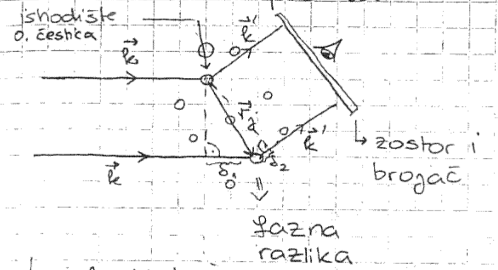
Ⅳ Raspršenje zračenja na kristalima

Uzimamo skup (sustav) čestica velike mase na koji i puštamo neko zračenje koje se na tom sustavu čestica raspršava.



↳ ishodište uzmemo u jednoj od tih čestica

PP raspršenje je elastično u smislu da se energija čestica koje se raspršuju sačuva:
$|\vec{k}| = |\vec{k}'|$

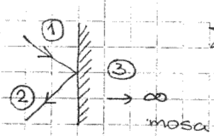
↳ masa čestica na kojim se raspršuje zračenje je velika

$\vec{k}' - \vec{k} = \vec{q}$ prijenos impulsa

Kod je masa čestica na kojim se raspršuje zračenje jako velika ($\gg$ od mase čestica koje se raspršuju) => prijenos energije je mali, a prijenos valnog vektora je veliki.

③ $|\vec{p}_1|$ nije nužno $|\vec{p}_2|$

„Elastično" raspršenje (! ne poistovjetiti s makroskopskim elastičnim sudarom!)



$\sum \vec{p}_i = 0$

$E_1 = E_2$

↗ ovdje čestica ne predaje energiju nego samo impuls

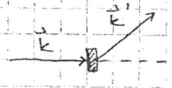
↳ kao kod kuglica naleti na zid i elastično se odbije.

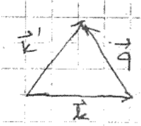
$\sim \frac{\hbar}{M}$ → za veliku masu iona => $\hbar\omega \ll E_{FOTONA}$

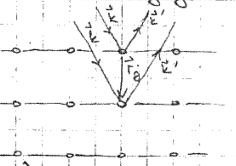
Elastično raspršenje: $|\vec{k}| = |\vec{k}'|$, $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{q}$, $\omega = \omega'$

↳ prijenos impulsa ≠ 0
prijenos energije = 0

$\vec{r}$ – položaj zastora



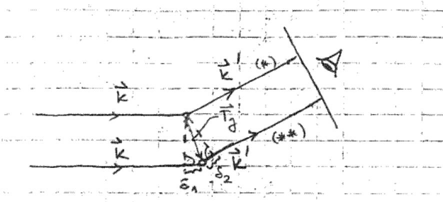




Zanima nas interferencija tj. relativna faza 2 vala (raspršena)

Dalje PP da se zračenje raspršuje na svakom čvorištu posebno. Svako čvorište ima udarni presjek $a(\vec{q})$ ($\forall$ č. $\exists$) koji ovisi o $\vec{q} = (\vec{k} - \vec{k}')$. Ulazne čestice su ekvivalentne.

Dakle: $a(\vec{q})$ – amplituda za raspršenje zračenja na jednom atomu (čvorištu) za smjer $\vec{q}$.



$\exists$ razlika u fazi između (*) i (**) jer jedna zraka treba preći veći optički put.

$\delta_1 = \frac{\vec{k} \cdot \vec{r}_j}{k}$ $\qquad |\vec{k}| = |\vec{k}'| = k$

$\delta_2 = -\frac{\vec{k}' \vec{r}_j}{k}$ $\qquad \delta_1 + \delta_2 = \frac{(\vec{k} - \vec{k}')\vec{r}_j}{k}$

$k \cdot (\delta_1 + \delta_2) = (\vec{k} - \vec{k}')\vec{r}_j$
$= -\vec{q}\vec{r}_j = \varphi$ zaostatak u fazi za česticu j

raspršeni val

s 1. atoma: $a(\vec{q}) e^{i\vec{k}'\vec{r}}$ ↗ položaj zastora (oka)

s 2. atoma: $a(\vec{q}) e^{i(\vec{k}'\vec{r} + \varphi)}$

↳ razlika u fazi $(-\vec{q} \cdot \vec{r}_j)$

Amplituda raspršenog vala detektirana na zastoru:
(Ukupna amplituda raspršenja)

$$A(\vec{q}) = \underset{\substack{\downarrow \\ \text{atomskog porijekla}}}{a(\vec{q})} \underbrace{\sum_j e^{-i\vec{q}\vec{r}_j}}_{\text{kristalnog porijekla}}$$

(suma po svim česticama)

atomskog porijekla (pretpostavili smo da je ista za sve atome)
→ znamo $a(\vec{q})$ iz atomske fizike

kristalnog porijekla (svojstvo slobodnog sustava – sustava bez zračenja)

ovisi o izboru koordinatnog ishodišta

– glavni problem je provesti gornju sumaciju

Mi ćemo promatrati intenzitet. Ukupni intenzitet:

$$|A|^2 = a^2(\vec{q}) \sum_{i,j} e^{-i\vec{q}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)}$$

↗ rel. koordinata pa se ne moramo brinuti o mjestu ishodišta

(gledamo)

Napomena: Intenzitet mjerimo dovoljno dugo obzirom na karakteristična vremena sustava.
=> prethodno treba usrednjiti preko vremena ekspozicije!
(dulja od karakterističnih vremena u našem sustavu; npr. fononske frekvencije su $\sim 10^{13}$ Hz => kar. vr. $\sim 10^{-13}$ s
→ lako postići vremena duža od toga)

Dakle, ono što mjerimo je intenzitet usrednjen preko perioda (slikamo aparatom ili se služimo brojačem).

!Važno: Vremenska usrednjenja (preko intervala u kojem vršimo mjerenje) zamjenjuju se termodinamičkim (vode na) usrednjenjem po ansamblu (mikrokanonski, kanonski, velekanonski; kako nam odgovara sistem).
↗ N const, E const ↗ N const E ≠ const ↳ N ≠ const, E ≠ const

ergodska hipoteza

Termodinamičko usrednjenje:

$$\underbrace{\overline{|A|^2}} = \underbrace{a^2(\vec q)}_{\text{informacija o zračenju}} \underbrace{\sum_{ij} \langle e^{-i\vec q(\vec r_i - \vec r_j)} \rangle}_{\text{samo karakteristika sustava, nema inf. o zračenju}}$$

} vrlo snažna formula

↳ opisuje odgovor na zračenje kao nešto što je proporcionalno (opisano) termodinamičkom svojstvu u odsustvu zračenja! (to je tipična situacija)

↳ korelacija unutar sistema

Mjereći raspršenje dobivamo informaciju o termodinamičkim korelacijama u gibanju čestica.
Odgovor sistema na vanjsko polje dano je fluktuacijama u odsustvu polja.
Ovo je specijalan slučaj fluktuaciono-disipacionog teorema (fluktuacije karakteriziraju sistem u odsustvu polja, a disipacije karakteriziraju sistem u prisustvu polja).

$$\langle \ldots \rangle \equiv \sum_i p_i \langle i | \ldots | i \rangle$$

→ statistički prosjek u termički ravnotežnom stanju → usrednjenje po svim međustanjima;

p_i je vjerojatnost nalaženja u i-tom stanju.

STATISTIČKA:

bilo koje od stanja u širini raspodjele vjerojatnosti možemo uzeti kao ravnotežno → između njih [illegible] fluktuacije

Nasumični model oponaša jedan realni sistem u termodinamičkoj ravnoteži, ako pretpostavimo da ∃ termalizacijsko vrijeme τ_0 takvo, da raspodjela čestica u danom trenutku nije nikako korelirana sa raspodjelom u trenutcima, koji su od njega udaljeni za više od τ_0.

Termalizacijska skala - vrijeme nakon kojega možemo smatrati da su položaji i brzine čestica statistički nezavisni ili <u>nekorelirani</u> u odnosu na one, u trenutku početka opažanja.

To znači, ako mjerimo neku fizikalnu veličinu $f(t)$ tokom vremena značajno dužeg od τ_0, onda se izmjerena prosječna vrijednost te veličine

$$\overline{f} = \lim_{\Delta T \gg \tau_0} \frac{1}{\Delta T} \int_{\Delta T} f(t)\,dt$$

ponaša kao da je dobivena usrednjavanjem preko nasumično odabranih položaja i brzina.

Jedna određena realizacija položaja i brzina zove se konfiguracija sistema. Svaka se određena konfiguracija pojavljuje točno jedanput, tako da je ukupan broj sistema, između kojih biramo jedan uzorak jednak ukupnom broju različitih konfiguracija danog sistema.
Kada nađemo općeniti opis konfiguracije, te svim konfiguracijama pridijelimo jednaku vjerojatnost, imat ćemo Gibbsov univerzalni nasumični model koji se zove ansambl. Pojedine konfiguracije, tj. zamišljeni sistemi među kojima uzimamo nasumični uzorak, zovu se članovi ansambla.
Svaki član ansambla odgovara jednoj točki u faznom ili konfiguracionom prostoru.

