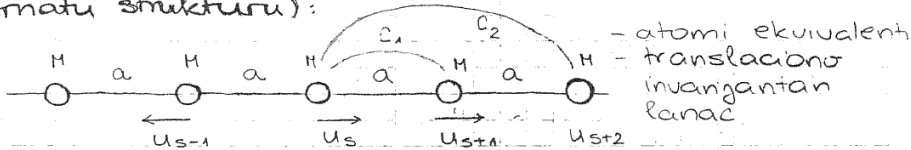


III) Fononi

Kontinuirana granica \rightarrow dvije transverzalne i jedna longitudinalna grana. Sada izlazimo iz kontinuirane granice PP da se kohezivna energija E_c kristalne rešetke može predstaviti kao suma po parovima iona (što nije samo po sebi evidentno npr. u slučaju metalne veze \rightarrow e⁻ rasprostranjeni...)

J dalje se zadržavamo na harmoničkoj aproksimaciji (kvadratni član u razvoju za energiju) i pretpostavljamo da su sile kratkog dosega (među parovima \Rightarrow aprox. 1. susjeda je ok)

Promatramo 1D lanac ekvivalentnih atoma (koji ima zmatu strukturu):



u_s - apsolutni pomak \rightarrow jednodžbe gibanja

$$M \frac{d^2 u_s}{dt^2} = \sum_p C_p (u_{s+p} - u_s) \quad \forall s$$

atomi ekvivalentni \rightarrow sve jednako gdje je ishodište
 pojedinih atoma ovisi o gibanjima drugih (svih ostalih)
 u linearnoj aproksimaciji (vezani skup jednodžbi) velik broj jednodžbi: 10^{23}

\hookrightarrow ω ne uvijek za krajeve (zonemaruju se efekti krajeva, priča egzaktno uvijek za lanac zatvoren sam u sebe)

$$F_s = \sum_p C_p (u_{s+p} - u_s) \quad \text{sila} \sim \text{pomacima (kao Hookeov zakon)}$$

\hookrightarrow generalizirani Hookeov zakon

\hookrightarrow sile među parovima (u metalima nije primjenjiv model sile među parovima)

\Rightarrow Energija (u harmoničkoj aproksimaciji):

$$E_s = \frac{1}{2} \sum_p C_p (u_{s+p} - u_s)^2$$

(da se javljaju apsolutni pomaci umjesto relativnih to bi značilo da se energija mijenja translaciono)

nije najgeneralnije jer gledamo samo sile po parovima (između parova)

lanac transl. inv. \Rightarrow tenzor (C_p) ovisi samo o rel. koar. (čeli su iste \Rightarrow moraju uvijek iste jedn. gibanja kad zamympo. stoji)

ova pot. en. da kvadratnoj elona.

Idealizirani pristup:

Uz pretpostovku translacione invarijantnosti ovaj model se može lako riješiti. To nam vrijedi u slučajevima:

1°) ∞ lanac (želimo izbjeći ∞)

2°) lanac zatvoren u sebe (želimo izbjeći krajeve tj. r.u.) za veliku kružnicu rotacija je isto što i translacija

(Sve ostalo su aproksimacije \rightarrow zonemaruju efekata površine (rubni uvjeti))

Znamo da su rješenja translaciono invarijantnog problema ravni valovi.

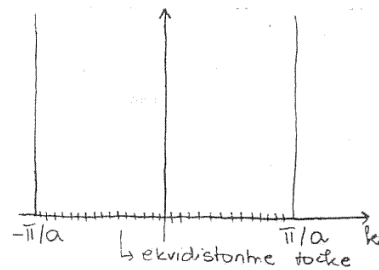
$$(*) \quad u_s = u_k e^{i(ksa - \omega t)} \quad s \in \mathbb{Z}$$

\hookrightarrow ovim uvodimo normalne koordinate u_k . Normalne koordinate diagonaliziraju jednodžbe gibanja \rightarrow dobijemo razvezane HO

Uvrstimo (*) u jednodžbe gibanja:

$$-M \omega^2 u_k = \sum_p C_p (e^{ikpa} - 1) u_k \quad \left. \begin{array}{l} \text{ovo nam} \\ \text{odmah daje} \\ \text{dispersiju,} \\ \omega^2(k) \end{array} \right\}$$

Valni vektor k je kvazidiskretan:



"r.u."
 \hookrightarrow zahtjeva periodičnosti rješenja (zahtjev da dobijemo isti pomak kad obiđemo kružnicu jedan put \Rightarrow to nam ograničava sustav na 1. Brillouinovu zonu):

$$u_{s+Na} = u_s \Rightarrow e^{ikNa} = 1$$

$$\Rightarrow kNa = 2m\pi \Rightarrow k = \frac{2m\pi}{Na}$$

$$|m| \leq \frac{N}{2}$$

N različitih vrijednosti $k \Rightarrow N$ različitih normalnih koordinata

(broj normalnih koordinata jednak je broju direktnih koordinata)

(analogna $\sum_s \psi_s$ elektronska valna funkcija) \hookrightarrow igraju istu ulogu

$C_p = C_{-p}$ (C_p je parna funkcija od p ; očigledno jer je sve jedno za silu da li je susjed lijevo ili desno)

$$-M\omega^2 = \sum_p C_p (e^{ikpa} - 1) = \sum_{p < 0} C_p (e^{ikpa} - 1) + \sum_{p > 0} C_p (e^{ikpa} - 1)$$

$$= \sum_{p > 0} [C_{-p} (e^{-ikpa} - 1) + C_p (e^{ikpa} - 1)] = [C_p - C_{-p}]$$

$$= \sum_{p > 0} C_p [e^{-ikpa} + e^{ikpa} - 2] \Rightarrow M\omega^2 = 2 \sum_p C_p [1 - \cos kpa]$$

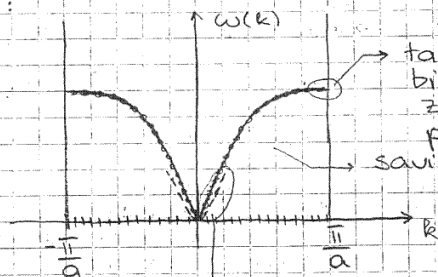
$$\Rightarrow \omega^2 = \frac{2}{M} \sum_{p > 0} C_p (1 - \cos kpa) \quad (*)$$

Aproximacija 1. susjeda: $p=1$ (\exists interakcija samo između prvih susjeda)

$$\Rightarrow \omega^2 = \frac{2}{M} C_1 (1 - \cos ka) = \frac{4C_1}{M} \sin^2 \frac{ka}{2}$$

$$\Rightarrow \omega = \sqrt{\frac{4C_1}{M}} \left| \sin \frac{ka}{2} \right|$$

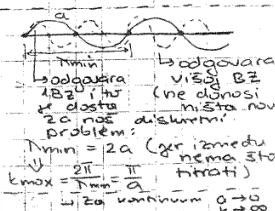
IBZ:



tangenta na rubu BZ mora biti 0 da bi se u idućoj zoni $\omega(k)$ mogla periodički ponavljati.

savijanje

elastično područje (linearno)

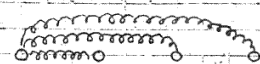


(*) nije sasvim generalno jer je 1. koeficijent suma po C_p (nije Fourierov razvoj ω^2)

(Nije najgeneralniji Fourierov transformat jer zbog parnosti C_p imamo samo razvoj po kosinusima - nije općeniti F. razvoj jer je konstantni član suma svih ostalih članova - kod općeg F. r. nema veze između konstantnog i ostalih članova)

Red nije sasvim generalan - koeficijenti u F. razvoju nisu sasvim generalni \Rightarrow naša teorija nije sasvim generalna (jer smo uzeli samo int. parova) - ta činjenica (pp da se sila može rastvoriti u Σ po parovima) reflektirala se u neregularnosti (reda)

(*) se vidi da je ω periodična, parna f-ija od k .



U takvom modelu opruga transverzalno gibanje se u prvom redu uopće ne vidi!

↳ u takvom gibanju transverzalno gibanje nema isti efekt kao longitudinalno (u 1. redu u modelu opruga opruga se uopće neće deformirati p.r. transv. gibanju \Rightarrow nema harmoničke sile)

1D model u dugovalnoj granici

Za male valne vektore:

$$ka \ll \pi$$

$$\cos kpa \approx 1 - \frac{k^2 a^2 p^2}{2}$$

$$\Rightarrow \omega^2 = \frac{1}{M} \left(\sum_p C_p p^2 \right) k^2 a^2 = k^2 \left(\frac{a^2}{M} \right) \left(\sum_{p > 0} p^2 C_p \right)$$

ova priča štima samo za kratkodosežne sile \Rightarrow akustični mod (---)

↳ ima smisla ako C_p dovoljno brzo trnu (koeficijenti C_p moraju dovoljno brzo trnuti da bi red bio konvergentan) (to vngedi i inače, ali se najbolje vidi u dugovalnoj granici) \rightarrow to će biti oko C_p trne brže od $1/p^2$. Zbog razmjernosti ω^2 vidim da dugov. granica favorizira dugod. sile.

Kod bi sile bile dugodosežne \rightarrow ω bi bio 0 (i $\neq 0$) \rightarrow npr. Coul. sila i to se nebi moglo tako napraviti.

$$U_s = U_k e^{iksa}$$

skup apsolutnih pomaka

$$\Delta U = U_{s+p} - U_s = U_0 e^{iksa} (e^{ikpa} - 1)$$

$$\approx U_0 e^{iksa} (1 + ikpa + \frac{(ikpa)^2}{2} + \dots - 1)$$

$k=0$, konačni $U_k \Rightarrow$ translacija cijelog lanca energija deformacije vežona uz translaciju je nula $\Rightarrow \omega=0$ (refleksija Goldstoneovog teorema)

Zbog malog a proglašimo $x=sa$ KONTINUIRANOM VARIJABLOM jer dugi val ne vidi razliku sa $i \times t_2$ zrnatost kristala.

$$\Rightarrow \Delta U = \frac{pa}{1} \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{(pa)^2}{2!} \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \dots$$

$$M \ddot{u}(x,t) = \sum_p C_p \left[p a \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{p^2 a^2}{2!} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \dots \right]$$

(neparna funkcija $p \in \mathbb{Z}$) $\rightarrow \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{M} \frac{\partial^2 U}{\partial x^2}$

Ukupnu energiju smo pisali kao:

$$\frac{1}{2} C \varepsilon^2, \quad \varepsilon = \frac{\partial u}{\partial x}$$

pot.en. $\varepsilon \sim i U_k \cdot k$

$$V = \frac{1}{2} M \omega^2 |u_k|^2$$

($x=sa$) \rightarrow zbog malog a proglašavamo $x=sa$ kontinuiranom varijablaom

ako smo smatrali $\varepsilon = \partial u / \partial x$ (relativna deformacija je dt) tada smo dobili ch. en:

$$M \omega^2 |u_k|^2 = \left(\sum_p C_p p^2 \right) k^2 |u_k|^2$$

Specijalno za $k \rightarrow 0$ ali $k \cdot |u_k| \rightarrow \varepsilon$ (Bornov trik) \rightarrow možemo u toj granici dobiti $\frac{1}{2} C \varepsilon^2$

transverzalni pomaci u 1. redu daju konstantan član no rastvoru opruga

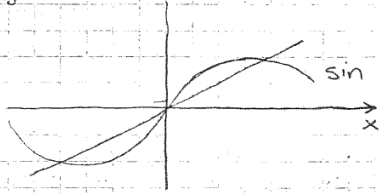
veza s elastičnom konstantom

U duga granici \rightarrow Hookov zakon

⇒ možemo napraviti prelaz i preći na homogenu deform. Tim trikama: ($k \rightarrow 0, |uk| \rightarrow \infty, k|uk| \rightarrow \epsilon$) možemo pisati i Fourierove komponente za homogenu deformaciju.
 → homogena def. igra ulogu konstante u Four. razv. (ops.)

Za kratkodosežne sile mora \exists kontinuitet između račun. koji se služi apsolutnim pomacima & račun. koji se služi homogenim deformacijama (relativnim pomacima) (uz zadržanu $k \rightarrow 0, |uk| \rightarrow \infty, k|uk| \rightarrow \epsilon$)
 To ima transparentnu geometrijsku interpretaciju:

U dugovalnoj aproks. tonac se ponaša kao klasična opruga.



da bismo dobili nešto linearno moramo ići u granicu velikih amplituda i velikih valnih duljina (da bi mogli održati const.)

$|uk| \rightarrow \infty$ (amplituda tog sinusa)
 $k \rightarrow 0 \Rightarrow$ dobijemo nešto linearno što odgovara hom. def.)

* Refleksija Goldstoneovog teorema → frekv. u dugovalnoj aproks. $\rightarrow 0$ ($k \rightarrow 0$)
 Uvijek kod \exists meka kontinuirana grupa (transl.) na koju je sistem invarijantan, a sile su kratkog doseg. ⇒ ...

