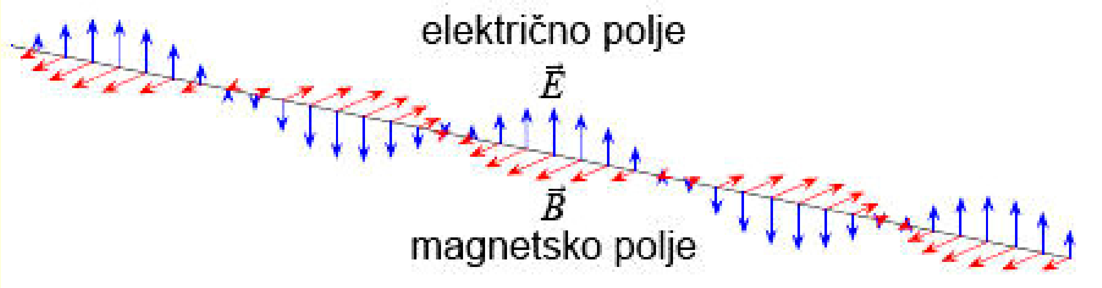
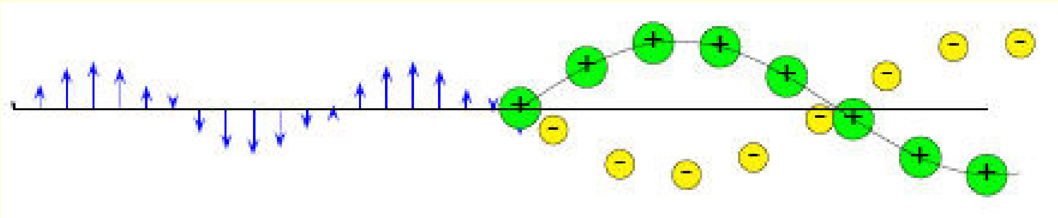
## 3.4. Ionski kristali u elektromagnetskom polju

Linearni ionski kristal s dva atoma [$M_1(+q)$, ; $M_2(-q)$]

Pretpostavka: Kristal zračimo linearno polariziranim EMV; električno polje ima smjer titranja iona




Pozitivni ioni će se pomicati u jednom smjeru, a negativni suprotno; deformacija slična kao kod optičkih fonona ($\omega_{op} \approx 3x10^{13}$ Hz)



$k_{EM} = \omega_{EM}/c$ , za $\omega_{EM} \approx \omega_{op} \Rightarrow$

$3x10^{13}$Hz/$3x10^{10}$cms$^{-1}$ = $10^3$ cm$^{-1}$

$\Rightarrow \lambda_{EM} = 2\pi/k_{EM} \approx 6x10^{-3}$ cm >> $a$

Uslijed toga $k_{EM} \approx 0$ ili $\lambda_{EM} \rightarrow \infty$

Isto vrijedi i za optičko titranje koje taj EMV izaziva: $k_{optičko} \approx 0$

$\Rightarrow$pri uvjetima rezonancije možemo primijeniti dugovalnu aproksimaciju $ka << 1$

Električno polje $F = F_o e^{i(kx\text{-}\omega t)}$ ; zbog $\Rightarrow \lambda_{EM} >> a \rightarrow$ $e^{ikx} \approx konst$

$\Rightarrow$ $F = F_o' e^{ikx}$ $F_o{}'$ je nova amplituda titranja električnog polja
Jednadžbe gibanja znamo od prije osim što imamo i djelovanje EM polja, ali magnetsku silu zanemarujemo uslijed male brzine iona.

$$M_1 \ddot{u}_{2l} = -\beta\left(2u_{2l} - u_{2l+1} - u_{2l-1}\right) + q F$$
$$M_2 \ddot{u}_{2l+1} = -\beta\left(2u_{2l+1} - u_{2l+2} - u_{2l}\right) - q F$$

Pretpostavimo rješenja

$$u_{2l} = Ae^{-i\omega x} \qquad u_{2l+1} = Be^{-i\omega x}$$

Uvrstimo u gornje jednadžbe, da bismo dobili vezu između amplituda titranja pozitivnog i negativnog iona, $A$ i $B$, i jačine EM vala $F_o$

$$(M_1\omega^2 - 2\beta)\cdot A + 2\beta\cdot B = -q F_0'$$
$$2\beta\cdot B + (M_2\omega^2 - 2\beta)\cdot A = +q F_0'$$