Broj članova ansambla u elementu volumena faznog prostora

$$d\Gamma = d\vec p\, d\vec q \equiv d^3p_1 \ldots d^3q_N$$

je dan sa

$$P(\vec p, \vec q)\, d\Gamma$$

gdje se pojavljuje funkcija raspodjele članova ansambla.
Vjerojatnost da će nasumce odabrani sistem imati konfiguraciju $(\vec p, \vec q)$ je:

$$\rho(\vec p, \vec q)\, d\Gamma = \frac{P(\vec p, \vec q)\, d\Gamma}{\int_\Gamma P(\vec p, \vec q)\, d\Gamma}$$

↳ po cijelom volumenu f. p. koji je dostupan našem sistemu.

Ponovimo, da se članovima ansambla pridjeljuje a priori jednaka vjerojatnost da budu opaženi. Ova pp je razuman odraz našeg neznanja o sistemu. (i uvodi se nakon što smo uključili svo svoje znanje o sistemu)

6.3.2002. elastično raspršenje: laka čestica - teška meta

$$I(\vec{q}) = \underbrace{a^2(\vec{q})}_{\text{udarni presjek za raspršenje na danom atomu}} \sum_{i,j} \langle e^{i\vec{q}(\vec{r}_i(t)-\vec{r}_j(t))} \rangle$$

↳ energija sačuvana; pozicije čestica u istom vremenskom trenutku (→ tu ulazi elastičnost raspršenja)
→ čestice su teške, nemaju se vremena gibati dok putuje ulazna čestica ⟹ nema informacije (direktno) o vremenskoj evoluciji sistema (nego samo posredno preko prostornih korelacija

↳ usrednjenje po vremenu t koje je dugo spram karakterističnih vremena zamjenjujemo usrednjenjem preko statističkog ansambla

$$\underbrace{I(\vec{q})}_{\text{mjerimo}} = a^2(\vec{q}) \underbrace{\sum_{i,j} \langle e^{i\vec{q}\vec{r}_i} e^{-i\vec{q}\vec{r}_j} \rangle}_{\text{dobivamo korelacijsku funkciju}}$$

⟹ dobivamo korelacijsku funkciju

Korelacijsku funkciju gledamo na dva načina:

1)
$$e^{-i\vec{q}\vec{r}_j} = \int \delta(\vec{r}-\vec{r}_j)\, e^{-i\vec{q}\vec{r}}\, d\vec{r}$$

ovaj $\vec{r}$ nije položaj čestica

$$I(\vec{q}) = a^2(\vec{q}) \int d\vec{r}\, d\vec{r}\,'\, e^{i\vec{q}(\vec{r}-\vec{r}\,')} \sum_{i,j} \langle \delta(\vec{r}-\vec{r}_i)\, \delta(\vec{r}\,'-\vec{r}_j) \rangle$$

$$n(\vec{r}) = \sum_i \delta(\vec{r}-\vec{r}_i)$$

(oko točke $\vec{r}$)

tvrdimo da je ova funkcija **gustoća čestica** (pobrojavamo čestice u danom volumenu preko kojeg smo integrirali)

↳ i dalje podrazumijevamo usrednjenje (ispuštamo oznaku $\overline{I}(\vec{q}) \to I(\vec{q})$)
$\overline{|A|^2} = I(\vec{q})$

$\int n(\vec{r})\, d^3r$ je broj čestica u $\int d^3r$ volumenu. ⟹ to je stvarno gustoća

$$I(\vec{q}) = a^2 \int d\vec{r}\, d\vec{r}\,'\, e^{i\vec{q}(\vec{r}-\vec{r}\,')} \langle n(\vec{r})\, n(\vec{r}\,') \rangle$$

↳ dvostruki Fourierov transformat ali za isti $\vec{q}$ od korelacijske funkcije gustoća-gustoća (korelacione)

(Vremensko usrednjenje možemo zamijeniti termodinamičkim ako je određena termodinamička korelacijska funkcija)

Specijalno: **pp sistem homogen** (sve točke ekvivalentne) → npr. plin, tekućina.
(što nije dobro za kristal, dobro za plin, tekućinu)

$$\langle n(\vec{r})\, n(\vec{r}\,') \rangle = \langle n(\vec{r}-\vec{r}\,')\, n(0) \rangle$$

↑ bilo koja točka u sistemu

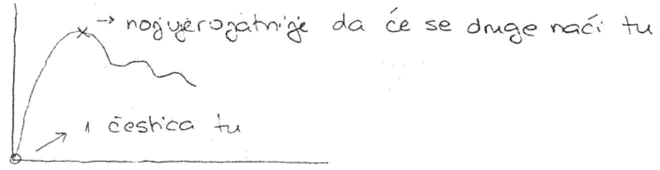
$I(\vec{q})$ ovisi samo o relativnim pomacima (jer su sve točke ekvivalentne) ⟹ jedan integral izbacujemo (tj. uzeli smo ishodište u $\vec{r}\,'=0$; ishodište može biti u bilo kojoj točki)

$$\overbrace{I(\vec{q})}^{\text{mjerimo}} = a^2 V \int d\vec{r}\, e^{i\vec{q}\vec{r}} \overbrace{\langle n(\vec{r})\, n(0) \rangle}^{\text{korelacijska funkcija gustoća-gustoća}}$$

↳ obrnutom Fourierovom transformacijom dobivamo $\langle n(\vec{r})\, n(0) \rangle \ \forall \vec{r}$
⟹ daje potpunu informaciju (ogromna informacija)

↳ **Fourierov transformat** korelacione funkcije gustoća-gustoća (Takva je SUSCEPTIBILNOST → mjeri odziv sistema na vanjsku smetnju)

- mjerenjem intenziteta dobivamo korel. f-ju gustoća-gustoća
- fluktuacije oko prosječne vrijednosti su korelirane
- korelaciona funkcija u sebi sadrži informaciju o vjerojatnosti → vjerojatnost da je gustoća u 0 n(0) uz uvjetnu vjerojatnost da je vjerojatnost u $\vec{r}$ $n(\vec{r})$ (ovisi o vjerojatnosti da čestica iz $\vec{r}\,'$ (0) prođe u $\vec{r}$:)



→ Gustoća se računa u odsustvu smetnje!

VAŽNO: uz pp linearnog odziva vrijedi [Bornova aprox. → → čestica se samo jednom rasprši]:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega\, dE} = \mathbb{C} \cdot I(\vec{q}, \omega)$$

: Van Hoveova formula za dif. udarni presjek

$$\mathbb{C} = \frac{k'}{k} \left(\frac{M}{2\pi}\right)^2 |V_q|^2$$

→ za neelastično raspršenje

Povezuje dif. udarni presjek (mjeren u nekom pokusu) s korelacionom funkcijom koja opisuje dinamičku strukturu sustava
Formula je potpuno općenita (vrijedi za bilo koje raspršenje na višečestičnom sustavu)

U slučaju kod imamo posla sa **kristalom** (izvod $I(\vec{q})$ za kristal):

$\vec{r}_j = \vec{R}_j + \vec{u}_j$ → pp. ≪ (pomaci mali spram spram udaljenosti između dva atoma tj. spram ekvilibriumskih pozicija)

$i = j + \delta \qquad \sum_i f(i) = \sum_\delta f(j+\delta)$ $\qquad \int e^{i\omega t} u(t)\, dt$

$$I(\vec{q}) = a^2(\vec{q}) \sum_{ij} \langle e^{i\vec{q}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \rangle$$

termolno usrednjenje

$$I(\vec{q}) = a^2 \sum_{j,\delta} e^{i\vec{q}\underbrace{(\vec{R}_{j+\delta} - \vec{R}_j)}_{\vec{R}_j + \vec{R}_\delta - \vec{R}_j = \vec{R}_\delta}} \langle [\overset{Ⓘ}{1} + i\vec{q} \overset{Ⓘ Ⓘ}{(}\vec{u}_{j+\delta} - \vec{u}_j) - \frac{1}{2}(\vec{q}(\vec{u}_{j+\delta} - \vec{u}_j))^2 + \ldots] \rangle$$

$\overset{\text{mali}}{\exp[iq(\vec{u}_{j+\delta} - \vec{u}_j)]}$ razvijamo (slično harm. aprox.)

sumacija po j i susjedima ($\delta = 1$ => 1. susjed, $\delta = 2$ drugi itd.)

$\vec{R}_i - \vec{R}_j$ = relativna udaljenost čvorova
$\vec{u}_i - \vec{u}_j$ = relativni pomak čestice

td korel.