Dakle, imali smo sustav N vezanih H.O. koje smo preko normalnih koordinata razvezali (u odn. na jed. norm. koord. razvezali smo vezane dif. jednadžbe). Svaki kvant titranja tog HO zove se FONO. To je svojstveni mod titranja rešetke (u biti "baza" u kojoj možemo prikazati bilo koji način titranja lonca - superpozicijom normalnih modova)
 U termodin. ravnoteži je srednji broj fonona frekvencije ω dan Bose-Einsteinovim raspodjelom (to su bozoni):

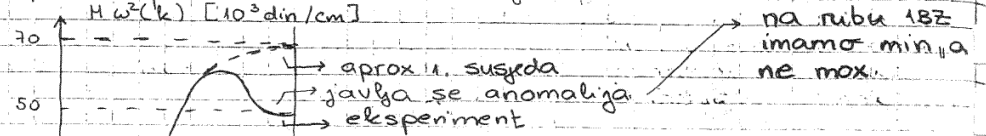
$$\bar{n}_{\omega} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}$$

! samo u termalnoj ravnoteži (jer se inače ju mijenja ($\mu \neq 0$) jer se broj čestica mijenja)

↳ U kristalu je pohranjena energija ($\rightarrow k_B T$), svi modovi titranja su pobudeni (su fononi). Broj \bar{n}_{ω} govori koliko je kvantata energije velicine $\hbar\omega(k)$ pohranjeno u modu titranja s valnim vektorom k i frekvencijom $\omega(k)$

Možemo vidjeti kako model funkcionira ako ga primijenimo na situaciju na koju ga ne bi trebalo primijeniti metal

Tipičan spektar olova (Pb): ($\frac{d^2 \epsilon}{d\omega^2} \text{ din/cm}$)



Kohnova anomalija (posljedica metalnog elektronskog dopnnosa)

- aproks. 1. susjeda ponekad nije dobra jer elastičnu silu osjeća i viši susjed ili zbog nekih drugih razloga (vezanje fonona na el. plin itd.)

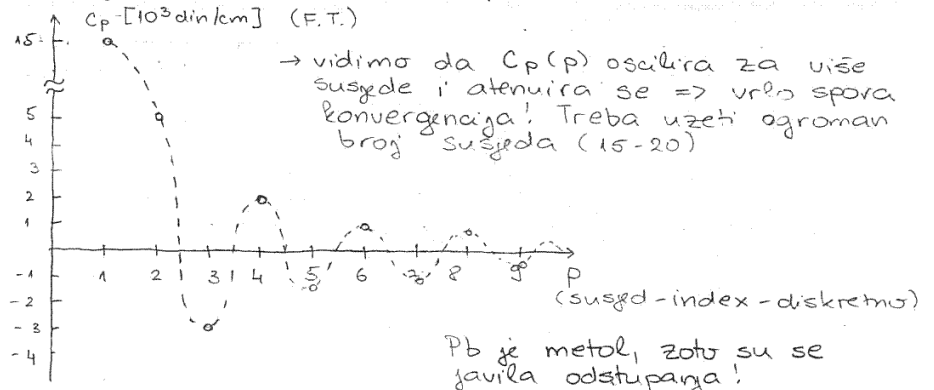
↳ da bi se ovako nešto fitalo, treba ići do visokog broja susjeda a C_p -ovi sporo trnu i osciliraju \rightarrow nefizički
 ⇒ Zaključak je naravno da je ta anomalija drugog podrijetla - nije od sile među parovima nego od metalnih elektrona.

linearni dio $\omega^2 \sim k^2$ ($\omega \sim k$) ⇒ opisljiv u aproks. 1. susjeda

$$\omega^2 = \frac{2C_1}{M} (1 - \cos ka) = \frac{4C_1}{M} \sin^2 \frac{ka}{2} \approx \frac{C_1 a}{M} k^2 \Rightarrow \omega \sim k$$

(brzina zvuka: prije $v \sim \sqrt{\frac{C_1}{M}}$, $v \sim \sqrt{\frac{C_1 a}{M}}$ sad)

Uzrok anomalije? Promatramo Fourierov transformat funkcije C_p u ovisnosti o p :

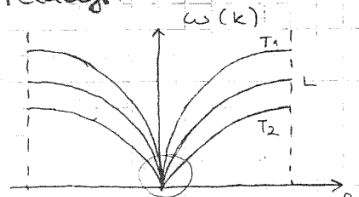
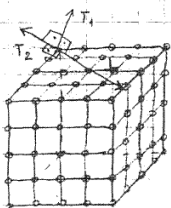


Razlog: efekt "kurge" nema veze s masom pp o silama kratkog doseg. već je posljedica vezanja fonona na elektronski plin.
 Spektar Pb se ne može povezati samo sa silama između dvije čestice tj. koeficijente C_p neće se moći interpretirati samo kao sile među susjedima!

Naš model je dokle tu ograničen: dobro radi tamo gdje nema slobodnih elektrona, a to je za ValK kristale, kovalentne kristale, ionske kristale itd.

3D - kristal

Izvedeni model konstruiran je za 1st. sl. po čestici (1D lanac) u realnosti imamo 3 st. sl. => imat ćemo 3 grane u disperzijskoj relaciji



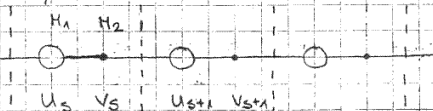
ovaj dio (linearan; $\omega \propto k$, $k \ll$) već smo razmatrali u teoriji elastičnosti (dugovalni limit)

Ima još puno metala s ovakvim anomalijama, vezane uz 3 Fermijevih površina.

- ukupna energija elektronskog sustava se mijenja jer mičemo čvorišta
- više ne homogene nego periodičke deformacije.

Rešetka s dva atoma po ćeliji

→ promatramo 1D lanac s 2 atoma u primitivnoj ćeliji (bazi) manja veća udaljenost



→ jedinica ćelija

s- indeks ćelije (N ćelija 2N atoma)

- različite udaljenosti
- različite mase

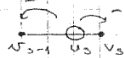
pp: $M_1 \neq M_2$
 $C_1 \neq C_2$

(! $C_1 \neq C_2$ u biti samo zbog različite udaljenosti M_1 i M_2 unutar ćelije i između ćelija)

PP Aprox. 1. susjeda - jednodžbe gibanja:

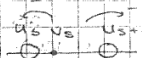
1. atom:

$$M_1 \frac{d^2 u_s}{dt^2} = C_2 (v_{s-1} - u_s) + C_1 (v_s - u_s)$$



2. atom:

$$M_2 \frac{d^2 v_s}{dt^2} = C_1 (u_s - v_s) + C_2 (u_{s+1} - v_s)$$



→ za svaku jedinичnu ćeliju jedna dugbka jednodžbi

↑ sile po parovima ali samo između 1. susjeda

→ i opet sustav mnogo vezanih dij. jedn. (koliko ima i atoma u lancu)

Ako je sustav: - ∞ lanac

- lanac zatvoren u sebe



problem je translaciono invarijantan.

Obzirom na translacijsku invarijanciju rješenja su ravni valovi:

$$u_s = u_k e^{i(ksa - \omega t)}$$

$$v_s = v_k e^{i(ksa - \omega t)}$$

$u_k, v_k \rightarrow$ pretpostavljamo različite amplitude titranja za mase M_1 i M_2

→ fazni faktor vezani uz translaciju (prelaz iz ćelije u ćeliju)

$$-\omega^2 M_1 u_k = C_1 (v_k - u_k) + C_2 (v_k e^{-ika} - u_k)$$

$$-\omega^2 M_2 v_k = C_1 (u_k - v_k) + C_2 (u_k e^{ika} - v_k)$$

$$(C_1 + C_2 - \omega^2 M_1) u_k - (C_1 + C_2 e^{-ika}) v_k = 0$$

$$-(C_1 + C_2 e^{ika}) u_k + (C_1 + C_2 - \omega^2 M_2) v_k = 0$$

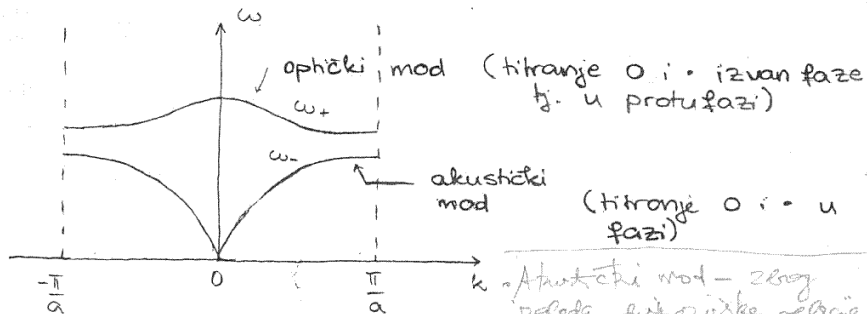
$$\omega_{1/2} = \frac{(M_1 + M_2)(C_1 + C_2) \pm \sqrt{(M_1 + M_2)(C_1 + C_2) - 8M_1 M_2 C_1 C_2 (1 - \cos ka)}}{2M_1 M_2}$$

(brojnik) $2 \sin^2 \frac{ka}{2}$

→ neinvigalno = simetrično na izmjenu M & C (bond-site transform.) → sve što vngedi u C-u, vngedi i u M-u
veza ↓ M (čvoriste)

$C_i \leftrightarrow M_i$ simetrija na zomjenu → one fizikalno imaju istu ulogu: dupliranje ćelije.

Graf:



→ Akustički mod - zbog reda disperzijske relacije, više se veže za elastičnost i svete rebrve

→ Optički mod - dugovalni optički modovi u kristalima interagiraju s d. mag. zračenjem

Promotimo to analitički:

Granični slučajevi: (elastična)

1) dugovalna granica $ka \ll 1$

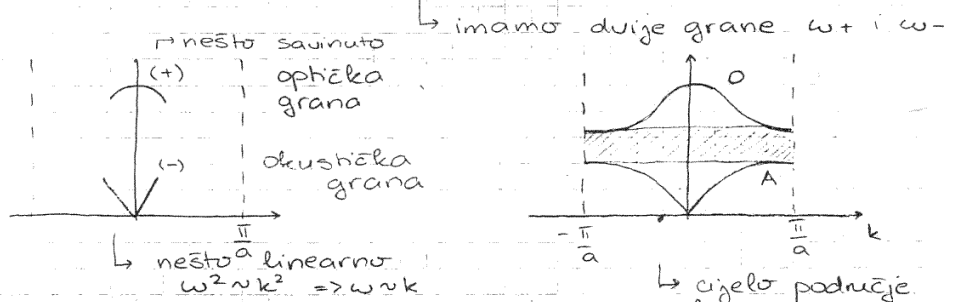
→ kongen razvijamo po malom članu

Ashcroft, PP 435

$$\omega^2 = \frac{1}{2M_1M_2} \left[(M_1+M_2)(C_1+C_2) \pm \sqrt{(M_1+M_2)^2(C_1+C_2)^2 - 8M_1M_2C_1C_2} \right] \quad \text{razvijamo}$$

$$\approx \frac{1}{2M_1M_2} (M_1+M_2)(C_1+C_2) \left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{4M_1M_2C_1C_2a^2}{(M_1+M_2)^2(C_1+C_2)^2 k^2}} \right] \quad \left(\frac{ka}{2} \approx 2 \frac{ka}{4} \right)$$

$$\approx \frac{1}{2M_1M_2} (M_1+M_2)(C_1+C_2) \left[1 \pm \left(1 - \frac{2M_1M_2C_1C_2a^2}{(M_1+M_2)^2(C_1+C_2)^2 k^2} \right) \right]$$



↳ to bismo dobili da tretiramo problem u kontinuiranoj granici

Gledamo prirodu gibanja u te duže grane:

(a) $\omega_{(+)}^2 = \frac{M_1+M_2}{M_1M_2} (C_1+C_2) - \frac{C_1C_2a^2}{(M_1+M_2)(C_1+C_2)k^2} \approx 0 \text{ (jer } k \ll \frac{2\pi}{a} \text{)}$

$\Rightarrow \omega \approx \text{cte}$ (Einstein)

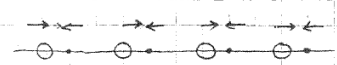
$\approx \frac{M_1+M_2}{M_1M_2} (C_1+C_2) \Rightarrow \omega \approx \text{cte}$

$\frac{1}{\mu}$ (reducirana masa)

pojavi se efektivna masa: $\frac{M_1M_2}{M_1+M_2}$

efektivna konstanta: C_1+C_2

gibanje u protufazi signu = - sign v



Einstein

↳ to je kao optičko titranje (atomi u ćeliji titraju u protufazi)

efektivna masa je reducirana masa

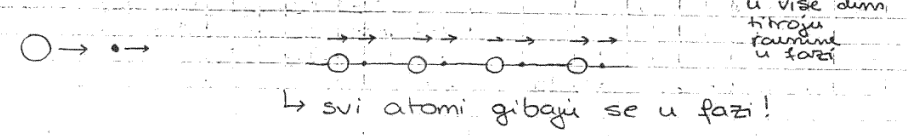
(b) $\omega_{(-)}^2 = \frac{C_1C_2a^2}{(M_1+M_2)(C_1+C_2)k^2} \Rightarrow \omega \sim k$ (Debye)

pojavi se efektivna masa: M_1+M_2

efektivna konst: $\frac{C_1C_2}{C_1+C_2}$ (obstična)

gibanje centra mase! (to je akustički mod)