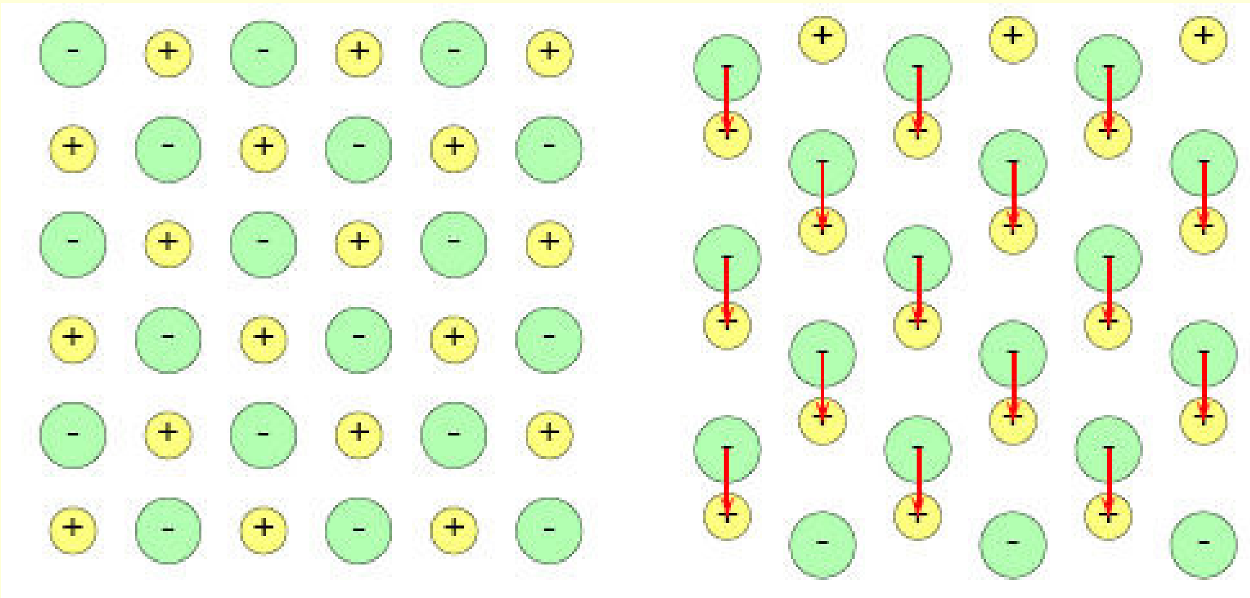
iz druge jednadžbe izvaditi $A$ i uvrstiti u prvu,
te koristiti vezu $\omega_+(0) = \sqrt{2\beta\dfrac{M_1 + M_2}{M_1 M_2}}$

Dobivamo

$$A = +\frac{q F_0}{M_1[\omega_+^2(k=0) - \omega^2]}$$

$$B = -\frac{q F_0}{M_2[\omega_+^2(k=0) - \omega^2]}$$

$\Rightarrow \omega_+(0)$ naziva se frekvencija dugovalnog optičkog titranja rešetke.
Uočiti da amplitude *A* i *B* imaju različite predznake. Znači da se ioni različitih predznaka miču suprotno jedan drugome $\Rightarrow$ svake jedinična ćelija postaje mali dipol.



Iznos dipolnog momenta $d=q\,(u_{2l}-u_{2l+1})= q\,(A-B)\,e^{-i\omega t}$ ; uvrstiti dobivene vrijednosti za $A$ i $B$ i uvesti ''reduciranu masu''

preko relacije $m_r = \dfrac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$

Dobiva se

Za dipolni moment jedinične ćelije $d= \dfrac{q^2 F}{m_r[\omega_+^2(0) - \omega^2]}$

Ako je $G$ koncentracija ćelija u kristalu, onda množenjem $d$ sa $G$ daje dielektričnu polarizaciju ionskog sustava $P_i$ ( gustoća dipolnih momenata)= $Gd$.