- pojavit će se pomak-pomak korelacijske funkcije

Ⓘ prvi član

$$\sum_\delta \sum_j e^{i\vec{q}\vec{R}_\delta} = \underbrace{\sum_\delta e^{i\vec{q}\vec{R}_\delta}}_{N\delta_{\vec{q},\vec{G}}} \cdot \overbrace{\sum_j 1}^{=N} = N^2 \delta_{\vec{q},\vec{G}}$$

$\vec{G}\cdot\vec{R} = 2\pi$ $\qquad \vec{G}$ vektor recipročne rešetke

$\vec{q} = 0$ => suma jedinica → N

$\vec{q} \neq 0$ $\Big]$ $\vec{q} \neq \vec{G}$ (nije jedan od vektora $\vec{G}$) => → 0
$\vec{q} = \vec{G}$ => $\vec{G}\cdot\vec{R}_\delta = 0$ → N

↳ Braggov zakon (imamo maksimume samo u smjerovima recipročne rešetke)

Ⓘ drugi član

$$\sum_{i,j} e^{i\vec{q}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)}(\vec{u}_i - \vec{u}_j) = \sum_j e^{-i\vec{q}\vec{R}_j}\vec{u}_q - \sum_i e^{i\vec{q}\vec{R}_i}\vec{u}_{-\vec{q}}$$

$$\vec{u}_q = \sum_i \vec{u}_i e^{i\vec{q}\vec{R}_i} \qquad = \delta_{\vec{q},\vec{G}}(\vec{u}_q - \vec{u}_{-q}) = 0$$
$$= \vec{u}_{\vec{G}} - \vec{u}_{-\vec{G}}$$

↳ Nakon Fourierovog transformata linearni član otpoda (i prije usrednjenja)

Ⓘ Treći, kvadratni član:

$$\sum_\delta e^{i\vec{q}\vec{R}_\delta}\left(-\frac{1}{2}\right)\sum_j \langle [\vec{q}(\vec{u}_{j+\delta} - \vec{u}_j)]^2 \rangle =$$

$$[\vec{q}(\vec{u}_i - \vec{u}_j)]^2 = \vec{q}(\vec{u}_i - \vec{u}_j)\vec{q}(\vec{u}_i - \vec{u}_j) = (\vec{q}\vec{u}_i - \vec{q}\vec{u}_j)\cdot(\vec{q}\vec{u}_i - q\vec{u}_j)$$

$$= (\vec{q}\vec{u}_i)^2 + (\vec{q}\vec{u}_j)^2 - 2(\vec{q}\vec{u}_i)(\vec{q}\vec{u}_j)$$

daju isti doprinos kod se prosumira pa stavljamo da je to $2(\vec{q}\cdot\vec{u}_j)$

$$= 2(q\vec{u}_j)^2 - 2(\vec{q}\,u_{j+\delta})(\vec{q}\vec{u}_j)$$

$$\Rightarrow \doteq \sum_\delta e^{i\vec{q}\vec{R}_\delta} \sum_j [\overset{Ⓐ}{\underbrace{\langle(\vec{q}\,\vec{u}_{j+\delta})(\vec{q}\vec{u}_j)\rangle}} - \overset{Ⓑ}{\langle(\vec{q}\vec{u}_j)^2\rangle}]$$

korelacijska funkcija pomak-pomak (korelacijska funkcija između dva čvorišta pomaknuta za δ)

korel. f-ja u istom čvorištu

Dalje uvodimo Fourierov transformat od $\vec{u}_j$ i još ga (jer je vektor) rastavimo po komponentama u smjeru vektora polarizacije (3D harmoničkog problema) → to nam dijagonalizira sustav!

$$\vec{u}_j = \sum_{\lambda,p} \underset{\text{polarizacija}}{\vec{e}_{\lambda p}}\, u_{\lambda p} e^{i\vec{p}\vec{R}_j} \qquad \vec{u}_{j+\delta} = \sum_{\lambda'}\sum_{\vec{p}'} \vec{e}_{\lambda\vec{p}'} u_{\lambda\vec{p}'} e^{+i\vec{p}'\overset{\vec{R}_j + \vec{R}_\delta}{\vec{R}_{j+\delta}}}$$

Sada možemo provesti sumu po j:

$$(*) \qquad \sum_j e^{i(\vec{p}+\vec{p}')\vec{R}_j} = N\cdot\delta_{\vec{p}+\vec{p}',\overset{0}{\vec{G}}}$$

sve funkcije koje ovise o $\vec{p}, \vec{p}'$ su periodične u $\vec{G}$.

(zatvorenost Four. komp.)

$$Ⓐ: \langle \sum_j (\vec{q}\,\vec{u}_{j+\delta})(\vec{q}\,\vec{u}_j)\rangle = \langle \sum_{\substack{\vec{p},\vec{p}' \\ \lambda,\lambda'}} (\vec{q}\,\vec{e}_{\lambda\vec{p}})(\vec{q}\,\vec{e}_{\lambda'\vec{p}'})\cdot e^{+i\vec{p}\vec{R}_j} e^{i\vec{p}'(\vec{R}_j + \vec{R}_\delta)} \cdot u_{\lambda\vec{p}} u_{\lambda'\vec{p}'}\rangle$$

$$= \langle \sum_{\substack{\vec{p},\vec{p}' \\ \lambda,\lambda' \\ j}} (\vec{q}\,\vec{e}_{\lambda\vec{p}})(\vec{q}\,\vec{e}_{\lambda'\vec{p}'})\, u_{\lambda\vec{p}} u_{\lambda'\vec{p}'} \underline{e^{i(\vec{p}+\vec{p}')\vec{R}_j}}\, e^{i\vec{p}'\vec{R}_\delta} \rangle$$

$$= N \sum_{\substack{\vec{p}\vec{p}' \\ \lambda\lambda'}} \delta_{\vec{p}+\vec{p}',\vec{G}} (\vec{q}\,\vec{e}_{\lambda\vec{p}})(\vec{q}\,\vec{e}_{\lambda'\vec{p}'})\cdot e^{i\vec{p}'\vec{R}_\delta} \langle u_{\lambda\vec{p}} u_{\lambda'\vec{p}'}\rangle$$

$$N \sum_{\substack{\vec{p} \\ \lambda,\lambda'}} (\vec{q}\,\vec{e}_{\lambda\vec{p}})(\vec{q}\,\vec{e}_{\lambda'\vec{G}-\vec{p}})\, e^{i(\vec{G}-\vec{p})\vec{R}_\delta} \langle u_{\lambda\vec{p}} u_{\lambda'\vec{G}-\vec{p}}\rangle$$

$$e^{i\underbrace{\vec{G}\vec{R}_\delta}_{=0}} = 1 \quad \text{jer } \vec{G} \perp \vec{R}_\delta$$

pr.

jedinstvenost F. razvoja => $\vec{e}_{\lambda'\vec{G}-\vec{p}} = \vec{e}_{\lambda'-\vec{p}} \qquad u_{\lambda'\vec{G}-\vec{p}} = u_{\lambda'-\vec{p}}$
(periodičnost u rec. prostoru)

$$= N \sum_{\substack{\vec{p} \\ \lambda\lambda'}} (\vec{q}\,\vec{e}_{\lambda\vec{p}})(\vec{q}\,\vec{e}_{\lambda'-\vec{p}})\, e^{-\vec{p}\vec{R}_\delta} \langle u_{\lambda\vec{p}} u_{\lambda'-\vec{p}} \rangle$$

Ⓑ $$\langle \sum_{j} (\vec{q}\,\vec{u}_j)^2 = \langle \sum_{\substack{\vec{p},\vec{p}' \\ \lambda,\lambda' \\ ⓙ}} (\vec{q}\,\vec{e}_{\lambda\vec{p}})(\vec{q}\,\vec{e}_{\lambda',\vec{p}'}) u_{\lambda\vec{p}} u_{\lambda'\vec{p}'} \underbrace{e^{i\vec{p}\vec{R}_j} e^{i\vec{p}'\vec{R}_j}}_{e^{i(\vec{p}+\vec{p}')\vec{R}_j}} \rangle$$

lokalan
član

$$\xrightarrow{\quad} = N\,\delta_{\vec{p}+\vec{p}',\vec{G}}$$ zbog periodičn. $\vec{p}' = -\vec{p}$ nakon sumacije

$$= N \sum_{\substack{\vec{p} \\ \lambda,\lambda'}} (\vec{q}\,\vec{e}_{\lambda\vec{p}})(\vec{q}\,\vec{e}_{\lambda',-\vec{p}}) \langle u_{\lambda\vec{p}} u_{\lambda',-\vec{p}} \rangle$$

$$\sum_{\delta} e^{i\vec{q}\vec{R}_\delta}(A-B) = N \sum_{\substack{\vec{p} \\ \lambda,\lambda'}} \Big[(\vec{q}\,\vec{e}_{\lambda\vec{p}})(\vec{q}\,\vec{e}_{\lambda',-\vec{p}}) \langle u_{\lambda\vec{p}} u_{\lambda'-\vec{p}} \rangle \cdot$$

$$\cdot \underbrace{\sum_{\delta} e^{i(\vec{q}-\vec{p})\vec{R}_\delta}}_{N\,\delta_{\vec{q}-\vec{p},0}} - (\vec{q}\,\vec{e}_{\lambda\vec{p}})(\vec{q}\,\vec{e}_{\lambda',-\vec{p}}) \langle u_{\lambda\vec{p}} u_{\lambda'-\vec{p}} \rangle \underbrace{\sum_{\delta} e^{i\vec{q}\vec{R}_\delta}}_{N\,\delta_{\vec{q}\vec{G}}} \Big]$$

$$= N^2 \Big[\sum_{\lambda\lambda'} (\vec{q}\,\vec{e}_{\lambda\vec{q}})(\vec{q}_{\lambda',-\vec{q}}) \langle u_{\lambda q} u_{\lambda',-\vec{q}} \rangle - \delta_{\vec{q}\vec{G}} \sum_{\substack{\vec{p} \\ \lambda,\lambda'}} (\vec{q}\,\vec{e}_{\lambda\vec{p}})(\vec{q}\,\vec{e}_{\lambda',-\vec{p}}$$

$$\cdot \langle u_{\lambda\vec{p}} \cdot u_{\lambda',-\vec{p}} \rangle \Big]$$

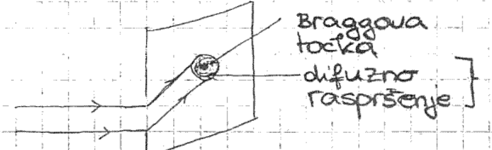
=> ukupni rezultat:

$$I(\vec{q}) = a^2 N^2 \Big\{ \delta_{\vec{q}\vec{G}} \Big[1 - \overbrace{\sum_{\substack{\vec{p} \\ \lambda,\lambda'}} (\vec{q}\,\vec{e}_{\lambda\vec{p}})(\vec{q}\,\vec{e}_{\lambda',\vec{p}}) \langle u_{\lambda\vec{p}} u_{\lambda'-\vec{p}} \rangle}^{\equiv 2W;\ \text{Debye-Wallerov član}} \Big]$$

$$+ \sum_{\lambda\lambda'} (\vec{q}\,\vec{e}_{\lambda\vec{q}})(\vec{q}\,\vec{e}_{\lambda',-\vec{q}}) \langle u_{\lambda\vec{q}} u_{\lambda'-\vec{q}} \rangle \Big] \Big\}$$