$\omega \sim k \rightarrow$ To je kao akustičko titranje (dva atoma u ćeliji se gibaju u fazi) čestica s efektivnom masom $M_1+M_2 \rightarrow$ čitava primitivna ćelija se giba kao jedna čestica (kao u teoriji elastičnosti samo se promijeni gustoca $\leftarrow M_1+M_2$)



2) $ka = \pi$ gledamo što se događa na samom rubu B. zone

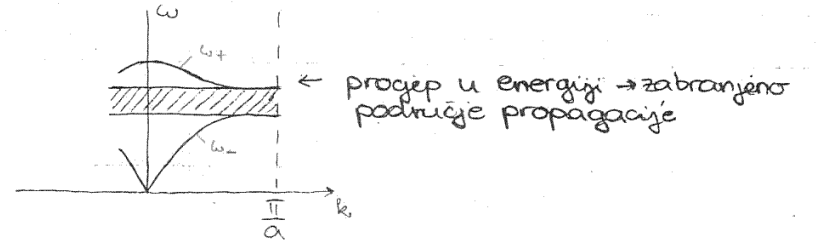
($\cos ka = -1$)

$$\omega_1^2 - \omega_2^2 = \frac{1}{M_1M_2} \sqrt{(M_1+M_2)^2(C_1+C_2)^2 - 16M_1M_2C_1C_2} \rightarrow \text{GAP u energiji!}$$

(za $k = \frac{\pi}{a}$ je ta sinina određena)

Primjetimo: Za $M_1=M_2$ i $C_1=C_2 \Rightarrow$ nema razlike frekvencija ($\omega_1^2 = \omega_2^2$)

Razlika u frekvenciji između te duže grane nastaje samo kod su konstante različite, ili mase različite ili jedno i drugo.

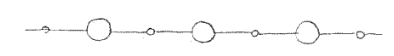


1) $C_1=C_2=C$ & $M_1 \neq M_2$

$$\Rightarrow \omega_1^2 - \omega_2^2 = \frac{2C}{M_1M_2} (M_1 - M_2)$$

- razlika kvadrata frekv. je linearna u $(M_1 - M_2)$

- gap još uvijek E



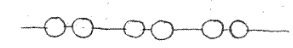
2) $M_1=M_2=M$ & $C_1 \neq C_2$

$$\omega_1^2 - \omega_2^2 = \frac{2}{M} (C_1 - C_2)$$

$\rightarrow \sim (C_1 - C_2)$

\rightarrow gap E

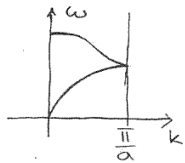
↳ po simetriji ($C_1 \leftrightarrow M_1$)



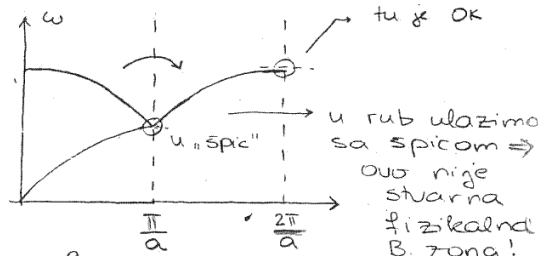
Primjetimo: Fizikalno imamo dva atoma u jediničnoj ćeliji oko je $M_1 \neq M_2$ ili $C_1 \neq C_2$ ili oboje.
 Kao rezultat toga pojavljuje se procep na rubu BZ tj. pojavljuje se pojas frekvencija u kojem nema propagacije.

3°) $M_1 = M_2$, $C_1 = C_2$ ("silom" kažemo da su dva atoma u jediničnoj ćeliji, a ne jedan.

Tada spektar izgleda ovako:



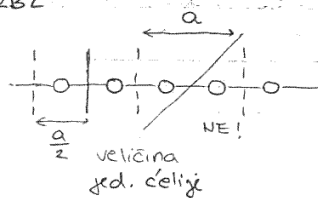
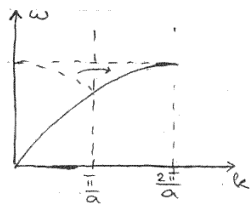
- nema procepa
- na rubu tangenta nije nula; špic



tu je OK
 u rub ulazimo sa špicom ⇒
 Ovo nije stvarna fizikalna B. zona!
 Ona ima dim.

↳ to znači da smo artifičijelno nametnuli veću direktnu zonu → zahtjevom da $M_1 = M_2$ i $C_1 = C_2$ (manju B. zonu: π/a , a fizikalnaje $\frac{2\pi}{a}$), ali nismo dobili procep u energiji koji osigurava da je tangenta na rubu zone nula. Matematičkom ne možemo prevaniti fiziku; model je rođen kao da imamo bazu s dva atoma)
 ↳ gap, nestoji, spajanje knivulja na rubu 1BZ sa svojim nastavkom u 2BZ nije glatko. (derivacije knivulja ω_1 i ω_2 su $\neq 0$ za $k = \pi/a$) već je u "špic".

Preslikavanjem ω_1 knivulje preko granica 1BZ u 2BZ dobivamo jednu $\omega(k)$ knivulju koja ima dobro ponašanje na rubu 2BZ



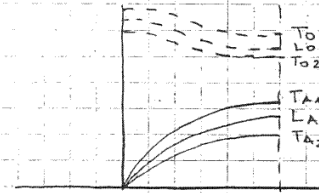
- preklapanjem gubimo optičku granu (nastavlja se) tj. gubi se optička okružnost te grane.

- i u jednom i u drugom slučaju dobijemo jednak broj st. sl. (duplo veći broj k sa 1 st. sl.)

Generalizacija na 3D-kristal

U 3D kristalu imamo propagaciju vala u 3 smjera (L, T_1, T_2)
 Uvijek postoje 3 akustičke grane (jer imamo barem 1 atom u bazi) i tu se propagira zvuk (u $k \rightarrow 0$ limesu kao kod elastične teorije kontinuuma). Dakle ima tri disperzijske relacije za zvuk ⇒ 3 polanizacije ⇒ 3 brzine zvuka (za svaki smjer po jedna)

Ovisno o broju atoma u bazi (prim. ćeliji) dodajemo za svaki po tri optičke grane:



1 at. u bazi	: 3 akustičke
2 - " -	: 3 ak. + 3 opt.
3 - " -	: 3 ak + 6 opt
4 - " -	: 3 ak + 9 opt

razlikuje se elastične konst. za T i L.

Izbrojimo to:

- d - dim. kristala (dim. vektora \vec{k})
 - D - dim. gibanja svakog atoma (dim. vektora polanizacije)
 - l - broj atoma u bazi (jed. ćeliji)
 - N - broj ćelija
- nisu nužno jednaki

$N = D \cdot l$ broj st. sl. po ćeliji; ukupni broj grana = $D \cdot l$, od kojih je: → D akustičkih, → $D \cdot (l-1)$ optičkih

(npr. za NaCl - o - o - o - kristal je: $d=1, D=1, l=2$
 ⇒ 2 grane (1 akustička, 1 optička)

Akustički mod: $\omega(k \rightarrow 0) \rightarrow 0$
 Optički mod: $\omega(k=0) \neq 0$

energija akustičkog moda:

$$M \omega^2 |u_k|^2 \sim k^2 |u_k|^2 \rightarrow 0$$

(nema deformacije ⇒ translacija)

Goldstoneov teorem: Čim postoji invarijantnost na neku kontinuiranu grupu transformacija (translacije) pri prelasku na nestanak deformacije frekvencija $\omega \rightarrow 0$ ($E \rightarrow 0$)

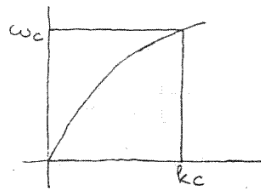
23.1.2002.

dimenzionalnost valnog vektora $k \rightarrow d$ (dim. propagacije)
 D - longitudinalne i transverzalne grane (u koliko se smjera može gibati atom)

D - ukupan broj akustičkih grana; D(l-1) optičkih grana (l - br. atoma po jediničnoj ćeliji) \Rightarrow ukupan broj grana je Dl.

N ćelija

\rightarrow brojanje modova je ključno da znamo koliko st. slobode ima (previše \Rightarrow katastrofalne t.d. posljedice)



uvadenje cut-offa rješava taj problem (bilo za $\max \omega \rightarrow \omega_c$ ili za $\max k \rightarrow k_c$)

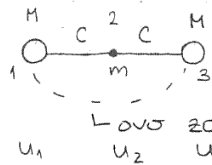
Translacijski neinvarijantni problemi

Promotrimo što se događa kad se razbije translacijska invarijantnost problema. To je moguće npr. u slučaju:

- ~ konačnost lanca (rubni uvjeti - površina)
- ~ primjesa u lancu

Nemamo više rješenja u obliku ravnih valova!

1. primjer: Konačni lanac od 3 atoma



Jednadžbe gibanja:

$$\begin{cases} M \ddot{u}_1 = C(u_2 - u_1) \\ m \ddot{u}_2 = C(u_3 - u_2) + C(u_1 - u_2) \\ M \ddot{u}_3 = C(u_2 - u_3) \end{cases}$$

1) $M(\ddot{u}_1 - \ddot{u}_3) = -C(u_1 - u_3) \rightarrow \vec{0} \uparrow \leftarrow \vec{0}$

\rightarrow pogodnim zbrajanjem možemo ih direktno svesti na svojstvene modove i direktno odčitati frekvencije.

2) $M(\ddot{u}_1 + \ddot{u}_3) + m\ddot{u}_2 = 0 \rightarrow \vec{0} \leftarrow \vec{0}$

3) \rightarrow CM je na mjestu (fina vibracija)

$$\frac{Mm}{2M+m}(\ddot{u}_1 + \ddot{u}_3 - 2\ddot{u}_2) = -C(u_1 + u_3 - 2u_2)$$

$$\frac{M}{1+M/m} = 2M/m$$

Normalne koordinate: $(u_1 + u_3 - 2u_2)$ & $(u_1 - u_3)$

(*) $\frac{Mm}{2M+m}(\ddot{u}_1 + \ddot{u}_3 - 2\ddot{u}_2) = -C(u_1 + u_3 - 2u_2)$
 $\equiv \mu$

1) $\Rightarrow \omega_1^2 = \frac{C}{M}$

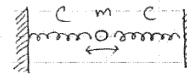
3) $\Rightarrow \omega_2^2 = \frac{C}{\mu}$

$$\mu = \frac{Mm}{2M+m} = \frac{m}{2} \frac{1}{1 + \frac{m}{2M}} \approx \frac{m}{2} \quad m \ll M$$

$\Rightarrow \omega_2^2 \approx \frac{2C}{m}$ gibanje između dva zida

Protumačimo rezultate:

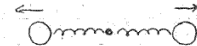
2. mod: $\omega_2^2 \approx \frac{2C}{m} \rightarrow$ situacija kod je $M \gg m$ pa lagani atom (m) vibrira između dva teška nezavisno i bez utjecaja na njih dok oni (približno) miruju. Mod jako ovisi o m



\rightarrow m se giba, M-ovi miruju za $M \gg m$, kao da se m giba između 2 zida

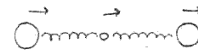
1. mod:

$\omega_1^2 = \frac{C}{M} \rightarrow$ mod ne ovisi o m; dva teška atoma vibriraju oko centra mase sustava (u atomu m) u protufazi

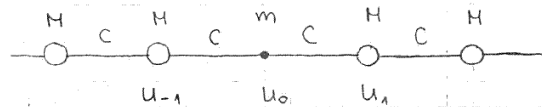


\rightarrow CM miruje; m miruje; M-ovi se gibaju

3. mod: ("w=0") \rightarrow obična translacija (nema titranja) ukupna sila na CM = 0

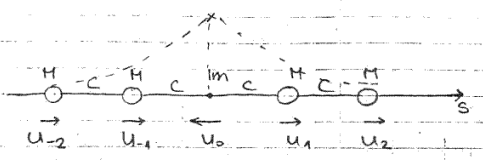


2. primjer: ∞ lanac s laganom primjesom



- Nečistoće u lancu
 - $m \ll M$
 laka nečistoća

Što se događa u spektru ovakvog lanca?



Takav mod (utjecaj male mase m) mora se kompenzirati tj. gušiti prostorno!
 U daljini se to mora atenuirati!