Dielektrični pomak (prema definiciji ) jednak je $D = \varepsilon_o F + P_i = \varepsilon F = \varepsilon_o\, \varepsilon_r F$
$\varepsilon_o$ je permitivnost vakuuma ; $\varepsilon_r$ je relativna permitivnost vakuuma ; a $\varepsilon$ dielektrična konstanta . Uvrštavanjem dobivamo

$$D=\left\{1+\frac{Gq^2}{\varepsilon_o m_r\left[\omega_+^2(0)-\omega^2\right]}\right\}\varepsilon_o F$$

i uspoređenjem sa $D = \varepsilon_o\, \varepsilon_r F \Rightarrow$

$$\varepsilon_r = 1+\frac{\Omega_p^2}{\omega_+^2(0)-\omega^2}$$

gdje je $\Omega_p^2 = \dfrac{q^2 G}{\varepsilon_o m_r}$ frekvencija ionske plazme.

Ako uvrstimo tipične vrijednosti $G \approx 5\text{x}10^{28}$ m$^{-3}$; $m_r \approx 10^{25}$ kg; $q \approx 1{,}6\ 10^{-19}$ C dobiva se $\Omega_p \approx 4\text{x}10^{13}$ Hz što je istog reda veličine kao i $\omega_+ \approx 3\text{x}10^{13}$ Hz (infracrveni dio spektra).

Zaključak: dielektrični pomak $D$ je ustvari vanjsko električno polje (u našem slučaju uzrokovano EM valom). NE sadrži doprinose električnom polju koji dolaze od naboja u materijalu.

Električna polarizacija $P$ je gustoća dipolnih momenata induciranih vanjskim poljem.

Električno polje (dodatno) induciranih dipolnih momenata pribraja se vanjskom električnom polju te je pravo polje zbroj vanjskog polja i pola dipolnih momenata.

$$\vec{E} = \frac{1}{\varepsilon_0}\vec{D} + \frac{-1}{\varepsilon_0}\vec{P}$$

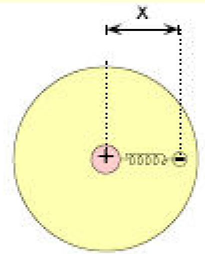
Dipolni momenti umanjuju vanjsko električno polje, odnosno zasjenjuju ga, te je pravo električno polje manje nego što bi bilo kada ne bi bilo dielektričnog medija.

## 3.5. Ovisnost indeksa loma o frekvenciji

U neutralnom atomu centar jezgre (pozitivni naboj) i centar elektronske gustoće se poklapaju.

Vanjsko električno poje, osim na gibanje iona, utječe i na gibanje elektrona oko jezgre; izaziva polarizaciju samih atoma, centri jezgre (pozitivnog naboja) i centar elektronske gustoće više se ne poklapaju ⇒svaki atom postaje mali dipol.

U jednostavnom modelu atome zamišljamo kao harmoničke oscilatore u kojima su negativni elektroni ‘’oprugom’’ vezani za pozitivne (nepomične) jezgre.




Za frekvenciju titranja atomskog HO uzimamo frekvenciju kruženja oko jezgre. $\omega_o = v/r \approx 10^6\ ms^{-1}/10^{-10}\ m \approx 10^{16}$ Hz

→ ultraljubičasti dio spektra.

Smjer oscilacijsko električnog polja $F = F_o A e^{-i\omega t}$ neka je u smjeru x i promatramo projekciju staze elektrona na smjer x (magnetsku silu zanemarimo).

Jednadžba gibanja: $m\ddot{x} = -\omega_o^2 mx - eF_o e^{-i\omega t}$

atomski HO oscilator EM val (smetnja)

Pretpostavimo rješenje $x = Ae^{-i\omega t}$ i uvrstimo u jednadžbu gibanja ⇒

$\Rightarrow \quad A = -\dfrac{eF_o}{m(\omega_o^2 - \omega^2)}$ ; inducirani elekt. dipolni moment jednog atoma je

$d_e = qx = -ex = -eAe^{-i\omega t} \Rightarrow \quad d_e = \dfrac{e^2 F}{m(\omega_o^2 - \omega^2)}$

Polarizacija $P$ elektronskog sustava $\quad P_e = N_e d_e = \dfrac{N_e e^2 F}{m(\omega_o^2 - \omega^2)}$

Množimo brojnik i nazivnik s $\varepsilon_o$ i uvedimo oznaku $\omega_p^2 = \dfrac{N_e e^2}{\varepsilon_o m}$ $\rightarrow$frekvencija elektronske plazme; uslijed $m_e << m_{iona} \Rightarrow \omega_p >> \Omega_p$

$N_{el} \approx 5 \times 10^{28}$ m$^{-3}$; $m \approx 10^{-30}$ kg ; $e \approx 1{,}6 \times 10^{-19}$ C $\Rightarrow \omega_p \approx 10^{16}$ Hz (reda veličine kao $\omega_o$)