!!! važan izraz

- Prvi član (uz $\delta_{\vec{q}\vec{G}}$) postoji ($\neq 0$) samo u Braggovim točkama ($\vec{q} = \vec{G}$) $\Rightarrow 1 - \ldots\ldots$
- postoji za svaki $\vec{q}$ => difuzno raspršenje



posljedica toga što smo dozvolili nered u vibraciji rešetke (raspršivači više nisu fiksni u Bragg. točkama nego se pomiču)

Smanjenje intenziteta u Braggovim točkama posljedica je termičkog gibanja rešetke ($\equiv 2W$)
To smanjenje je opisano Debye-Wallerovim članom.

Intenzitet se seli u okolinu Braggove točke ($\vec{q} \neq \vec{G}$), to je intenzitet izgubljen u Braggovoj točki → raspršenje postoje DIFUZNO (posljedica termičkog gibanja oko ravnotežnog položaja)

- Analiza korelativnih funkcija:

U harmoničkoj aproksimaciji polarizacija $\vec{e}_{\lambda\vec{q}}$ dijagonalizira sustav → nema međusobne veze fonona za različite $(\vec{q}, \lambda)$:

(baš tako smo izabrali polarizacije - to su bili normalni modovi - FONONI)

$$\langle u_{\lambda\vec{q}} u_{\lambda'-\vec{q}} \rangle \overset{H.A.}{=} \delta_{\lambda\lambda'} \langle u_{\lambda\vec{q}} \underbrace{u_{\lambda-\vec{q}}}_{u^*_{\lambda\vec{q}}} \rangle =$$

$$\vec{u}_j = \sum_{\lambda,\vec{q}} \vec{e}_{\lambda\vec{q}}\, u_{\lambda\vec{q}}\, e^{i\vec{q}\vec{R}_j}$$

$$\vec{u}_j^{\,*} = \sum_{\lambda,\vec{q}'} \vec{e}_{\lambda\vec{q}'}\, u^*_{\lambda\vec{q}'}\, e^{-i\vec{q}'\vec{R}_j} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{jer su} \\ \text{pomaci realni}}}{=} \vec{u}_j = \sum_{\lambda,\vec{q}} \vec{e}_{\lambda\vec{q}}\, u_{\lambda\vec{q}}\, e^{i\vec{q}\vec{R}_j},$$

$$\vec{q} = -\vec{q}'$$

$$= \sum_{\lambda,\vec{q}'} \vec{e}_{\lambda-\vec{q}'}\, u_{\lambda-\vec{q}'}\, e^{-i\vec{q}'\vec{R}_j}$$

$$\Rightarrow \quad \vec{e}_{\lambda\vec{q}'} = \vec{e}_{\lambda-\vec{q}'} \qquad u^*_{\lambda\vec{q}'} = u_{\lambda-\vec{q}'}$$

$$\Rightarrow I(\vec{q}) = a^2 \Big[N^2 \delta_{\vec{q}\vec{G}} - N^2 \delta_{\vec{q}\vec{G}} \sum_{\lambda,\vec{p}} (\vec{e}_{\lambda\vec{p}}\,\vec{q})^2 \langle \overbrace{u_{\lambda p} u_{\lambda-p}}^{\langle |u_{\lambda p}|^2 \rangle} \rangle$$

$$+ N^2 \sum_{\lambda} (\vec{e}_{\lambda q} \cdot \vec{q})^2 \underbrace{\langle u_{\lambda q} u_{\lambda-q} \rangle} \Big]$$

∄ korelacije između različitih grana u harmoničkoj aproksimaciji (uvodi nezavisne koordinate, nezavisne harmoničke oscilatore).

↓ korelaciona funkcija Fourierovih komponenti u istoj grani

Dakle: uvedene su pretpostavke:

1. pp raspršenje zračenja ide na svakom atomu posebno (a)
=> interferencija ide sa svakog atoma posebno
(em. val kod pada na kristal veže se na dipol
→ a opisuje vezanje zračenja na atom - dipol → atomi
↳ to je česta situacija, ali se nekad zna dogoditi da je dipol kolektivan pa je prethodno generalno, ali ne sasvim generalno → zračenje se vezuje na dipol cijele molekule pa priča ne ide ovako)

2. pp raspršenje elastično

↳ kako ukloniti tu pp : $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}'$
$\Omega = \omega' - \omega$

→ u elastičnog aprox: $\Omega = 0$
$|\vec{k}| = |\vec{k}'|$

3. pp: Harmonički razvoj po malim pomacima
(mogli smo uzimati i više članove, pa njih uračunati u harmoničku aproksimaciju → Gaussova teorija)

$$I(\vec{q}) = N^2 \delta_{\vec{q}\vec{G}} \underbrace{[1 - 2W + \dots]}_{e^{-2W}} + N^2 \sum (\vec{e}_{\lambda\vec{q}} \cdot \vec{q})^2 \langle u_{\lambda\vec{q}} u_{\lambda-\vec{q}} \rangle + .$$

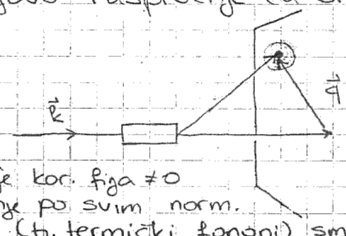
↳ od esercijalnog zračenja => intenzitet „čiste" Braggove točke se smanjuje jer je zračenje pri raspršenju smetano termalnim fononima

W - Debye-Wallerov faktor

(nema ga velikog smisla stavljati u eksponent jer su pomaci mali)

Prvi član ∃ samo u Braggovoj točki ($\vec{q} = \vec{G}$)

Braggovo raspršenje (u Braggovim točkama)



Vidimo da se intenzitet Braggove točke (koja je posljedica reda u kristalu) smanjuje pojavom vibracija (titranja rešetke tj. nereda)

→ ako je kor. fija ≠ 0 gibanje po svim norm. koord. (tj. termički fononi) smanjuju intenzitet Braggove točke (u sistem se unosi nered) specijalno

Drugi član ∃ izvan Braggove točke (jako u njenoj okolici, a inače svugdje) → difuzno raspršenje koje nema veze sa periodičkom strukturom kristala)

↳ valni vektor je postao fiksan (udarni presjek postoje selektivan po $\vec{q}$) jer nema sume po svim valnim vektorima - nelokalnost ; ima ovisnost o $\vec{q}$
- dio intenziteta ide u okolinu Braggove točke

2W → nije selektivan po $\vec{q}$ (jer se sumira po svim valnim vektorima i ne postoje $\vec{q}$ ovisnost)
↳ očitovanje efekta lokaliziranosti

(lokalizirani član)

Računamo korelaciju u harmoničkoj aproksimaciji:
[illegible] pot. E = ukupna E

$$M\omega_\lambda^2(\vec{q}) \langle u_{\lambda\vec{q}} u_{\lambda-\vec{q}} \rangle = M\omega_\lambda^2(\vec{q}) \langle |u_{\lambda\vec{q}}|^2 \rangle \doteq$$

$\vec{q}$ → valni vektor termičkog fonona
$\vec{p} + \vec{G}$

↓ jer su svi pomaci realni (u_q i u_{-q} nisu nezavisne koordinate jer su svi pomaci realni)

$$u_j^* = \sum_q u_q^* e^{-i\vec{q}\vec{R}_j} \qquad u_q^* = u_{-q}$$

↓ Energija $\bar{E} = \bar{E}_K + \bar{E}_P$
(zakon ekvip. en. + virijalni zakon)
$\bar{E}_K = \bar{E}_P$ za HO => $E = 2\bar{E}_P$

$$\doteq \hbar\omega_\lambda(\vec{q}) \left(\bar{n}_{\lambda\vec{q}} + \frac{1}{2}\right)$$

$$\bar{n}_{\lambda q} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_\lambda(\vec{q})}{k_B T}} - 1}$$

Bose-Einsteinova raspodjela za fonone (Planckova rasp.)