To se odvija tako da dok O titraju na jednu stranu titra na drugu stranu. To je mod na rubu 1BZ ($k = \pi/a$)

Rješenje koje opisuje taj jedan mod titranja lanca zbog primjese očekujemo u obliku:

$$u_s = A \cdot e^{i(Ksa - \omega t)}, \quad K = k + ik_I \in \mathbb{C}$$

↳ uvodimo kompleksni valni vektor da opišemo gušenje.

↳ rješenje za amplitudu titranja (zbog male mase m) na mjestu s (u prostoru).

$$u_s = A_s e^{iksa} \underbrace{e^{-\alpha|s|}}_{\text{gušeci faktor}} e^{-i\omega t}$$

Pogadamo rješenje:

PP. $u_s = u(0) e^{i\pi s} e^{-i\omega t} e^{-\alpha|s|}$ } aproksimativno!
 pomaci na krajevima da za $s=0$ mase M budu u antifazi u odnosu na m. bit će mali, tek toliko da kompenzira gibanje centra mase na m.

Dodatok: (proceniti izvod za lokalizirano stanje)

Jednadžbe gibanja:

$$M_i \ddot{u}_s = c(u_{s+1} + u_{s-1} - 2u_s) \quad u_s = \begin{cases} M & s \neq 0 \\ m & s = 0 \end{cases}$$

tj.

$$m \ddot{u}_0 = c(u_1 + u_{-1} - 2u_0)$$

$$M \ddot{u}_1 = c(u_2 + u_0 - 2u_1)$$

$$s=0: u_0 = A e^{i\omega t}$$

$$s=1: u_1 = A e^{ika} e^{-\alpha} e^{-i\omega t}$$

$$s=2: u_2 = A e^{2ika} e^{-2\alpha} e^{-i\omega t}$$

ne treba više!

$$1) s=0: -m\omega^2 A = c(A e^{ika} e^{-\alpha} + A e^{-ika} e^{-\alpha} - 2A)$$

$$2) s=1: -M\omega^2 A e^{ika} e^{-\alpha} = c(A e^{2ika} e^{-2\alpha} + A - 2A e^{ika} e^{-\alpha})$$

↳ trebaju nam dvije jednadžbe jer su nepoznanice koje treba odrediti ω i α .

$$1) -m\omega^2 = c((e^{ika} + e^{-ika})e^{-\alpha} - 2)$$

$$2) -M\omega^2 = c(e^{2ika} e^{-2\alpha} + e^{-ika} e^{-\alpha} - 2)$$

↳ \pm ismka ne mogu se dokinuti nikako osim da je $\sin ka = 0$.
 $\in \mathbb{R}$ (jer energija ω mora biti $\in \mathbb{R}$, inace imamo gušenje)

$\sin ka = 0 \Leftrightarrow ka = \pi \Rightarrow k = \frac{\pi}{a} \rightarrow$ LOKALIZACIJA \Rightarrow Naše lokalizirano (prostorno gušenje)

stanje primjese nalazi se na rubu 1BZ!

Što se odatle vidi?

Dakle, na granici 1BZ nam je rješenje oblika:

- za neperturbiranu rešetku: $u_s = A e^{i\pi s} e^{-i\omega t} = (-1)^s$

- za perturbiranu rešetku (s primjesom): $u_s = A e^{i\pi s} e^{-\alpha|s|} e^{-i\omega t} = (-1)^s$

↳ (To rješenje eksponencijalno trne s udaljavanjem od $s=0$, naravno, također se superponira s osnovnim rješenjem za neperturbirani lanac, ravnim valom)

Uvrstimo to u jednadžbe (1) i (2):

$$1) \omega^2 = \frac{2c}{m} (1 + e^{-\alpha})$$

$$2) \omega^2 = \frac{c}{M} (1 + e^{2\alpha} + e^{-\alpha})$$

} dvije jednadžbe s nepoznanicama ω i α

Štvar je konzistentna ako je (1) = (2):

$$\frac{2c}{m} (1 + e^{-\alpha}) = \frac{c}{M} (1 + e^{2\alpha} + e^{-\alpha}) \quad | \cdot e^{\alpha}$$

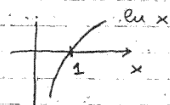
$$e^{-2\alpha} + 2 \frac{M-m}{2M-m} e^{-\alpha} + \frac{m}{m-2M} = 0$$

$$\Rightarrow e^{-\alpha} = \begin{cases} \frac{m}{2M-m} \\ -X \text{ nefizikalno!} \end{cases}$$

=> Nadalje dodatni fizikalni zahtjev je da je $e^{-\delta} < 1$

=> $\delta > 0$ (da bismo imali gušenje prije nego titranje m zahvati susjede)

$$\Rightarrow \delta = \ln \frac{2H-m}{m} > 0$$



$$\Leftrightarrow \frac{2H-m}{m} > 1 \Rightarrow 2H > 2m \Rightarrow H > m \text{ (otud ujet lagane primjese)}$$

$$e^{\delta} = \frac{2H-m}{m} \approx \frac{2H}{m} \Rightarrow \delta = \ln \frac{2H}{m} \gg 1$$

↓
H >> m

veliko => δ je velik (>> 1)

faktor $e^{-\delta}$ brz trne tj. pomaci na drugim susjedima su mali

=> jako gušenje => ide preko prvih susjeda (jako lokalizirana vibracija)

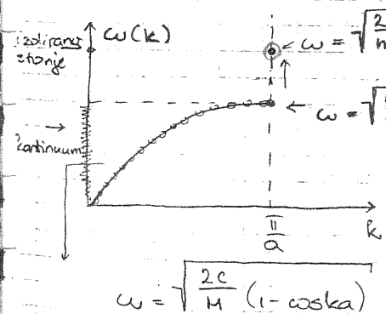
Pogledajmo sad frekvencije (u ravnini $e^{-\delta} = \frac{m}{2H-m}$ npr u 1):

$$\omega^2 = \frac{2C}{m} \left(1 + \frac{m}{2H-m}\right) = \frac{2C}{m} \cdot \frac{2H-m+m}{2H-m}$$

$$\Rightarrow \omega^2 = 4C \frac{H}{m(2H-m)} \approx \frac{2C}{m} \text{ za } H \gg m$$

Rezultat: Titranje primjese je mod visoke frekvencije na rubu BZ.

(- lokalna vibracija nastaje na rubu Brillouinove zone, (jedan oscilator (mase m) izdugi se od kontinuuma



lokalizirano stanje primjese (analogno u teoriji raspršenja gdje elektron nailjeće na potencijal gdje ima lokalizirano stanje)

ode visoko u frekvenciji => može se shvatiti kao vezano st. iznad kontinuuma.

-> vezano stanje izašlo iz kontinuuma! (ovo je jedan model vezanog stanja)

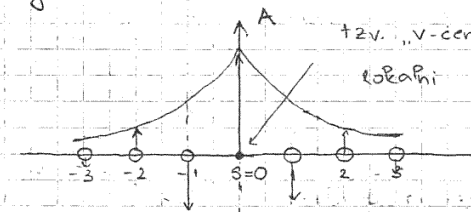
Ovaj slučaj ($m \ll H$) odgovara situaciji npr. $Cl^- \rightarrow H^-$ u K^+Cl^- (dobiva se toku jednog lokalno stanje)

stanje primjese je lokalizirano na rub BZ; ostali dio spektra, ono "ne dira", već ga modifikira samo na rubu!

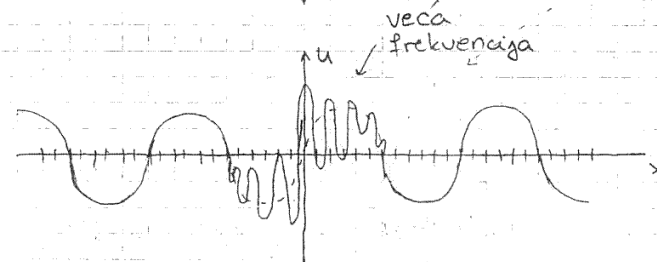
Interpretacija rezultata:

Stanje primjese je više u frekvenciji od neperturbiranog lanca na rubu BZ. To nam odgovara opisu lagane iona (H^+) kojim smo zamijenili jedan teški (Na^+) u lancu ($NaCl$); on brzo bira između 2 susjeda, a to se titranje prenosi na mali broj okolnih susjeda (brza atenuacija) deformirajući toku samo lokalno titranje lanca (koji može miravati ili titrati u nekom od drugih normalnih modova, ili njihovoj superpoziciji).

Amplituda našeg sv. moda (exp. pada s udaljenošću od primjese):



Takav mod superponiran na nekakvo titranje lanca izgleda (valda) ovako (To su samo iznosi amplituda. Titranje je naravno longitudinalno)



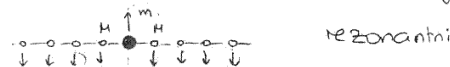
! Pretpostavka gušenog rješenja zbog primjese je opravdana zbog toga što je ona LAGANA pa ne može daleko svojim titranjem smetati lanac.

~ Primjer je kod u NaCl zamijenimo Na^+ sa H^+ ionom.

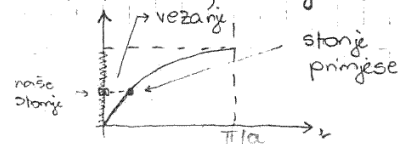
Rezonantni fononi (situacija $H^+ > H$)

Ovaj slučaj imamo kod je primjese malo teža od konstituentata lanca tj. $m > H$.

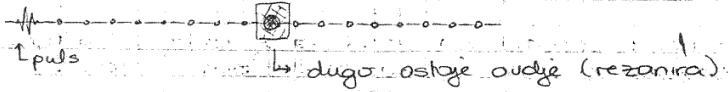
npr. u kristolu K^+J^- zamijenimo K^+ s Ag^+ .



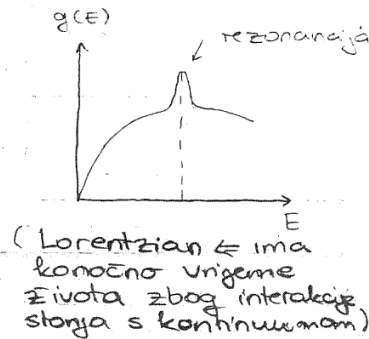
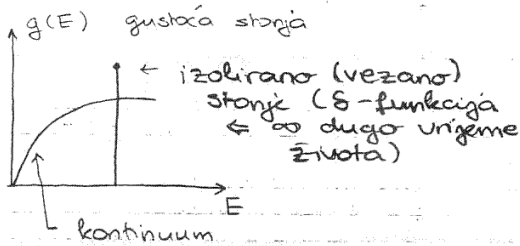
Ovakvo posebno stanje nalazi se u dozvoljenom dijelu kontinuuma, ono je u rezonanciji s kontinuumom:



Kod pustimo puls lancem, on putuje do teške primjese i tu je zadržan i neko vrijeme se "zadržuje" prije nego prosledi dalje - rezonancija s normalnim modovima lanca.



To je kao rezonantno raspršenje kod čestica naleti na neko moguće vlastito stanje u potencijalu. Npr. to je kao Fano-Andersonov efekt vezanog stanja u kontinuumu na koji nailaze čestice, zadržati se neko vrijeme u njemu i onda se to stanje raspodjele - rezonancija.

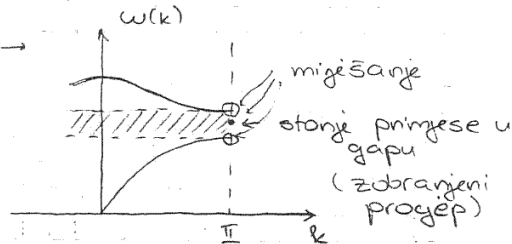


Fonon u zabranjenoj urpi (gap-u)

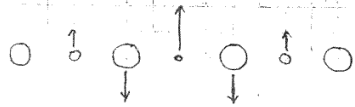
↳ Moguće je masu odabrati tako da je ω moda težno u procepu!

Kod imamo kristal s 2 atoma/ćeliji imamo 2 grane između kojih je gap. Stanje lagane primjese može upasti u taj gap.

tada se taj mod najviše veže uz ove dolne fonone (jer je tada razlika frekvencija minimalna)



Npr. u NaCl^- zomignimo Cl^- s J^- .



Ideja dalje na translaciono invarijantni slučaj i na termodinamička svojstva. Manifestacije postojanja fonona u kristalu:

Toplinska svojstva rešetke (kristala)

Jedan od načina opservacije fonona je njihov pobudivanje dovodenjem topline kristalu. (FONON → kvant vibracije). Toplinski kapacitet rešetke je vezan uz vibracije.

Uveli smo: D-dim. kristala
d-dim. gibanja atoma u kristalu
l - br. atoma / pr. ćeliji
N - broj ćelija u kristalu

$[\vec{k}] = N$ (broj stanja valnog vektora)

$\Gamma = D \cdot l$ (broj mogućih polarizacija - grana disperzijske relacije)

$\omega_{\Gamma}(\vec{k})$ - grana disperzijske relacije za polarizaciju Γ .