Dakle $\quad P_e = \omega_p^2 \dfrac{F\varepsilon_o}{(\omega_o^2 - \omega^2)}$ Ukupni električni pomak: $D = \varepsilon_o F + P_i + P_e \Rightarrow$

$\Rightarrow \quad D = \varepsilon_o F\left(1 + \dfrac{\Omega_p^2}{\omega_+^2(0) - \omega^2} + \dfrac{\omega_p^2}{\omega_o^2 - \omega^2}\right)$ te uslijed $D = \varepsilon_o \varepsilon_r F \Rightarrow$

$\Rightarrow$ imamo za ukupnu permitivnost $\quad \varepsilon_r(\omega) = 1 + \dfrac{\Omega_p^2}{\omega_+^2(0) - \omega^2} + \dfrac{\omega_p^2}{\omega_o^2 - \omega^2}$

U nekim sustavima mogu postojati i permanentni električni dipolni momenti ($H_2O$, HCL, $H_2S$, HBr, $NH_3$, ….).

U odsustvu statičkog vanjskog električnog polja ( $\vec{E}=0$ ) njihovi dipolni momenti su nasumično orijentitrani ⇒gustoća dipolnih momenta = 0 ⇒ $\vec{P}_{permdip}=0$

Za $\vec{E}\neq 0$ dipolne molekule nastojat će se orijentirati paralelno s električnim poljem; pojavljuje se polarizacija permanentnih dipola ⇒ $\vec{P}_{permdip}\neq 0$

Pa će ukupni električni pomak biti $D = \varepsilon_o F + P_i + P_e + P_{permdip}$

Odnosno ukupna relativna permitivnost je $\varepsilon_r\,(E=0)= 1+ \varepsilon_{ion} + \varepsilon_{el} + \varepsilon_{permdip}$

Ako povećavamo frekvenciju vanjskog polja, dipoli nastoje slijediti ritam (okreću se za 180°). Permanentni dipoli najteže slijede promjene polja i kod frekvencija $10^{10}$ do $10^{11}$ Hz postaju neefektivni i $\varepsilon_r = 1+ \varepsilon_{ion} + \varepsilon_{el}$

Povećavajući frekvenciju do $3x10^{13}$ Hz (frekvencija ionske plazme) postaje i ionski doprinos zanemariv i $\varepsilon_r = 1+ \varepsilon_{el}$ tako da se za frekvencije $\omega > \Omega_{ion}$

izraz za permitivnost reducira na $\varepsilon_r(\omega)=1+\dfrac{\omega_p^2}{\omega_o^2-\omega^2}$

Taj kriterij je ispunjen za vidljivu svjetlost ($\omega_c$=$2x10^{15}$ Hz, $\omega_{lj}$=$4x10^{15}$ Hz)


Prema Maxwellu, relativna permitivnost u nemagnetskim materijalima jednaka je kvadratu indeksa loma

$$\varepsilon(\omega) = n^2(\omega)$$

Kako je $\varepsilon(0) \triangleright \varepsilon(\omega)$ slijedi $\varepsilon(0) \geq n^2(\omega)$

Za vidljivu svjetlost smo našli $\varepsilon_r(\omega) = 1 + \dfrac{\omega_p^2}{\omega_o^2 - \omega^2}$

Znači $n(\omega) = \sqrt{1 + \dfrac{\omega_p^2}{\omega_o^2 - \omega^2}}$

Kako je $\omega_o \approx 10^{16}$ Hz, $\omega_c = 2\times10^{15}$ Hz, $\omega_{lj} = 4\times10^{15}$ Hz, slijedi da je $n(\omega_{ljub}) > n(\omega_{crv})$

Odnosno ljubičasta svjetlost se lomi više od crvene.

# 3.6. Fononi

Za razliku od klasičnog HO, gdje je energija ~kvadratu amplitude i može poprimiti kontinuirane vrijednosti, kvantni HO, kojeg pridružujemo gibanju primjerice elektrona oko jezgre (ograničen dio prostora), može imati samo točno zadane vrijednosti energije-**energija je kvantizirana**.