↳ broj fonona u oscilatoru λ, q (broj pobuđenja oscilatora)

↳ time uvodimo i kvantnu mehaniku

=> Korelativna funkcija:

$$\langle u_{\lambda\vec{q}} u_{\lambda-\vec{q}} \rangle = \langle \underbrace{|u_{\lambda\vec{q}}|^2}_{(\Delta u)^2} \rangle = \frac{\hbar}{M\omega_\lambda(\vec{q})} \left(\bar{n}_{\lambda\vec{q}} + \frac{1}{2}\right)$$

$$(\Delta u)^2 = \langle |u|^2 \rangle - \langle u \rangle^2 \xrightarrow{} = 0$$

prosječno odstupanje od ravnoteže je 0 jer ima jednaku vjerojatnost + i -

$= \langle |u| \rangle^2$

↳ relativna fluktuacija pomaka → direktno ovisi o energiji fonona

→ iz ovog se vidi da je difuzno raspršenje direktno određeno spektrom fonona (termičkih)! (uzrokovano baš pomacima)

- tražimo područja energije gdje je korelaciona funkcija velika.

Imamo dvije granice:

① Kvantna granica ($k_B T \ll \hbar\omega$, $\bar{n} \ll \frac{1}{2}$; niske T)
$\bar{n} \simeq 0$

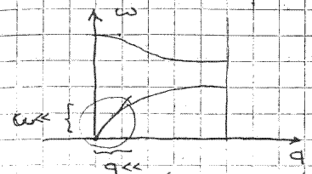
↳ jedine fluktuacije dolaze od nultog gibanja

$$\langle |u_{\lambda\vec{q}}|^2 \rangle = \frac{\hbar}{2M\underbrace{\omega_\lambda(\vec{q})}_{\sim q \text{ (linearno)}}} \sim \frac{1}{q} \to \infty_{\text{(veliko)}} \Leftrightarrow q \ll \quad =>$$

(od $\frac{1}{2}$ → član koji odgovara nultom gibanju HO)

za T → 0 -> $\bar{n}$ → 0 => kvadrat amplitude 0. gibanja

=> frekvencije su male => dominiraju akustički modovi (u difuziji raspršenog zračenja veliki su doprinosi fonona s malim frekvencijama)



kvantne oscilacije HO

(Broggove točke)

② Klasična granica ($\hbar\omega >> k_B T$, $\bar{n} >> \frac{1}{2}$; visoke T ; $\bar{n} \approx \frac{k_B T}{\hbar\omega}$

$$\langle |u_{\lambda\vec{q}}|^2 \rangle = \frac{k_B T}{\mu\omega^2_{\lambda\vec{q}}} \sim \frac{1}{q^2} \to \infty \Leftrightarrow q<<$$

=> opet dominiraju akustički modovi !

=> vrijedi zakon ekviparticije energije (klasične oscilacije HO)

Dakle:

→ u obe granice srednja kv. amplituda je velika kad je ω mala → akustični fononi

$$\langle u_{\lambda q}\, u_{\lambda -q} \rangle = \begin{cases} \frac{k_B T}{M\omega^2_\lambda(q)} & \bar{E}_\lambda = k_B T \quad \text{ekvip. en.} \\ \frac{1}{2}\frac{\hbar}{m\omega_\lambda(q)} & \bar{E}_\lambda = \frac{1}{2}\hbar\omega_\lambda \end{cases}$$

↳ ekstremna klasična i ekstremna kvantna slika.

! Korelativna funkcija je velika kad je ω mali
=> AKUSTIČKI MODOVI dominiraju u difuznom raspršenju
U granici $\vec{q}$ blizu Braggove točke ($\vec{q}=0$) akustički modovi daju najveći (divergentni) doprinos difuznom raspršenju! (→ pojavljivanje zasjenjenja u okolici Braggovih točki zbog velikih doprinosa malih fr.)

Postoji i doprinos optičkih modova (koji raste s $\vec{q}$) jer imamo sumu po λ, ali on je zanemariv (za velike q su istog reda veličine akust. i optički)

Mjereći $I(\vec{q})$ u difuznom raspršenju dobivamo informaciju o fononskim frekvencijama (akustične....)

Komenzurabilno - nekomenzurabilni fazni prijelaz

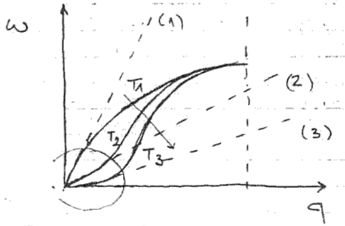
Važno: sistem razvija strukturnu nestabilnost s obzirom na povećanje temperature za konačni $\vec{q} \neq 0$.

- u teoriji elastičnosti to su bili $C_{11}+2C_{12}>0, C_{11}-C_{12}>0, C_{44}>0$)

Ovdje se javlja dodatni singularitet zbog toga što brzina zvuka v_s ($\omega = v_s|\vec{k}|$) ide u nulu s porastom temperature T ; „soft mod"

- efekt se odvija samo u jednom dijelu spektra.

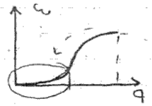
Fononski spektar i njegova ovisnost o q u akustičkom sektoru:



za $q_0=0$

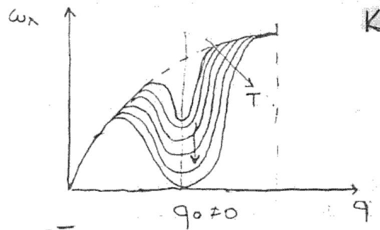
T raste => brzina zvuka pada

- dodatna nestabilnost uzrokuje veće zacrnjenje jer je područje q za koje je ω malo (=> korel. f-ja velika) veće



(kad bi se to odvijalo u cijelom spektru dobili bismo „gustu mrlju" široko oko Braggove točke)

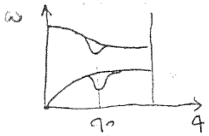
Ako nam se takva deformacija disperzijske relacije dogodi za $q_0 \neq 0$:



$\lambda_0 = \frac{2\pi}{q_0}$ → valna duljina spontane deformacije

Kohnova anomalija

- spuštanjem temperature to evoluira prema dolje
- za taj $\vec{q}_0$ dobit ćemo u raspršenju dodatno raspršenje



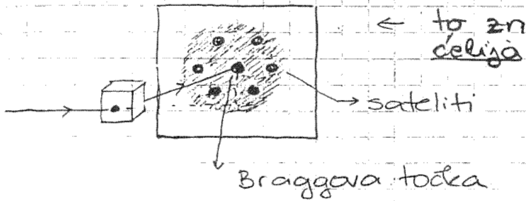
1 optičkoj ili akustičkoj grani

- difuzno pojačanje postoje nova Braggova točka → superrešetka (pojavljuju se nove Braggove točke vezane za $\vec{q}_0$ i njegove multiplete)

Kod $q_0 \neq 0$ $\omega \ll$ (izodnja krivulja $\omega(q_0)=0$) => doprinos difuznom raspršenju.
U $\omega(q_0)=0$ => nova Braggova točka

- počinjemo razvijati po tom q_0
- tim razvojem dobivaju se „sateliti" => dodatni maksi-mumi, odnosno nove Braggove točke simetrično raspoređene oko „stare"

(dubina anomalije ovisi o temperaturi, $T \to T_0$ => $\omega_{\lambda q_0} \to 0$ => dif. raspršenje divergira za $T \to T_0$)



← to znači da se jedinična ćelija umnožila (proširila)

sustav postoje neotporan na deformacije s valnim vektorom q_0
$M \omega_{\lambda q}^2 |u_{\lambda q}|^2 \to 0$

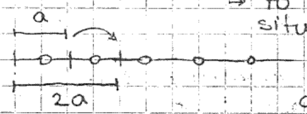
Kontinuirani prelaz:

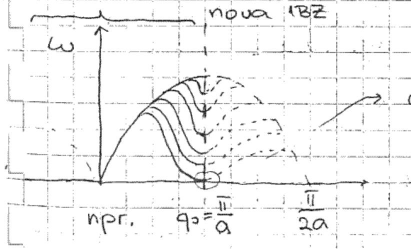
Za 1D: $q_0 = \frac{2\pi}{Na} \cdot m$ ← $|m| \leq \frac{N}{2}$ (BvC "rubni uvjet")

Općenito: $\frac{2\pi}{q_0} = \frac{Na}{m}$

Uzmimo npr. $q_0 = \frac{\pi}{a}$ =>
↳ to odgovara situaciji kod se proces događa na rubu 1BZ

jedična ćelija se umnožila (prošila) $a \to 2a$ i sada imamo dva atoma po ćeliji.
[$\lambda_q = 2a$ $m = \frac{N}{2}$ jediničnih ćelija a svaka sadrži 2 atoma]





→ derivacija $\omega(k)$ na rubu BZ je 0.

Za slučaj 1BZ rešetka se deformira tako da od 1at/ćeliji dobivamo 2at/ćeliji
1BZ se tako može podijeliti i na više dijelova (=> WS ćelija se može proširiti....)

! pojava nove ćelije
nova je sadrži dva atoma.

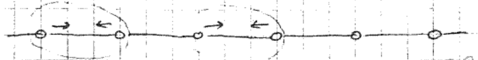
$$\lambda_q = \frac{2\pi}{q} = \frac{Na}{m}$$

$$\frac{\lambda_q}{a} = \frac{N}{m}$$ općenito racionalan broj

$m \lambda_q = N\overset{m}{a}$ stopa kristalne rešetke

$[\lambda > Na]$

Jedinična ćelija bila a, a sad je λ, ukupni broj jediničnih ćelija nije više N nego m.