$E_{k\Gamma} = \hbar \omega_{\Gamma}(\vec{k}) (n_{k\Gamma} + \frac{1}{2})$ kvantni oscilator (slobodni; razvezani)

DODATAK:

Zakon ekvipartitije energije & virijalni teorem:

Zakon ekvipartitije energije (klasično!)

$H = \sum_{i=1}^f p_i \dot{q}_i - L$ $H = E_k + E_p$ kanonske igdn.
 $L = E_k - E_p$ $\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}$
 $p_i = - \frac{\partial H}{\partial \dot{q}_i}$

$E_k + E_p = \sum_i p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} = (E_k - E_p) + E_k$

$\Rightarrow E_k = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^f p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \Rightarrow \bar{E}_k = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^f p_i \frac{\partial H}{\partial p_i}$

$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{\int p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} e^{-\beta H} d\phi}{\int e^{-\beta H} d\phi}$ $d\phi = \prod_i dq_i dp_i$

→ izdvojimo integraciju po p_i
 $\int p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} e^{-\beta H} dp_i = -\frac{1}{\beta} \int p_i \frac{\partial}{\partial p_i} e^{-\beta H} dp_i =$
 $= -\frac{1}{\beta} [p_i e^{-\beta H}]_{p_{min}}^{p_{max}} - \int e^{-\beta H} dp_i = kT \int e^{-\beta H} dp_i$

$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{kT \int e^{-\beta H} d\phi}{\int e^{-\beta H} d\phi} = kT$

$P_i \frac{\partial H}{\partial p_i} = kT$ analogno

(*) $q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} = kT$

$\bar{E}_k = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^f kT = \frac{kT}{2} \sum_{i=1}^f 1 \Rightarrow$

$\bar{E}_k = \frac{kT}{2}$

zakon ekviparticije energije (svi st. slobode doprinose srednjoj kinetičkoj energiji s $kT/2$)

broj stupnjeva slobode

iz (*) $\Rightarrow \bar{E}_p = \frac{kT}{2}$

1D HO:

$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 q^2}{2}$

$\frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m}$ $\frac{\partial H}{\partial q} = m\omega q$

$H = \frac{1}{2} \left(p \frac{\partial H}{\partial p} + q \frac{\partial H}{\partial q} \right)$

$\bar{H} = \frac{1}{2} \left(\underbrace{p \frac{\partial H}{\partial p}}_{kT} + \underbrace{q \frac{\partial H}{\partial q}}_{kT} \right) = kT$

za 1 H.O. Dakle: $\bar{E} = \bar{E}_k + \bar{E}_p = kT$

Za kristal od N harmoničkih oscilatora: $\bar{U} = NkT$

\Rightarrow vidimo da sr. energija HO ne ovisi o frekvenciji titranja \Rightarrow UV katastrofa.

3D HO:

$\bar{E}_k = \frac{3}{2} kT$

$\bar{E}_p = \frac{3}{2} kT$

$\bar{E} = 3kT \rightarrow 1 \text{ HO}$

Kristal od N HO: $\bar{U} = 3NkT$

$\Rightarrow C_V = \frac{\partial \bar{U}}{\partial T} = 3Nk$

$C_V = 3R$ (Dulong - Petit)

Harmonički oscilator (njime aproksimiramo mase atome koji titraju)

$\bar{E}_p = \bar{E}_k \Rightarrow \bar{E} = \bar{E}_k + \bar{E}_p = 2\bar{E}_p$

$\bar{E} = 2 \cdot \frac{1}{2} M \omega_n^2(\vec{k}) \overline{|u|^2}$

Kvantizacija energije (rezultat dobiven u 2. kvantizaciji):
Termodinamika:

$\bar{E} = \hbar \omega_n(\vec{k}) \left(\overline{n_{\vec{k}}} + \frac{1}{2} \right)$

broj fona (fotona, akustična)

$n_{k\nu} = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_{k\nu}} - 1}$ Bose-Einsteinova raspodjela

N je granica u kojoj se oscilator nalaze

bozoni sa $\mu=0$ (nograničen broj) \rightarrow prosječan broj fonona (bozona) dan je Bose-Einst. raspodjelom (ustan je to Planckova raspodjela - specijalan slučaj BE raspodjele za fotone i fotone)

* ukupni broj fonona nije sačuvan pa je kemijski potencijal $\mu=0$ (to vrijedi za fotone i fotone) (broj čestica nije ograničen)

Dodatok: izvod prethodnog (za 1D HO)

$E_n = \hbar \omega (n + 1/2) \rightarrow$ iz QM

- U klasičnoj fizici je $\bar{E} = kT$

- U kvantnoj fizici:

$\bar{E} = - \frac{d}{d\beta} \ln Z$ $Z = \sum_n q_n e^{-\beta E_n} = \sum_n q_n e^{-\beta \hbar \omega (n + 1/2)}$

$= e^{-\beta \frac{\hbar \omega}{2}} \sum_n e^{-\beta \hbar \omega n}$ geom red

$= e^{-\beta \frac{\hbar \omega}{2}} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}$

$\bar{E} = - \frac{d}{d\beta} \left[\ln \frac{e^{-\beta \frac{\hbar \omega}{2}}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \right] = \frac{d}{d\beta} \left[\beta \frac{\hbar \omega}{2} + \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) \right]$

$= \frac{\hbar \omega}{2} + \frac{\hbar \omega e^{-\beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}$

$\bar{E} = \hbar \omega \left[\frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} + \frac{1}{2} \right]$

$\bar{E} = \sum_{k\nu} \bar{E}_{k\nu}$ \rightarrow kod bi ta suma išla izvan 1BZ tu bi nastala ultraljubičasta katastrofa.

$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V$

$C_V = \frac{\partial E_{rot}}{\partial T} = C_{vib} + \dots$

$E_{rot} = E_{vib} + E_e + E_M \rightarrow$ magnetske i elektrone

tu smo uzeli u obzir samo vibracije \Rightarrow ovo su samo fononski doprinosi. Grubo rečeno, oni su aditivni ostalim doprinosima (npr. u nemagnetskom izolatoru ovo je zbilja jedini doprinos, ali u metalu \exists e- doprinos itd.)

Dvije granice:

PAZI! U granici niskih (a ne visokih) frekv. dobivamo klasičnu sliku. Inje smo imali BE → B.

(1) $\hbar\omega \ll k_B T$ visoke temperature

$$\bar{n} = \frac{k_B T}{\hbar\omega} \gg 1$$

pa možemo zanemariti 1/2 u izrazu za $\bar{E} \Rightarrow$ to je klasična granica

$$\hbar\omega^2 |\overline{u_k}|^2 = \bar{E} = k_B T \rightarrow \text{to je ekviparticioni zakon u klasičnoj granici}$$

↳ takvi fononi su klasično pobudeni (jako pobudeni HO)

(2) $\hbar\omega \gg k_B T$ (niske temp.)

→ en. kvantne fluktuacije za fonone visokih energija.

$$\bar{n} = e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \ll 1 \Rightarrow \bar{E} = \frac{\hbar\omega}{2} \text{ kvantna granica}$$

(na $T=0$ imamo samo kvantna pobudjenja $n \rightarrow 0$, pa dobivamo približno „amplitudu multog gibanja“)

⇒ srednja kvadratna amplituda je upravo srednja kvadratna amplituda multog gibanja! Ovakvi fononi izvođe multo gibanje. ↳ minimalna ampli. titranja

$$\hbar\omega^2 \overline{|u|^2} = \hbar\omega \left(\bar{n} + \frac{1}{2}\right) \Rightarrow \overline{|u|^2} = \frac{\hbar}{2\mu\omega}$$

(sve se događa kao da imamo samo multo gibanje)

⇒ kod deriviranja po T važni su samo oni modovi koji su termički pobudeni (ω niske) ⇒ klasični doprinos

~ Uočimo proporcionalnost:

$$|u_k|^2 \sim \bar{n}_k \Rightarrow \text{što je više fonona u stanju, veći}$$

$$\left(\hbar\omega_k^2 \overline{|u_k|^2} = \hbar\omega_k \left(\bar{n}_k + \frac{1}{2}\right)\right) \text{ je pomalo (od rav. položaja).}$$

⇒ Da li je harmonička aprox. dalje dobra?

Kod jako visokih $T \gg T_D$, npr. točnije kristala, harmonička aprox. nije više dobar opis jer su pomaci (amplitude titranja) jako veliki (veći od stope rešetke).

30. 1. 2002.

Zadnji put → titranja rešetke. Sustav u kontaktu s termostatom ⇒ izjednačavanje temperature. Računamo specifičnu toplinu.

$$\bar{E}(T) = \sum_{k,v} \hbar\omega_{kv} \left(\bar{n}_{kv} + \frac{1}{2}\right)$$

Ukupna energija kristala (svi HO u svojim k, v stanjima) → suma preko svih oscilatora

(⇒ svaki atom u kristalu predstavlja nezavisni oscilator)

Deriviranjem po temperaturi dobivamo specifičnu toplinu.

$$n_{kv} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_{kv}}{k_B T}} - 1}$$

($\mu=0 \rightarrow$ broj kvantata vibriranja (fonona) nije stalan)

1) $\hbar\omega_{kv} > k_B T$ kvantna granica

$$e^{-\frac{\hbar\omega_{kv}}{k_B T}} \ll 1$$

zanemariv (sve se događa kao da imamo energiju multog gibanja uz malu exp. korekciju)

poziti. ovo nije prelazak s BE na Boltzmannovu raspodjelu (bas suprotno; kvantna granica)!

2) $k_B T > \hbar\omega_{kv}$ klasična granica

$$\frac{k_B T}{\hbar\omega_{kv}} \gg 1$$

efekt kvantnog gibanja ($\frac{1}{2}$) je zanemariv

(- vodeći član meovisan o T)

(srednja energija u glavnom modu $k_B T$ što je klasičan rezultat)

Bose-Einsteinova statistika u granici visokih temperatura daje ekviparticioni zakon.

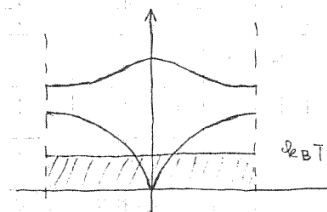
$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = N \cdot D \cdot k_B = c \cdot k_B$$

[Dulong - Petit]

Dulong-Petitov zakon

$$\left(\sum_{k,v} 1 = N \cdot D = N \cdot c \cdot D\right)$$

Fononski spektar:



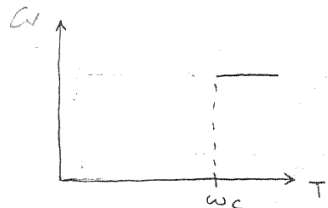
ispod $k_B T$ klasično pobudeni modovi → najviše doprinose u \bar{E}

svi modovi ispod $k_B T$ doprinose; oni iznad → eksponencijalno malo doprinose (slabo) Kod to razumijemo, razumjet ćemo i parašanje specifične topline. →

→ povećanjem $T \rightarrow$ pomicanje prema vrhu fononskih vrpa ali njih ima konačno $\Rightarrow E$ max. frekvencija titranja (gornja granična frekvencija) - (konačan broj atoma)

\Rightarrow kod T ide preko (predem. vrh), svi su modovi pobudeni (svi oscilator klasično pobudeni) \Rightarrow klasična situacija

- Dulong - Petitov zakon \rightarrow kod temperatura prede najvišiu frekvenciju specifična toplina postaje konstantna



nakon ω_c spec. toplina je cte.

(Energija se dalje sprema u klasično produžavanje srednje kvadratne amplitude)

Specifična toplina: prvo ćemo u izrazu za \bar{E} sumirati po \vec{k} (dakle po jednoj grani), a zatim po ν (po granama):

$$\bar{E}(T) = \sum_{\vec{k}, \nu} \hbar \omega_{\vec{k}, \nu} \left(\bar{n}_{\vec{k}, \nu} + \frac{1}{2} \right)$$

$$I = \sum_{\vec{k}} \hbar \omega_{\vec{k}, \nu} \bar{n}_{\vec{k}, \nu}$$

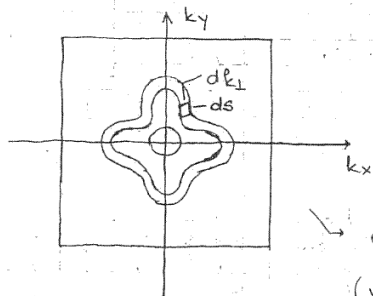
(1/2 zanemarujemo jer daje konstantan doprinos \bar{E} koji ne ovisi o temperaturu pa ne utiče na specifičnu toplinu)

PP: Δk mali $\Delta k = \frac{2\pi}{Na} \Delta m$ $\Rightarrow 1 = \Delta m = \frac{Na}{2\pi} \Delta k$

$$\Rightarrow 1 = \Delta m = \frac{Na}{2\pi} \Delta k$$

$$\Rightarrow I = \left(\frac{Na}{2\pi} \right)^d \int \hbar \omega_{\vec{k}, \nu} \bar{n}_{\vec{k}, \nu} d^d k_x d^d k_y \dots$$

d-dimenzionalna integracije u \vec{k}



\hookrightarrow hoćemo iz gornje integracije po $d^d k_x d^d k_y \dots$ preći na integral po ekvivalentnoj površini pa tek onda integrirati po energiji

ekvivalentne (ekvifrekventne) površine (vrhove u Brillouinovoj zoni)

$$I = \left(\frac{Na}{2\pi} \right)^d \int \hbar \omega_{\vec{k}, \nu} \bar{n}_{\vec{k}, \nu} dS d k_{\perp}$$

Ali: $|\text{grad } \omega| d k_{\perp} = d\omega$ promjena ω između dvije ekvivalentne površine

$$\Rightarrow I = \frac{N^d a^d}{(2\pi)^d} \int \hbar \omega \bar{n}(\omega) |\text{grad } \omega| d\omega$$

gustoća stanja (broj stanja po jedinici energije u intervalu $\omega, \omega + d\omega$):

$$D(\omega) = \frac{N^d a^d}{(2\pi)^d} \int \frac{dS}{|\text{grad } \omega|}$$

opet isti trik: prvo integriramo po površini cte energije $\omega_n(\vec{k}) = cte$ pa onda po svim ω_n .