U slučaju HO jednaka je

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

Prema Boltzmanovoj raspodjeli srednja energija HO iznosi

$$\overline{E}_{HO}(T) = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} E_n e^{-\beta E_n}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n}} = \frac{\hbar\omega}{2} + \overline{N}(\omega)\hbar\omega$$

a $\overline{N}(\omega) = \dfrac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$ je Plankova funkcija

$$\beta = \frac{1}{KT}$$

Umjesto da govorimo o prosječnoj vrijednosti kvantnog broja $\overline{N}(\omega)$ gornji izraz možemo interpretirati kao energija njih $\overline{N}(\omega)$ jednakih čestica od kojih svaka ima energiju $\hbar\omega$ . Te čestice zovemo **fononi**. Impuls im je $\hbar\vec{k}$ i raspodjela po energijama $\hbar\omega$ određena je Plankovom funkcijom $\overline{N}(\omega)$

Optičkom titranju pridruženi su optički $N_o$, a akustičkom titranju akustički fononi $N_a$. Ukupan broj $N_o + N_a = N_f$ . Zanima nas $N_o(T) + N_a(T) = N_f(T)$

## Optički fononi

Primijenimo, radi jednostavnosti, Einsteinovu aproksimaciju ($\omega$=konst.=$\omega_0$)

$$N_o \propto \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_o}{KT}} - 1}$$

a) visoke temperature $e^{\frac{\hbar\omega_o}{KT}} \approx 1 + \frac{\hbar\omega_o}{KT}$ $\Rightarrow N_o \sim T$

b) niske temperature $KT << h\omega$ $\Rightarrow$ $N_o \propto e^{-\frac{\hbar\omega_o}{KT}}$

Granicu između područja a) i b) definiramo preko temperature $T_o$ pri kojoj je termička energija jednaka energiji optičkog fonona $KT_o = \hbar\omega_o$

Primjerice frekvenciji $\omega_0$ =3.10$^{13}$ Hz pridružena je temperatura $T_o \approx$ 230 K.

# Akustički fononi

Moramo sumirati Planckovu funkciju preko svih reduciranih valnih vektora i tri moguće polarizacije vala (I**ZRAČUNATI**!!**Zadatak 7**)

$$N_a = \sum_{\vec{k}\sigma} \overline{N}(\omega) = 3\sum_{\vec{k}} \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{KT}} - 1}$$

$$G = \sum_{\vec{k}} 1 = \int d^3k$$

Transformirajmo sumu na integral; faktor proporcionalnosti izbjegavamo pomoću omjera $N_a/G$. Znamo da je suma preko svih reduciranih valnih vektora jednaka broju kristalnih ćelija

$$\Rightarrow \quad \frac{N_a}{G} = \frac{3\sum_{\vec{k}} \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{KT}} - 1}}{\sum_{\vec{k}} 1} = 3\frac{\int \frac{d^3k}{e^{\frac{\hbar\omega}{KT}} - 1}}{\int d^3k}$$

Za akustičko titranje u Debyevoj aproksimaciji vrijedi $\omega = v_o k \Rightarrow$

$$\frac{N_a}{G} = 3\frac{\int \frac{d^3\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{KT}} - 1}}{\int d^3\omega}$$

integriramo u polarnom koordinatnom sustavu

od 0 do $\omega_m \Rightarrow \quad \int d^3\omega = \int 4\pi\omega^2 d\omega = \frac{4\pi}{3}\omega_m^3$

dakle$\Rightarrow$

$$N_a = \frac{9G}{\omega_m^3} \int_0^{\omega_m} \frac{\omega^2 \mathrm{d}\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{KT}} - 1}$$

Definiramo novu varijablu $x = \frac{\hbar\omega}{KT}$ kao i Debyevu temperaturu: maksimalna fononska energija jednaka je toplinskoj $\hbar\omega_m = K\theta$

Dobivamo (**Rezultat zadatka 7**)

$$N_a = 9G\left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{x^2 dx}{e^x - 1}$$

a) Temperature više od Debyeve $T >> \theta \Rightarrow x << 1 \Rightarrow e^x = 1 + x$

$$\Rightarrow \quad N_a = 9G\left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta}{T}} x dx = \frac{9G}{2\theta} T$$

Broj akustičkoh fonona proporcionalan je s temperaturom

b) Niske temperature: $\frac{\theta}{T} \to \infty$ i integral $\int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} \to 2{,}4041..$

$\Rightarrow \quad N_a \propto T^3$ To je polaganiji pad nago za optičke fonone koji približavanjem prema nuli iščezavaju eksponencijalno; dakle **pri niskim temperaturama akustički fononi će dominirat nad optičkim fononima.**