Općenito to može biti velik, ali cijeli broj (!) (tj. može nastati vrlo velika jedinična ćelija)

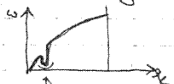
$|m| = \frac{1}{2}, \frac{2}{2}, \frac{3}{2}, \dots \frac{N}{2}$

$\frac{N}{m}$ = visok rac. broj $\frac{\Lambda_0}{a} = \frac{N}{m_0}$

=> nesumjerljiva deformacija
→ superrešetka (nesumjerljiva s originalnom rešetkom)
↳ visoki racionalni broj; teško ga možemo razlikovati od iracionalnog broja. U specijalnim slučajevima imamo da je to mali racionalni broj npr.

$m = \frac{N}{2}$ => $\Lambda_0 = 2a$ (nova jedinična ćelija sadrži dvije originalne ćelije)

Dakle superrešetke mogu obuhvatiti mnogo atoma (m mali broj => Λ velik



↑ proces se može dogoditi npr. tu.

Komenzurabilno - nekomenzurabilni prijelaz
↳ nije potpuno točno ime (jer se nova ćelija multiplicira od stare)

$\frac{\text{nova}}{\text{stara}} \in \mathbb{Q}$ (a ne $\mathbb{R}$) => to je ipak komenzurabilno
($\frac{N}{m}$ može biti roc => nesumj. rešetke)

komenzurabilan prijelaz, ali visoka komenzurabilnost za fizičare je nekomenzurabilnost (to je racionalni broj ali s mnogo decimala)

- - - -

$\omega^2(\vec{q}) = v^2 q^2$ $q \to 0$ $\omega \to 0$ akustički mod
$v^2 \sim \frac{c}{\varsigma}$ $c \to 0$ => $v \to 0$
neotpornost kristala na homogene def.

- - - - -

Sad smo u sumaciji dobili rezoluciju po valnom vektoru (to je razlučeni $\vec{q}$ za koji imamo raspršenje)

- tražimo rezoluciju i po frekvenciji → neelastično raspršenje

u spec. toplini to je bila suma po svim modovima

13. 3. 2002.

Neelastično raspršenje

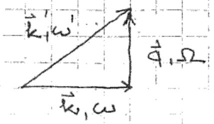
- dopuštamo prinos energije.

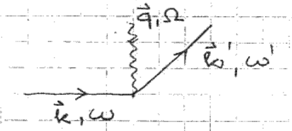
$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{q}$ ZOI $|\vec{k}| \neq |\vec{k}'|$

$\omega' = \omega + \Omega$ ZOE

ulazna en.

↳ energija dobivena od kristala (čestica na kojim se raspršuje) (odnosno primljena ili emitirana energija)





emitira se ili opsorbira fonon

emisija

- računom dobijemo: $|\vec{k}'| = |\vec{k}| \left(1 - \frac{\Omega}{\omega}\right)$

↳ korekcija zbog transfera energije

$E^2 = \vec{p}^2 c^2 + m^2 c^4$

Pa tko to ne zna [illegible]?!

$p_1 = (E_1/c, \vec{p}_1)$ $p_1' = (E_1'/c, \vec{p}_1')$ $p^2 = m^2 c^2$

$p_{fonon} = (\hbar\Omega/c, \vec{q})$

$m \approx 0$ (masa čestice koja se raspršuje)

opsorpcija:

$p_1 + p_{fonon} = p_1'$

fonon bezmasen

$p_1^2 + p_{fonon}^2 + 2 p_1 p_{fonon} = p_1'^2 = 0$

$p_1 \cdot p_{fonon} = 0 = \frac{\hbar^2 \omega\Omega}{c^2} - \hbar^2 \vec{k}(\vec{k}' - \vec{k})$

$\omega\Omega = c^2 [\vec{k}\cdot\vec{k}' - |\vec{k}|^2] = c^2 \vec{k}\cdot\vec{k}' - \overbrace{c^2|\vec{k}|^2}^{\omega^2}$

$c^2 \vec{k}\cdot\vec{k}' = \omega^2 + \omega\Omega$

$|\vec{k}'| = \frac{\omega^2 + \omega\Omega}{c^2 |\vec{k}|} = |\vec{k}| \frac{\omega(\omega + \Omega)}{\omega^2}$

$|\vec{k}'| = |\vec{k}| \cdot \left(1 + \frac{\Omega}{\omega}\right)$ → opsorpcija

emisija: $p_1 - p_{fonon} = p_1'$

$\omega\Omega = \omega^2 - c^2 \vec{k}\cdot\vec{k}'$

$\Rightarrow c^2 \vec{k}\cdot\vec{k}' = \omega^2 - \omega\Omega \Rightarrow |\vec{k}'| = |\vec{k}| \left(1 - \frac{\Omega}{\omega}\right)$

Mogućnosti:

1) Ako imamo kontinuum (odnosno sistem koji je homogen)

$$I(\vec{q}, \Omega) \sim \iint dt\, d\vec{r} \langle n(\vec{r}, t) n(0,0) \rangle e^{i(\vec{q}\vec{r} + \Omega t)}$$

↳ definirana u prostoru i vremenu: opisuje dinamiku sistema

- pojavljuje se korelaciona funkcija gustoća - gustoća ali ne više u istom vremenskom trenutku (već u raznim) → tu se nalazi i skrivena (upakirana) informacija o vremenskom razvijanju sistema u sektoru gustoće.

Ovisnost korelacione funkcije gustoća - gustoća o vremenu je iznimno važna informacija (Fourierov transf. ...)

2) Gibanje rešetke (pretpostavljamo diagonalizaciju po polarizaciji λ → harmonička aprox.)

↳ (kristal / oscilacije)

emisija

F.t. po $\vec{r}$ i t

$$I(\vec{q}, \Omega) \sim \sum_{\lambda} (\vec{e}_{\lambda q} \vec{q})^2 \langle u_{\lambda q}(\Omega) u_{\lambda -q}(\Omega) \rangle$$

(prije: bez rezolucije za frekvencije)

↳ sada: koreleciona funkcija za oscilator po frekvenciji

↳ $\delta(\Omega \pm \omega_{\lambda q})$

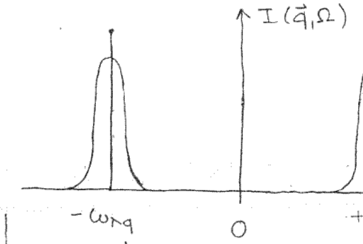
razne grane imaju različite frekvencije → za svaku dolazi do rezonancije

← možemo svaku iščitati iz udarnog presjeka

Ako želimo $I(\vec{q})$ definirati preko k. funkcije u istom vremenskom trenutku:

$$I(\vec{q}) \sim \int d\Omega\, I(\vec{q}, \Omega) \quad \& \quad \langle n(\vec{r}, 0) n(0,0) \rangle$$

! Harmonička aproksimacija (tj. fononi su potpuno harmonički → mogli su biti i gušeni).



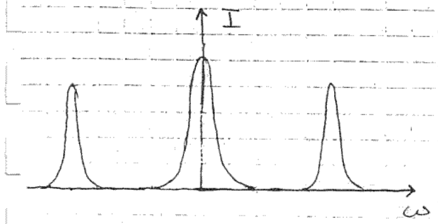
→ apsorpcija fonona

↳ emisija fonona

(*) teorijski δ-peakovi

(*) Lorentzian; zbog gušenja (fonon-fonon, e⁻-fonon)

Postoji još nešto ovakvo (solitoni)



solitoni!

- neobjašnjivo harmoničkim ili kvaziharmoničkim modelima.

(disperzija kompenzirana nelinearnošću → valni paket koji putuje kroz nelinearni medij bez promjene oblika)

ostoje lokaliziran ←

nekoherentni solitoni (više ω)

---

dodatok: - razvoj $I(\vec q,\Omega)$ (Šunjić)

$$I_0(\vec q,\Omega)=e^{-2W}\delta(\Omega)\sum_{\vec G}\delta(\vec q-\vec G)$$

$$I_1(\vec q,\Omega)=e^{-2W}\sum_{\vec Q}\frac{q^2}{2NM\omega_Q}\Big\{n_{qQ}\,\delta(\omega-\omega_Q)\sum_{\vec q}\delta(\vec q-\vec Q-\vec G)$$

$\vec Q=\vec q-\vec G$

$$+\,(n_{qQ}+1)\,\delta(\omega+\omega_Q)\sum_{\vec G}\delta(\vec q+\vec Q-\vec G)\Big\}$$

$\vec Q=\vec G-\vec q$

Valni vektor fonona

$$\vec k+\vec G=\vec k'\pm\vec K$$

$$\vec K=\pm(\vec k-\vec k'+\vec G)$$

$$\vec K_{em}=\vec k-\vec k'+\vec G=-\vec q+\vec G$$

$$\vec K_{op}=-(\vec k-\vec k')-\vec G=\vec q-\vec G$$

$\vec k,\vec k'$ (valni vektori neutrona prije i poslije raspršenja

$\vec K$ valni vektor fonona emitiranog (+) ili opsorbiranog (-) u procesu

$\vec G$ vektor recipročne rešetke

Za fonon odabiremo $\vec G$ t.da $\vec K$ leži u 1BZ.