\hookrightarrow lako vidjeti: to je gustoća stanja!

\hookrightarrow integral po konst ω (ekvivalentna ploha)

\rightarrow ona sadrži informacije o degeneraciji pojedinih stanja

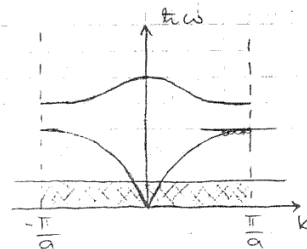
(sve informacije o materijalu)

- sve što znamo o vrpci (grani) sada je spakirano u gustoću stanja \Rightarrow sada treba prosumirati po svim granama (možemo uvesti ukupnu gustoću stanja koja je aditivna po svim granama)

$$I = \int \hbar \omega \bar{n}(\omega) D(\omega) d\omega$$

$$\bar{E} = \int \int \hbar \omega \bar{n}(\omega) D_{\nu}(\omega) d\omega$$

vazna, sadrži informacije o degeneraciji



više noćina ovisno o fizikalnim uvjetima koje promatramo

Da bismo izračunali bilo što treba razviti disperzijsku relaciju $\omega_{\nu}(\vec{k})$.

stanja su ekvidistantna na k -osi; gustoća stanja je velika na rubu BZ

gdje je disperzija "flat" singularitet $|\text{grad } \omega| = 0 \rightarrow D_{\nu}(\omega) \rightarrow \infty$
 \hookrightarrow u točki na rubu BZ gdje zbog periodičnosti mora biti $|\text{grad } \omega| = 0$

\hookrightarrow akustički fononi \rightarrow linearna disperzija oko točke ishodišta BZ (oko centra visoke simetrije, centra zone)

\hookrightarrow zanima nas kako izgleda gustoća stanja i disperzijska relacija u području gdje su stanja popunjena.

Gledamo gustocu stanja u podneđu niskih frekvencija (tj. $k_B T \ll \omega$ niske temp.)

1) Akustički fononi $\rightarrow D(\omega)$ za podneđu malih k , $k \ll \frac{\pi}{a}$

(zveli smo linearnu disperziju, $\omega = v(\theta, \varphi) |\vec{k}|$)

(brzina zvuka ovisi o smjeru propagacije, funkcija kuteva)

$$\omega_k(\vec{k}) \approx v_T(\Omega) |\vec{k}|$$

$$\sum c_m v_m(\Omega)$$

grad $\omega \approx v(\theta, \varphi) + \dots$ (u polarnim koordinatama uzimamo vodeći član po k)

$D(\omega)$ za vrlo nisko frekventno podneđu gdje uvijek prethodno:

$dS = k^{d-1} d\Omega$ nešto što ovisi o disperziji

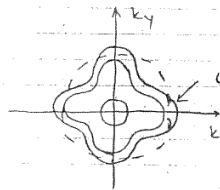
$d:3: dS = k^2 \sin\theta d\theta d\varphi$ ↑ $k^{d-1} = \frac{\omega^{d-1}}{v^{d-1}(\theta, \varphi)}$

$D_V(\omega) = \left(\frac{Na}{2\pi}\right)^d \omega^{d-1} \int \frac{1}{v^{d-1}(\theta, \varphi)} d\Omega \sim \omega^{d-1}$ akustička gustoca stanja

$D_V(\omega) = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^d \int \frac{ds}{|grad \omega|} = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^d \int \frac{dS}{v^{d-1}(\Omega)}$

$\omega = ct$ površina kugle (d dim) prostorni kut površina d dim kugle radijusa ω

↳ za naš d dimenzionalni kristal u podneđu $|\vec{k}| \ll$ površina konstantne frekvencije $\omega_v(\vec{k}) = ct$ je približno d-dimenzionalna kugla



$\omega_v(\vec{k}) = ct$ (stvarni oblik ekuienerg. plohe kompliciran)

→ za veću popunjenost uzimamo aproksimativno kuglu x istog volumena kao prava ploha + VAŽNA PP!

→ v ide po akustičkim granama

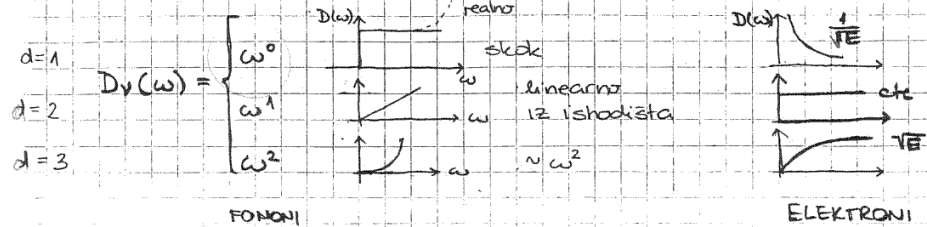
→ $D_V(\omega)$ ovisnost ovisi samo o dimenzionalnosti sustava ($\omega^0, \omega^1, \omega^2$)

→ za $d=3$ gustoca stanja ide $\propto \omega^2$

⇒ Dakle fononski doprinos gustoci stanja iz dijela iznosi:

AKUSTIČKA $D_V(\omega) = \left[\left(\frac{Na}{2\pi}\right)^d \int \frac{d\Omega}{v^{d-1}(\Omega)} \right] \cdot \omega^{d-1} \sim \omega^{d-1}$

Glavni rezultat za akustičku granu v :



U 3D sustavu gustoca stanja se ponaša kao ω^2 !

Sada tražimo doprinos akustičkih fonona u srednjoj energiji (kada su samo oni pobudeni)

$$\bar{E}_V = \int \frac{k_B T}{\omega} \bar{n}(\omega) D_V(\omega) d\omega$$

$\propto \omega^{d-1} \Rightarrow$ integracijom $(k_B T)^d$

$\Rightarrow \bar{E}_V \propto (k_B T)^{d+1} \Rightarrow C_V = \frac{d\bar{E}}{dT} \sim T^d$

U 3D sustavu u niskotemperaturnom području $C_V \sim T^3$ (to daje akustički fononi)

Ako sad želimo računati doprinos svih akustičkih grana u \bar{E} (dakle sumirati po v):

def. $\frac{1}{v_s^d} = \frac{1}{D} \int \frac{1}{v^d} \int \frac{d\Omega}{v^{d-1}(\theta, \varphi, \dots)}$

SREDNJA BRZINA (kroz razvuk)

broj akustičkih grana (dim. gibanja)

ukupni kut po kojem se integrira ($d=3 \Rightarrow \Omega_3 = 4\pi$)

time smo def. sr. ku. brzina

↳ u ovom integralu (kod ovakve def.) veliki doprinos daju male brzine (u specifičnu plinu) (pri drugačijoj definiciji veliki doprinos daju velike brzine)

↳ specifičnoj toplini veliki doprinos daju akustički modovi sa malom brzinom

Tada je $D(\omega) \rightarrow$ suma po svim granama: $D(\omega) = \sum_V D_V(\omega)$

$$D(\omega) = D \cdot \Omega_d \left(\frac{Na}{2\pi}\right)^d \frac{\omega^{d-1}}{v_s^d}$$

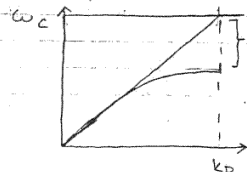
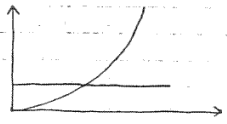
U 3 dim sustavu:

$$D(\omega) = 3 \cdot 4\pi \left(\frac{Na}{2\pi}\right)^3 \frac{\omega^2}{v_s^3}$$

(suma po granama \rightarrow u del. akustički fononi)

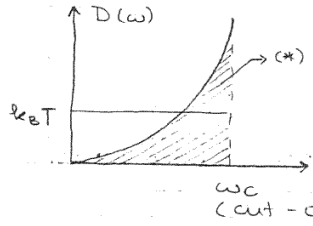
$$E = \sum_v \int_0^{k_B T} \hbar \omega \bar{n}(\omega) D_v(\omega) d\omega = \int_0^{k_B T} \hbar \omega \bar{n}(\omega) D(\omega) d\omega$$

gustota stanja ide kao $\omega^2 \rightarrow$ to je sve dobro dok je $k_B T \ll \hbar \omega_c$ ($k_B T$ malo spram maksimalne frekvencije)



zanemarili smo ovu razliku (mi smo tu uzeli linearni spektar odrezan na $\omega = \omega_c$) \rightarrow cut off

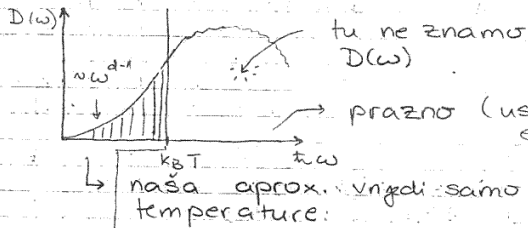
\Rightarrow dobivamo gustocu stanja oblika



DEBYE MODEL:

loša strana: loše aproksimira gustocu stanja u dijelu (*)
 dobra strana: \exists konačan broj stanja! (zbog uvođenja ω_c)
 broj stanja \leftrightarrow broj akustičkih st. sl. koji stvarno imamo u ign.

Specifična toplina KLASIČNO POBUĐENIH FONONA (u granici niskih temperatura)



tu ne znamo $D(\omega)$
 prazno (ustvari njihov doprinos eksponencijalno rine $\sim e^{-\beta \hbar \omega}$)

naša aprox. vrijedi samo za niske temperature

do tu je popunjeno (\Rightarrow granica)

klasično pobudeni fononi (termička excitacija) - najviše doprinos toplini (ima ih i iznad granice ali im doprinos exp. rine)

$$\bar{n}_E = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$$

nije zanemari malen samu za $\hbar \omega \leq k_B T$ i r za $\hbar \omega \gg k_B T$

$$\Rightarrow \bar{n} = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \approx e^{-\beta \hbar \omega} \rightarrow 0$$

Konštatiramo se zakonom ekvipartitije energije pri čemu ćemo broj pobuđenih fonona izračunati kvantno:

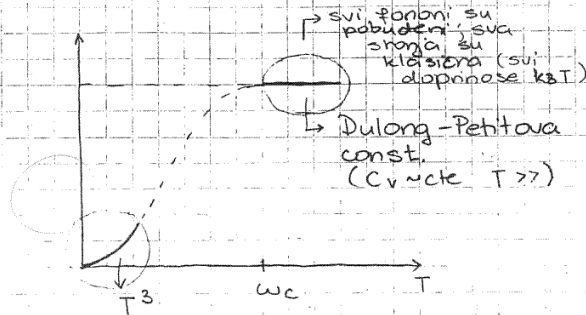
$$N = \int_0^{k_B T} D(\omega) d\omega \sim \int_0^{k_B T} \omega^{d-1} d\omega = \omega^d \Big|_0^{k_B T} = (k_B T)^d$$

$$U = N k_B T \sim T^{d+1} \quad \& \quad C_V = \frac{\partial U}{\partial T}$$

ekvipartitija

$$\Rightarrow C_V \sim T^d$$

Za 3D kristal ($d=3$) dobivamo: $C_V \sim T^3$ (Debyeov zakon)

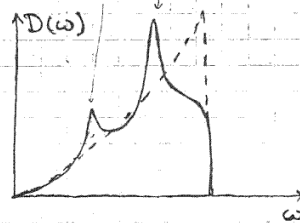


su dobro proračunati u Debye modelu (dobre su visokotemp i niskotemp granica)
 \rightarrow u prijelaznom području (u sredini) greška

Kako izračunati područje između? Trebalo bi poznavati pravu gustocu stanja u tom području (i disperzijsku relaciju). Bilo je više pokušaja proračunavanja.

