbb{Z}),$$

kus \mathbf{b}_i on pöördvõre baasivektorid, mis rahuldavad tingimust $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$.

Perioodilised rajatingimused II



Perioodilised rajatingimused II



Lisaks annab antud piiranguga lainevektor unikaalseid lahendeid ainult mingi ühe kindla pöördvõre raku sees, sest kui $\mathbf{k}' = \mathbf{K} + \mathbf{k}$, kus $\mathbf{K} = l_1\mathbf{b}_1 + l_2\mathbf{b}_2 + l_3\mathbf{b}_3$ (nihe ühest pöördvõre rakust mingisse teise) ja $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$, siis $e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$.

Liikumisvõrrandi tuletus

Asendame $\mathbf{u}_k = \epsilon e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_k - \omega t)}$ võrrandisse $M\ddot{\mathbf{u}}_k = -\sum_j \mathbf{D}_{jk} \mathbf{u}_j$:

Liikumisvõrrandi tuletus

Asendame $\mathbf{u}_k = \epsilon e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_k - \omega t)}$ võrrandisse $M\ddot{\mathbf{u}}_k = -\sum_j \mathbf{D}_{jk} \mathbf{u}_j$:

$$M\epsilon(-i\omega)^2 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_k - \omega t)} = -\sum_j \mathbf{D}_{jk} \epsilon e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j - \omega t)}$$

$$M\omega^2 \epsilon e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_k} = \sum_j \mathbf{D}_{jk} \epsilon e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j}$$

$$M\omega^2 \epsilon = \left(\sum_j \mathbf{D}_{\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k)} \right) \epsilon$$

$$M\omega^2 \epsilon = \left(\sum_j \mathbf{D}_{\mathbf{R}_j} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} \right) \epsilon$$

$$M\omega^2 \epsilon = \mathbf{D}(\mathbf{k}) \epsilon.$$

Dünaamiline maatriks

Maatriksit

$$\mathbf{D}(\mathbf{k}) = \sum_j \mathbf{D}_{\mathbf{R}_j} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j}$$

nimetatakse **dünaamiliseks maatriksiks**. Kuna $\mathbf{D}_{\mathbf{R}_k} = \mathbf{D}_{-\mathbf{R}_k}$, siis

$$\mathbf{D}(\mathbf{k}) = \sum_j \mathbf{D}_{\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_j} e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_j)} = \sum_j \mathbf{D}_{\mathbf{R}_j} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j}.$$

Edasi saame suuruse $\mathbf{D}(\mathbf{k})$ kirjutada järgmiselt:

$$\begin{aligned} \mathbf{D}(\mathbf{k}) &= \frac{1}{2} \sum_j \mathbf{D}_{\mathbf{R}_k} \left[e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} - 2 \right] \\ &= \sum_j \mathbf{D}_{\mathbf{R}_j} [\cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j) - 1] = -2 \sum_j \mathbf{D}_{\mathbf{R}_j} \sin^2 \left(\frac{1}{2} \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j \right). \end{aligned}$$

On selge, et $\mathbf{D}(\mathbf{k})$ on paarisfunktsioon, ehk $\mathbf{D}(\mathbf{k}) = \mathbf{D}(-\mathbf{k})$, ja seega $\omega_s(\mathbf{k}) = \omega_s(-\mathbf{k})$.

Võrrandi lahend

Valem

$$M\omega^2\epsilon = \mathbf{D}(\mathbf{k})\epsilon$$

on lihtne omaväärtusülesanne. Võttes

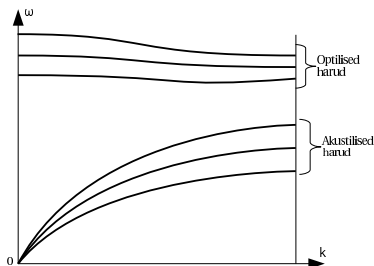
$$\det(\mathbf{D}(\mathbf{k}) - \lambda(\mathbf{k})I) = 0,$$

saame kolm omaväärtust $\lambda_s(\mathbf{k})$ ja neile vastavad kolm omavektorit ϵ_s , mis on polarisatsioonivektorid. Matriks $\mathbf{D}(\mathbf{k})$ on reaalarvuline ja sümmeetriline, järelikult on tema omaväärtused reaalarvulised. Aatomite võnkesagedus on seega

$$\omega_s(\mathbf{k}) = \sqrt{\frac{\lambda_s(\mathbf{k})}{M}} \quad (s = 1, 2, 3).$$

Dispersioonikõverad

Ühe aatomiga primitiivse raku korral tekib iga \mathbf{k} korral kolm nn. akustilist dispersioonikõverat. Kui aatomeid primitiivses rakis kaks, tekib tavaliselt lisaks kolm nn. optilist dispersioonikõverat. Akustilised sagedused käituvad väikeste $|\mathbf{k}|$ -de juures lineaarselt.



Sageduste tihedusspekter

- Lainevektor \mathbf{k} annab unikaalseid sagedusi $\omega_s = \omega_s(\mathbf{k})$ ainult ühe primitiivse raku ulatuses.

Sageduste tihedusspekter

- Lainevektor \mathbf{k} annab unikaalseid sagedusi $\omega_s = \omega_s(\mathbf{k})$ ainult ühe primitiivse raku ulatuses.
- Vaadates läbi kõik unikaalseid lahendeid pakkuvad \mathbf{k} -d huvitab meid, kui suur on mingi kindla sageduse osakaal, või täpsemalt palju \mathbf{k} -sid ruumiühikus vastab sagedusvahemikule $\omega + d\omega$.

Sageduste tihedusspekter

- Lainevektor \mathbf{k} annab unikaalseid sagedusi $\omega_s = \omega_s(\mathbf{k})$ ainult ühe primitiivse raku ulatuses.
- Vaadates läbi kõik unikaalseid lahendeid pakkuvad \mathbf{k} -d huvitab meid, kui suur on mingi kindla sageduse osakaal, või täpsemalt palju \mathbf{k} -sid ruumiühikus vastab sagedusvahemikule $\omega + d\omega$.
- Tähistame selle kui funktsiooni $g(\omega)$, mis on summa integraalidest üle pöördvõre primitiivse raku:

$$g(\omega) = \sum_s \int \frac{\delta(\omega - \omega_s(\mathbf{k})) d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}.$$

Erisoojusmahtuvus

- Temperatuur on aatomite liikumine/võnkumine. Antud juhul meie kristallis levivad lained/phononid moodustavad osa temperatuurist või siis aine soojusmahtuvusest. Sageduste tihedusspektrit kasutatakse erisoojusmahtuvuse arvutamiseks:

$$C_{lattice} = k_B \int g(\omega) \frac{\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1\right)^2} d\omega.$$

Sageduste tihedusspekter, näide