- δ funkcija: dobili smo rezoluciju i po energiji (frekvenciji) i po valnom vektoru.
- možemo točno očitati frekvencije (npr. stroboskopom)

$$I(\vec q,\Omega)\sim\frac{4\pi}{\omega_q^2}\Big[\overset{\text{apsorpcija}}{\delta(\Omega-\omega_{\lambda\vec q})}+\overset{\text{emisija}}{\delta(\Omega+\omega_{\lambda\vec q})}\Big]$$

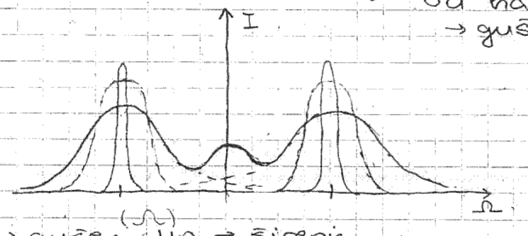
↳ ovo izgleda kao da foton koji dođe, pobudi fonon ili ga pojede.

Rezonance označavaju opsorpciju energije iz vanjskog izvora (za $\omega_{\lambda q}$) ili emisiju (za $-\omega_{\lambda q}$). Emisija znači povećanje energije vanjskog zračenja.

Ako pretpostavimo gušenje (nema ∞ količine en.) ⇒ krivulja je Lorentzian (kojeg i mjerimo) (gušenje nastaje npr. zbog interakcija fonon-fonon ili elektron-fonon ...)

- Ako je gušenje jako linije se $\sqrt{\text{više}}$ šire pa njihovim sumiranjem u sredini može nastati centralni maksimum.

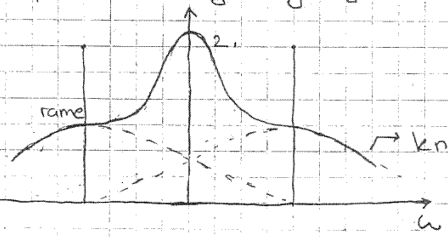
↙ ako malo odmaknemo od harm aprox (Lorentzian → gušenje)



Gušenja:

1. potkritično
2. kritično
3. nadkritično

→ gušeni HO → širenje (parametar gušenja γ)



Za natkritično gušenje ne mogu se čitati frekvencije

- ako se mjeri fonon po fonon - skupo jer se radi neutronima

Kod smo uveli i rezoluciju po vremenu (frekvenciji) došli smo do kraja.

↳ možemo razlučiti razne frekvencije.

13.3.2002 (nostovak predavanja)

Eksperimenti raspršenja

↳ eksperimentalne metode za observiranje oscilacija (raspršenja)

- hoćemo vidjeti fononski spektor tokov da budu zadovoljene relacije
$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{q}$$
$$\omega' = \omega + \Omega$$

$$|\vec{k}'| = |\vec{k}| \left(1 - \frac{\Omega}{\omega}\right)$$

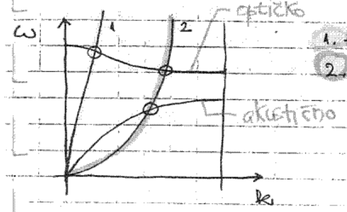
- dobar eksperiment: $|\vec{k}|$ i $|\vec{q}|$ su istog reda veličine (prijenosi momenta (frekvencije) su istog reda veličine kao i ulazni → tada imamo dobru rezoluciju)

$|\vec{q}| \simeq |\vec{k}|$

Dobra rezolucija: $|\Omega| \simeq |\omega|$

Frekvencija fonona: $\Omega \sim 10^{13}\,Hz$

↳ kada su kvazidegenerirani



1. - bacamo na kristal neko em zračenje
2. - bacamo neutrone (kvadratan spektor – raspršuju se na jezgrama kristala)

Neutroni su zbog povoljne mase (brz rast, siječe u 1BZ) dobro sredstvo za mjerenje vibracionih spektara kristala.

S em zračenjem teško dolazimo u situaciju da imamo visoku rezoluciju energije. → em zračenje nije pogodno za rezolviranje energije, ali je pogodno za prostorno rezolviranje (rezolviranje valnog vektora)

$$\frac{\Omega}{\omega} \approx 10^{-5}$$

Ω ↗ fonona

ω ↳ ulaznog EM zračenja

(izuzetak 1 točka, 0...)

→ ∃ elastično raspršenje

→ za tipične veličine stope kristalne rešetke

∃ još jedna mogućnost mjerenja: EM zračenje se može dobiti vrlo čistih ulaznih energija. (laser, električnim izbojem)

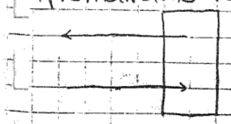
⇒ mali pomak mjerjiv (nema pogreške u nazivniku $\frac{\Omega}{\omega}$)
uspio se mjeriti i akustični mod
(spektralne linije su jako oštre)

(nekad se to mjerilo el. lukom)

↳ može se izmjeriti pomak od 10^{-5}

↱ on je to uspio mjeriti i za ok. fonon

To se zove Brillouinov efekt.
→ promatramo raspršenje unatrag



$$q = 2k \;, \quad \Omega = 2vk$$

$$\frac{\Omega}{\omega} \approx 10^{-5} = \frac{v}{c}$$

↓ pobuđeni fonon

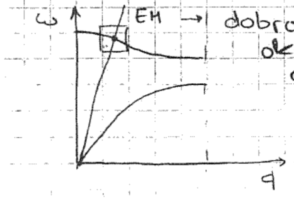
$$\frac{\Omega}{\omega} = \frac{v \cdot 2k}{ck} = \frac{2v}{c} \sim 10^{-5}$$

↑ pobuda (EM val)

$\varepsilon = 1$

∃ 1 zračenje ima istu frekvenciju kao optički fonon (vidljivo)

① elektromagnetsko zračenje

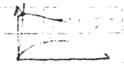


EM → dobro za optički, a ne valja za akustički spektor (ne siječe akustičku granu)

- disperzijska relacija EM zračenja:
$$\omega = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon}} k$$

Kada tražimo da nam je $q \simeq k$ (isti red za EM zračenje), a $q \sim \pi/a$ (rub zone) tada nam EM zračenje ima $(\Omega/\omega \simeq 10^{-5})$
(x-zrake)

ima mnogo veću energiju od karakteristične energije fonona pa je raspršenje skoro elastično.



x-zrake slabo se vežu i za opt. modove (valjda je amplituda raspršenja vrlo mala)

$$k' = k(1 - \Omega/\omega) \simeq k$$

$$\left\{ \frac{\Omega}{\omega} = \frac{2vk}{c \cdot k} \sim \frac{v}{c} \to 10^{-5} \right)$$

↱ brzina zvuka
↳ brzina svjetlosti

Frekvencija svjetla je tolika da snimi rešetku u istom trenutku ⇒ pogodna za mjerenje $S(\vec{q})$, a ne za $S(\vec{q}, \Omega)$ jer nema rezolucije u Ω.

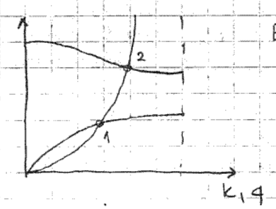
$q = \frac{\pi}{a}$ $(\simeq k)$ → kvazielastično raspršenje!

EM zrake su nezgodne za $S(\vec{q}, \Omega)$, ali su dobre za $S(\vec{q})$ (nema rezolucije u vremenu) ⇒ kristal se slika s vrlo brzim klikom.

② **neutroni** (termalni – dovoljno niskih energija)

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \;, \quad \Omega = \frac{q^2}{2m_n}$$

masa neutrona je "zgodna"



1. apsorpcija
2. emisija

- poklapaju se na sredini 1BZ
- neutroni su pogodni (sijeku disp. krivulje), ali su skupi

i s njima ne možemo dokučiti male valne vektore (za to je pogodan <u>ultrazvuk</u>)

- za $k \sim \frac{\pi}{a}$, $E_k \sim 10 - 1000\,K$
$1 - 100\,meV$ ⇒ neutroni su dobar kandidat

(Debyeva) frekvencija fonona $10 - 1000\,K$

EM zračenje se veže na atomske dipole, ali ne $\overset{\text{mora}}{\text{na}}$ dipol pojedinog atoma (iona) nego $\overset{\text{može}}{\text{na}}$ kolektivni dipol.

Neutroni se vežu na magn. moment jezgre (ili atoma, ako ga ima, a to je ako ima spin). To znači da se raspršenjem mogu vidjeti spinski valovi (tj. gibanje nuklearnog ili atomskog magnetskog momenta)

- interakcije vezanja pobudivača i mete (kako prenijeti pobudu)

NAPOMENA: frekvencija EH zračenja može se laserom jako dobro odrediti, može se izmjeriti pomak 10^{-5}.
⇒ Brioull efekt.

Zračenje se ne mora vezati (raspršivati) na pojedine centre u kristalu → može i na cijeli kristal tj. na pomake u cijelom kristalu.

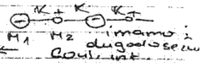
⇓

- Optički modovi – IR apsorpcija u rešetki (IR aktivnost kristala)

↳ optička svojstva u infracrvenom području

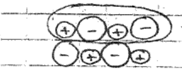
(tipična frekvencija optičkog fonona je 10^{13} Hz → odgovara λ-di iz infracrvenog područja → velike λ, puno veće od stope kristalne rešetke)

Napuštamo ideju da se EH zračenje veže na dipol pojedinačnog atoma, nego se veže na dipol skupa atoma.
(uvodimo novi model: nabijeni kristal)



to ne možemo opisati s konst. C ← imamo i dugodosežnu Coul. int.