Kako egzaktno izgleda gustoca stanja? (za akustičke fonone, za jednu granu)

Ima Van Hoveove singularitete: (npr. longitudinalnu)



Debye aproksimacija (u Debye modelu mi smo $D(\omega)$ aproksimirali nekim tokvim što nije tako loše - jako dobro!)

\Rightarrow ne očekuju se velika odstupanja niti u C_V .

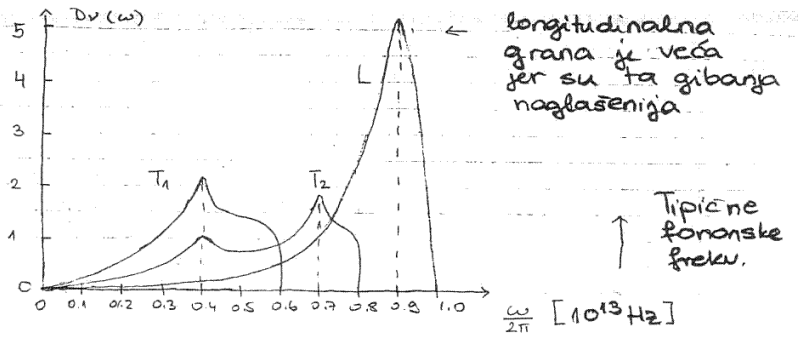
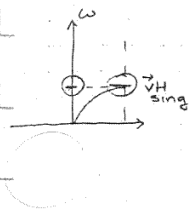
- \rightarrow (integrirano svojstvo - što se događa sa spektrom u sredini je izintegrirano). Specifična toplina ne daje posebno dobar uvid u svojstva rešetke.
- \rightarrow spektar za mali $k \rightarrow$ povezano s ponašanjem gustice za mali $\omega \rightarrow$ povezano sa specifičnom toplinom za mali T

Dakle, sve aproksimacije za C_V odnose se zapravo na aproksimacije u gustoci stanja - to je jedina moguća aproksimacija! (i aprox. disperzijske relacije vodi na $D(\omega)$).

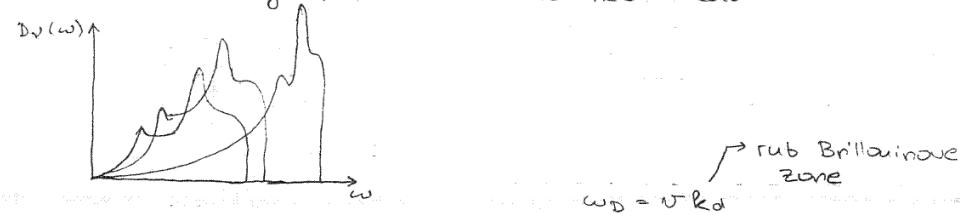
• Za više grana (superponira se)

Npr. Al - ima 1 atom / ćeliji \Rightarrow imat će samo akustičke grane.

Al:

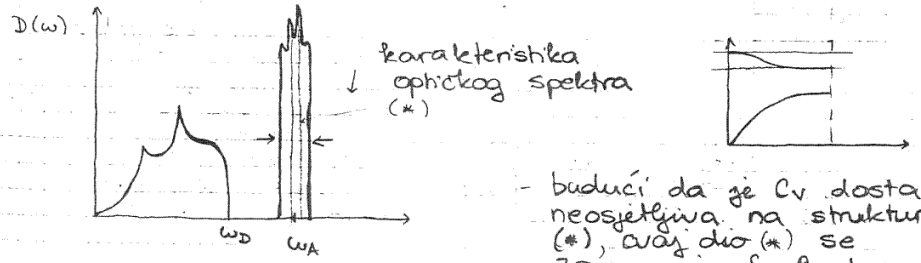


Dakle za više grana imat ćemo nešto kao:



Tipične cut-off frekvencije: $\hbar \omega_D \approx k_B T \approx 300 \text{ K} - 500 \text{ K}$

Sljedeća komplikacija: postojanje optičkih modova
 Optički spektar \rightarrow slaba disperzija
 \rightarrow uzrok! ∇ mali ω -prozor unutar kojeg \exists staja



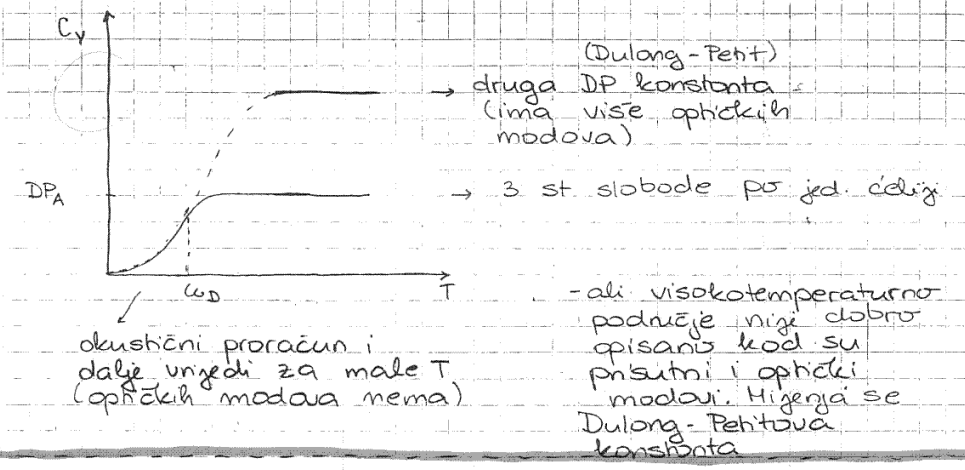
- buduću da je C_V dosta neosjetljiva na strukturu (*), ovaj dio (*) se zamenjuje δ -funkcijom (δ -pikom)
- $\rightarrow A \delta(\omega - \omega_A)$ \rightarrow optički fononi gruba gubavica! Superpozicija s tim
- $\rightarrow \omega_D$ i ω_A često nisu previše različiti

- opt. fononi donose (ugrubo) eksponencijalno male korekcije dok je T mala i klasičnu Debyeovu konstantu kod je temp. velika

- granice: $kT \ll \hbar \omega_A$ \rightarrow exp. malo pobudjeni
 $kT \gg \hbar \omega_A$ \rightarrow doprinos je don D-P pravilan

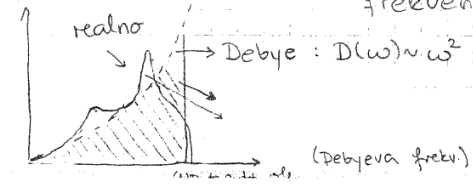
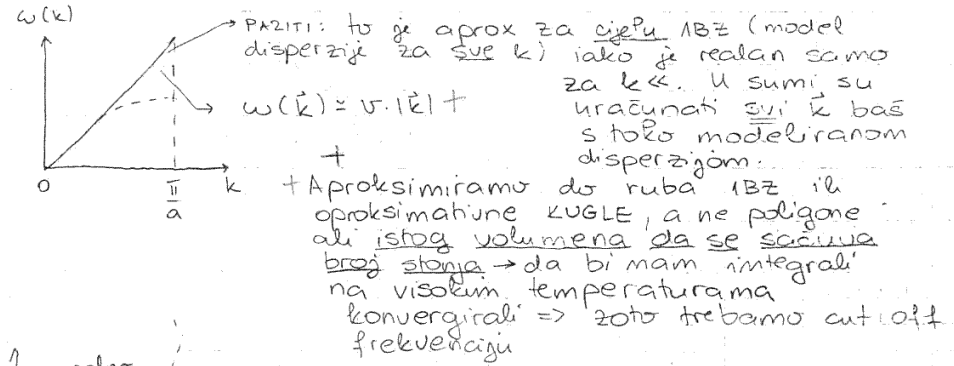
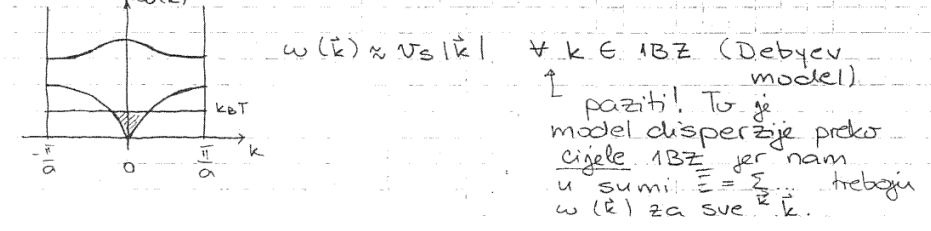
\rightarrow to je EINSTEINOV MODEL.

Einsteinov model je bolji od Debyeovog modela kod ima puno optičkih grana ili kod su $T \sim \omega_A$ (i za velike T)



Dakle: (rekapitulacija)

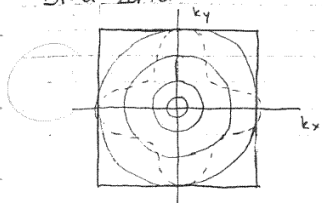
II Debyeov model - niske temperature



- površine (broj staja) ispod realne krivulje i Debyeove do cut offa ω_D moraju biti \approx iste (tu je najvažnije dobro pogoditi ω_D ...)

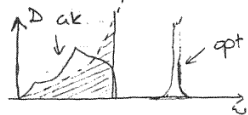
Na visokim temperaturama mora se dobiti Dulong-Petitov zakon!

Brill zona:

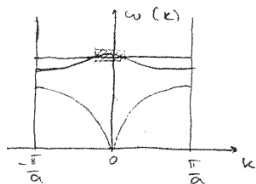


na rubu zone je konjunksko ponašanje

Ali Debyeov model ne uključivaća van Hoveove singularitete (optički modovi)! (mora se prigiti njih odrezati da bi se sačuvala broj stanja



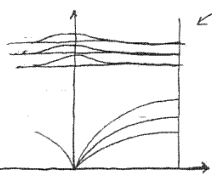
2) Einsteinov model - visoke temperature



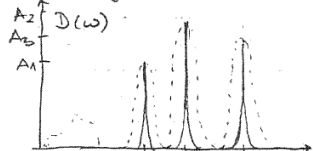
$\omega(k) \approx \text{cte} \quad \forall k \in \text{1BZ}$ (Einsteinov model)

nema disperzije $\omega = \omega_0$

Za više grana:



opet aprox za cijelu zonu (sui k) $\omega(k) \approx \text{cte}$

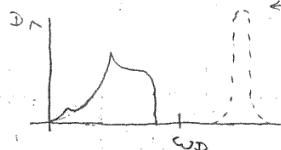
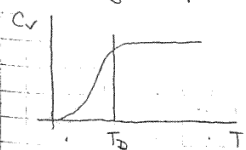


$$D(\omega) = \sum_{\alpha} A_{\alpha} \delta(\omega - \omega_{\alpha})$$

Einsteinov model dobro opisuje doprinos von Hoveovih singulariteta (optičke grane disperzije). U v.H. singularitetima ima mnogo stanja. Većina tih stanja pobudjuje se za velike T i tu je model dobar. Za male T u njima je samo eksponen - cijelno mali doprinos fonona ($n \sim e^{-\hbar\omega/kT}$) i tu model ne radi (jer ne opisuje doprinos popunjenog \uparrow akust.) Gustoća stanja modelirana je δ -funkcijama - nema disperzije (jer δ -funkcije nemaju širinu)

3) Debye + Einstein-a model (kombinacija)

u stvarnosti se doista javlja neka granična frekvencija do koje spektar "ide"



← Eventualne opt. modove, ako je potrebno, "nastukam" Einsteinovim modelom

Napomena: Is u Debyeovoj aproksimaciji

- akustički doprinos gustoći stanja (niske ω):

$$D(\omega) = D \cdot \Omega_d \left(\frac{1}{2\pi}\right)^d \frac{\omega^{d-1}}{v_s^d}$$

$$\frac{1}{v_s^d} = \frac{1}{D} \sum_{\alpha} \frac{1}{\Omega_d} \int \frac{d\Omega}{v_{\alpha}^d(\Omega)}$$
 (*)

Debyeova brzina

ukupni prostorni kut po kojem se integrira

usrednja vanje po prostornom kutu (dosta teško za izračunati)

→ ω_D = Debyeova frekvencija (najviša frekvencija u Debyeov modelu)

$$\omega_D = v_s \cdot k_D \quad (\text{najveći valni vektor u modelu})$$

Debyeov valni vektor

$\hbar\omega_D = k_B \Theta_D$ Debyeova temperatura (temperatura iznad koje su svi modovi eksitirani)

Srednja kvadratna brzina:

$$v_{av}^2 = \frac{1}{D} \sum_{\alpha} \frac{1}{\Omega_d} \int v_{\alpha}^2(\Omega) d\Omega$$

↓ "average"

→ v_{av} i v_D se ne razlikuju mnogo osim u slučaju anomalija

Male brzine daju glavni doprinos Debyeovoj brzini (def (*)), a male brzine u slučaju nekih anomalija:

Anomalije: BLACKMAN 1941-51

(Anizotropni) kubični kristal:

- to je onaj za koji je $\frac{C_{11}-C_{12}}{C_{44}} \ll 1$

jako izražena kubična simetrija (doleto od kugline = 1/3 mekši)

(za = 1 restourira se kuglina simetrija - izotropnost)

→ v se neda egzaktno izračunati u toj granici (Blackman - računao tu brzinu 10 godina)

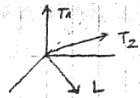
↳ ono što je dobio kao rezultat za srednju brzinu: \rightarrow uradio usrednjavanje po prostornom kutu

$$v_D^3 \approx v_1 \cdot v_2 \cdot v_3$$

→ $v_1^2 = \frac{C_{11}-C_{12}}{2S}$ pojavljuju se mala brzina (opisuje smik)

→ tu se mala brzina probila kao značajna za $v_D \approx v_1 \cdot v_2 \cdot v_3$ (najsporiji mod je došao do izražaja kao važan) → v_1 je mala u slučaju nestabilnosti kubijone rešetke

$$T_2: \quad v_2^2 = \frac{C_{44}}{S} \quad L: \quad v_3^2 = \frac{C_{11} + C_{12} + 2C_{44}}{2S}$$



Pojavljuju se meke od brzina koje se lakše mjere u akustičkim mjerenjima.

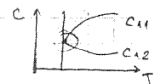
Srednja kvadratna brzina u kubičnom slučaju (egzaktno):

$$v_{AV}^2 = \frac{C_{11} + 2C_{44}}{3S} \rightarrow \text{primjetimo razliku: ne pojavljuju se mali faktori (dopinosi) (nema ni toga konstanti) (C_{11} - C_{12})}$$

Važno jer je nestabilnost u rešetci nastojala zbog $(C_{11} - C_{12}) \rightarrow 0$ tj. $C_{11} - C_{12} \ll 1$.

=> nema nestabilnosti (strukturnog prijelaza)

$$\text{tj. } \frac{C_{11} - C_{12}}{C_{44}} \ll 1$$



$M\omega^2 k^2 = k_B T$ → za mali ω , u jako velik (ampl. titranja) ⇒ prestaje vrijediti harmonička aproksimacija (izlazimo iz harmoničke granice) ⇒ idemo u područje faznog prijelaza

* primjer: $V_3 Si$

$$A(T) T^3 ?$$

Specifična toplina: $234 N k_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3$

izvod dodatku

$$C_V = \frac{12\pi^4}{5} N k_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 + \dots$$

$$\Theta_D = \frac{h v_D}{k_B} \left(\frac{6\pi^2 N}{L^3}\right)^{1/3}$$

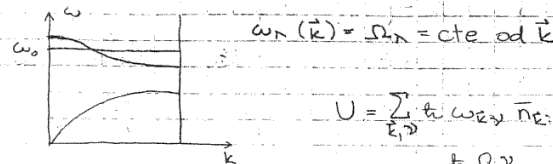
To shvaćamo kao razvoj po T/Θ_D , pa kad $\Theta_D \rightarrow 0$ ⇒ $\Theta_D \rightarrow 0$ ⇒ $T/\Theta_D \rightarrow \infty$ ⇒ model pada!

→ kad se približavamo nestabilnosti model ne valja! (razvoj nije dobar - neki koeficijent pada) → harmonička aprox zbog velikih pomaka nije dobra (to se onda popravljiva tenormalizacijskom grupom) up Debye



Dodatok iz statističke fizike - izvod Debyeovog, Einsteinovog modela.

1. Einsteinov model



$$U = \sum_{\vec{k}, \nu} \hbar \omega_{\vec{k}, \nu} \bar{n}_{\vec{k}, \nu} = \sum_{\vec{k}, \nu} \frac{\hbar \omega_{\vec{k}, \nu}}{e^{\frac{\hbar \omega_{\vec{k}, \nu}}{k_B T}} - 1} = \sum_{\nu} \frac{\hbar \Omega_{\nu}}{e^{\frac{\hbar \Omega_{\nu}}{k_B T}} - 1} \sum_{\vec{k}} 1 = N \sum_{\nu} \frac{\hbar \Omega_{\nu}}{e^{\frac{\hbar \Omega_{\nu}}{k_B T}} - 1}$$

uzmimo usrednjeno po polarizacijama (uzmimo isti dopinos za sve tri polariz.)

$$U = \frac{3N \hbar \Omega}{e^{\frac{\hbar \Omega}{k_B T}} - 1}$$

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = 3N k_B \left(\frac{\hbar \Omega}{k_B T}\right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar \Omega}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar \Omega}{k_B T}} - 1\right)^2}$$

Granični slučajevi:

1°) $k_B T \gg \hbar \Omega$ (visoke temp) ⇒ $e^{\frac{\hbar \Omega}{k_B T}} \approx 1 + \frac{\hbar \Omega}{k_B T} + \dots$

$$U = \frac{3N \hbar \Omega}{e^{\frac{\hbar \Omega}{k_B T}} - 1} \approx \frac{3N \hbar \Omega}{1 + \frac{\hbar \Omega}{k_B T} - 1} = 3N k_B T$$

$$C_V = 3N k_B$$

Dulong - Petit za visoke $T \rightarrow OK!$

2°) $k_B T \ll \hbar \Omega$ (niske temp)

$$U = \frac{3N \hbar \Omega}{e^{\frac{\hbar \Omega}{k_B T}} - 1} \approx 3N \hbar \Omega e^{-\frac{\hbar \Omega}{k_B T}}$$

$$C_V = 3N k_B \left(\frac{\hbar \Omega}{k_B T}\right)^2 e^{-\frac{\hbar \Omega}{k_B T}}$$

$$C_V \sim T^{-2} e^{-\frac{\hbar \Omega}{k_B T}}$$

lim $C_V = 0$ je OK ali

eksp. pod je prebrz. (puno brži od mjerenog $C_V \sim T^3$)

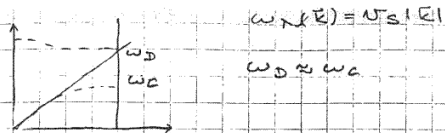
Model aproksimirano radi za opt. titranje jer dopinosi tih modova puno prije izlazi iz igre nego akustičkih tako T pada i teži ka 0. Dakle, stvar radi kod viših temperatura.

2. Debyeov model

Debye misli da Einsteinova pretpostavka da svi atomi u kristalu titraju istom Ω nije dobra (što se vidi i iz toga što se kristalom šire zvučari različitih frekvencija) i da je pravi model onaj u kojem atomi mogu titrati bilo kojom frekvencijom i to kao elastični kontinuum. Na osnovu toga daje disperziju:

$$\omega_{\nu}(\vec{k}) = v_{\nu} |\vec{k}|$$

(pp je dobra za $\lambda \gg a$ ($k \ll$) valja jer takav val ne vidi zrnatost kristala; da vidi bila bi drugačija disperzija)



$$\omega_D(k) = v_s |k|$$

$$\omega_D \approx \omega_c$$

Područje primjenjivosti modela: broj fonona \bar{n} nije zanemaru samo za $\hbar\omega \leq k_B T$ (ili malo više).

Kako je kristal konačan (kocka npr.) imamo u njemu konačan broj modova titranja (frekvencija) \Rightarrow Γ neka najveća (granična) među njima: ω_D

$$N = \sum_{\vec{k}} 1 = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int d^3k = \frac{L^3}{2\pi^2} \int_0^{k_{max}} k^2 dk = \frac{L^3}{2\pi^2} \frac{1}{v_s^3} \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega$$

$$= \frac{L^3}{2\pi^2 v_s^3} \frac{\omega_D^3}{3} \Rightarrow \omega_D = v_s \sqrt[3]{\frac{6\pi^2 N}{L^3}} \Rightarrow \omega_{min} = \frac{2\pi}{L} \approx \sqrt[3]{\frac{v_s}{L}} \quad v =$$

Debyeova temperatura:

$$\hbar \omega_D \approx k_B \Theta_D \Rightarrow \Theta_D = \frac{v_s \hbar}{k_B} \sqrt[3]{\frac{6\pi^2 N}{V}}$$

Opcenito:

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} \quad U = \left(\frac{\partial \beta F}{\partial \beta}\right)_V \quad Z = \prod_{\vec{k}} (1 + e^{\beta(\hbar\omega - E_i)} + e^{2\beta(\hbar\omega - E_i)} + \dots)$$

$$Z = \sum_{q_i} e^{-\beta E_i} = \sum_{\vec{k}} e^{-\beta \hbar \omega (\frac{n+1}{2})} \quad \hbar\omega = \frac{v_s \hbar k}{2} \quad \text{ispustimo } \frac{1}{2} \text{ (nije važno za } C) \\ = e^{-\frac{1}{2}\beta \hbar \omega} \sum_n e^{-n\beta \hbar \omega} = \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \quad Z = \prod_{\vec{k}} (1 - e^{-\beta \hbar \omega_{\vec{k}}})^{-1}$$

$$U = \bar{E} = -\frac{d}{d\beta} \ln Z$$

$$F = -k_B T \ln Z = -\frac{1}{\beta} \ln Z = -k_B T \sum_{\vec{k}} \ln Z$$

$$\frac{\partial F}{\partial \beta} = \frac{1}{\beta^2} \ln Z - \frac{1}{\beta Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \quad \frac{\partial \beta F}{\partial \beta} = F + \beta \frac{\partial F}{\partial \beta} \\ \Rightarrow U = \left(\frac{\partial \beta F}{\partial \beta}\right)_V = -\frac{1}{\beta} \ln Z + \beta \frac{1}{\beta} \ln Z - \frac{1}{\beta \beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \\ = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = U$$

1°) Niske temperature

$$F = -k_B T \sum_{\vec{k}} \ln Z = -3 k_B T \sum_{\vec{k}} \ln (1 - e^{-\beta \hbar \omega_{\vec{k}}}) = 3 k_B T \sum_{\vec{k}} \ln (1 - e^{-\beta \hbar \omega_{\vec{k}}})_{v=0}$$

$$\sum_{\vec{k}} \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k = \frac{V}{2\pi^2} \int k^2 dk = \frac{V}{2\pi^2 v_s^3} \int \omega^2 d\omega$$

$$\Rightarrow F = -\frac{3k_B T V}{2\pi^2 v_s^3} \int_0^{\omega_D} \omega^2 \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega})_{v=0} d\omega = \\ = -\frac{3(k_B T)^3 V}{2\pi^2 v_s^3 \hbar^3} \int_0^{\frac{\omega_D}{\hbar}} x^2 \ln(1 - e^{-x})_{v=0} dx = \\ \approx \frac{3V(k_B T)^3}{2\pi^2 v_s^3 \hbar^3} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{e^{-nx}}{n^2}\right]_{v=0} \int_0^{\infty} x^2 e^{-nx} dx \quad \text{razvoj: } \ln(1-y) = -\sum_{n=1}^{\infty} \frac{y^n}{n} \\ \int_0^{\infty} x^2 e^{-nx} dx = \frac{2}{n^3} \\ \frac{0}{T} \rightarrow \infty \text{ za } \Theta \gg T \\ \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{e^{-nx}}{n^4}\right)_{v=0} = \frac{V \pi^2 (k_B T)^3}{60 v_s^3 \hbar^3} \quad \text{izrazimo to preko } \zeta(4) \\ \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}$$

$$F = -\frac{\pi^4 N k_B T}{5} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3$$

$$U = \left(\frac{\partial \beta F}{\partial \beta}\right)_V = \frac{3\pi^4 N}{5} k_B T \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3$$

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3\pi^4 N}{5} k_B \left[\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 + 3\frac{T^2}{\Theta^3}\right] = \frac{3\pi^4 N k_B}{5} \cdot 4 \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3$$

$$C_V = \frac{12\pi^4 N k_B}{5} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \sim T^3$$

2°) Visoke temperature - na isti način se (kao u Einst. modelu iz $\sum \hbar \omega$ ($k_B T \gg \hbar \omega$)) dobiva

$$C_V = 3Nk_B$$

Napomena: Još jedan oblik rješenja za C_V :

Direktno iz: $U = 3 \sum_{\vec{k}} \frac{\hbar \omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1}$

$$U = 3 \frac{V}{2\pi^2 v_s^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1} \omega^2 d\omega = \frac{3V}{2\pi^2 v_s^3} \frac{(k_B T)^4}{\hbar^3} \int_0^{\frac{\omega_D}{k_B T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

$$= 9Nk_B T \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{\frac{\omega_D}{k_B T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

$$x = \beta \hbar \omega = \frac{\hbar \omega}{k_B T}$$

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \dots$$

$$\Rightarrow T = \frac{\hbar \omega}{k_B x} \quad \frac{\partial}{\partial T} = \frac{\partial x}{\partial T} \frac{\partial}{\partial x}$$

$$C_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{\frac{\omega_D}{k_B T}} \frac{x^4 dx}{(e^x - 1)^2}$$

$$= -\frac{\hbar \omega}{k_B T^2} \frac{\partial}{\partial x} \\ = -\frac{1}{T} x \frac{\partial}{\partial x}$$