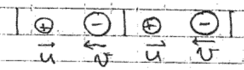
NaCl:

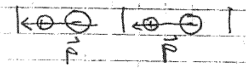


(*)

→ ovakav lanac nosi dipolni moment, ali ga se dade zanemariti (poglavito još zbog okolnih lanaca koji ga zasjenjuju)

- struktura ima dipolni karakter
- u cijelom kristalu dipol se gubi zbog kompenzacije drugih slojeva.
- Ali ako sustav više nije ekvidistantan (zbog npr. vibracija kristalne rešetke) (centar pozitivnog i negativnog naboja više nisu u istoj točki)





Stvara se dipol u jediničnoj ćeliji

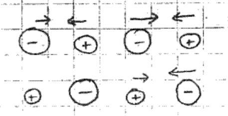
$$P = Ne(u-v)$$ → ukupni dipolni moment

↑ broj ćelija

Dakle, konfiguracija kao (*) sama po sebi nema električnog dipola (dipol nastao u gornjem retku je kompenziran dipolom nastalim u donjem dijelu), a ni monopola (jer je totalni naboj 0). Zbog vibracija težišta + i – naboja više nisu ista, pa se javlja dipolni moment.

Želimo promatrati slučaj kad su pomaci isti za svaku ćeliju! (sve ćelije se ponašaju jednako). ~~to~~ se događa za $|\vec{q}|=0 \Rightarrow \lambda \to \infty$ (dugovalni limes; $\lambda \gg a$).

(tražimo pomake koji su isti u svakoj jediničnoj ćeliji jer nas zanimaju velike λ



EH zračenje veže se na fonone vrlo velike λ (ovdje uzimamo da je $\vec{q}=0$, $\lambda \to \infty$) ⇒ veže se na kolektivni dipol koji nastaje pomacima svih iona u kristalu

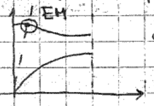
↳ slučaj ionske veze (moraju biti nabijeni ioni, to se ne bi dogodilo da imamo dva atoma različitih masa)

- takvo nešto ∃ samo u ionskom kristalu!

Pogodna pobuda:

To je slučaj u IR području (⇐ $c \gg v_{zvuka}$), a za IR svjetlost je $\lambda \gg a$ (stopa rešetke) pa je puno ćelija u fazi.

λ ↙ >800 nm a ↓ ~1 Å



$q \approx 0$ ($\lambda \to \infty \Rightarrow q=0$)

- važno: iako $\vec{q}$ po iznosu izjednačavamo s 0, pamtimo mu orijentaciju!

↳ trebamo razlikovati dvije situacije:

$\vec{P} \parallel \vec{q}$ – longitudinalni mod
$\vec{P} \perp \vec{q}$ – transverzalni mod

Jednadžbe gibanja (za $q=0$, na njega smo se ograničili)
↳ u tom slučaju možemo zanemariti ovisnost o indeksu l i cca 10^{23} koord. Svesti na 2 (jer se sve ćelije ponašaju jednako)

$$M_1 \ddot{u}_l = C_1(v_l - u_l) + C_2(v_{l-1} - u_l)$$

$$M_2 \ddot{v}_l = C_1(u_l - v_l) + C_2(u_{l+1} - v_l)$$

Uz $C_1 = C_2$ (ekvidistantni) i $u_i \simeq u_{i+1}$; $v_i \simeq v_{i+1}$

$$M_1 \ddot{u} = 2C[v-u]$$

$$M_2 \ddot{v} = 2C[u-v]$$

$$u_l = u_q e^{i(qla - \omega t)}$$
$$v_l = v_q e^{i(qla - \omega t)}$$

- konstanta elastičnosti C opisuje kratkodosežne sile!

$$-\omega^2 M_1 u = 2C[v-u]$$

$$-\omega^2 M_2 v = 2C[u-v] \quad (*)$$

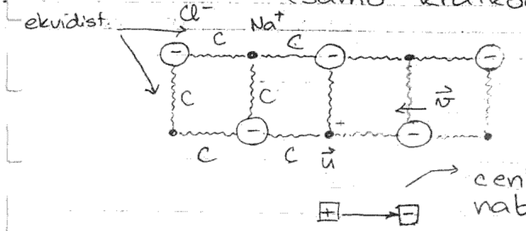
Nakon uvrštavanja ($q=0$ i F.T.) dobivamo jednadžbe za amplitude ravnih valova. Još u model treba ugraditi činjenicu da se stvara LOKALNO ELEKTRIČNO POLJE (od polar. + eventualno vanjsko). To polje za $q=0$ je HOMOGENO (ogromne valne duljine)

$$-\omega^2 M_1 u = 2C[v-u] + \overbrace{e E^*_{L,T}}$$ → dodajemo i dugodosežne sile

↱ na mjestu promatranog naboja

$$-\omega^2 M_2 v = 2C[u-v] - e E^*_{L,T}$$ → lokalno električno polje (polje uzrokovano dipolom) ↳ dodajemo ga "rukom"

↳ konstanta veze između 1. susjeda (samo kratkodosežne sile)



→ dipoli

→ centri pozitivnog i negativnog naboja

↳ shema za razdvajanje kratkodosežnih i dugodosežnih sila

- E^* u sebi sodrži unutrasnje polje koje nastoje zbog dipola (dodatok)
- za $q=0$, električno polje je homogeno (ogromne valne duljine), te dugodosežno
- E^* može sodržavati i narinuto vanjsko polje E

U kvadratnoj rešetki bez el. polja longitudinalni i transverzalni modovi imaju istu frekvenciju ($C=C'$) ($\omega_L = \omega_T$, bez E^*, svejedno da li nam je valni vektor paralelan ili okomit → uvijek aktiviramo C)

Razlika u ω_L i ω_T nastoje zbog pojave lokalnog polja koje razlikuje longitudinalne od transverzalnih komponenata. Efekt razlikovanja ω_L i ω_T (cijepanje) je posljedica uvođenja dugodosežnih sila. [$E_L \neq E_T$, $\omega_L \neq \omega_T$]

Dva načina na koja možemo nastaviti:

1. Na sistem stavljamo vanjsko polje (pojavi se lokalno) i gledamo odgovor sistema
2. Spontane vibracije koje izazivaju lokalno polje (fluktuacije oko ravnoteže; $q=0$)
   ↳ pojavi se električni dipol koji ulazi u lokalno polje.

↱ naboj koji sudjeluje u stvaranju dipola u svakoj jed. čeliji

$$P = N e (u - v)$$

↳ broj jed. čelija

↳ dipol p ~ sa pomacima

↳ zbog dipolnog momenta u sistemu se javlja polarizacija

- kod el. polja u sistemu dolazi do izražaja i struktura kristalne rešetke.

a formula je ista bez obzira da li su pomaci okomiti ili paralelni na valni vektor. Razlika u L i T ne dolazi zbog toga što su dipoli različiti.

Razlika između longitudinalnog i transverzalnog slučaja:

↱ vanjsko

$$D = \varepsilon E = E + 4\pi P$$

↳ dielektrična funkcija

↳ dielektrični pomak

ε → sodrži sve informacije o materijalu u **APROX LINEARNOG ODZIVA** (koja vrijedi za mala polja: lin odnos inducirane gustoće i smetnje: $\Delta\rho = R \cdot \phi$ → potencijal smetnje

↑ inducirana gustoća ↑ odzivna funkcija sodrži ε

1. Maxwellove jednadžbe:

~~$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp\{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)\}$, $\vec{H} = \vec{H}_0 \exp\{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)\}$~~

$$\boxed{\operatorname{div} \vec{D} = 0}$$ (uzimamo da nema vanjskog naboja u kristalu)

$$\vec{k} \cdot \varepsilon \cdot \vec{E} = 0$$

↱ nul-točka dielektrične funkcije

usrednjeno

$$\vec{k} \cdot \vec{E}_L \neq 0 \Rightarrow \varepsilon(\omega_L) = 0 \Rightarrow D = 0, \; E = -4\pi P$$

makroskopsko polje

↳ za longitudinalni slučaj

2. $\operatorname{rot} \vec{E} \approx 0$ (nerelativistička granica $c \to \infty$)

$$\boxed{i \vec{k} \times \vec{E} = 0}$$

$E \to 0$
$\varepsilon \to \infty$

D mora biti konačan

$$\text{Ako je } \vec{k} \times \vec{E}_T \neq 0 \Rightarrow E_T = 0 \Rightarrow D = 4\pi P$$

$$(\vec{k} \perp \vec{E}_T) \qquad \varepsilon(\omega_T) = \infty$$

↳ pol dielektrične funkcije

Lokalno polje: Za kubičnu rešetku (gdje je dim. dipola ≪ promatranih λ) vrijedi **CLAUSIUS-MOSSOTIJEVA** relacija (dobije se usrednjavanjem - izvod kasnije)

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N \alpha$$

⇒ lokalno polje:

makroskopsko polje

$$E^* = E + \frac{4\pi}{3} P$$

↳ polarizacija od same rešetke (ioni)

↳ vrijedi u materijalu koji ima kubičnu simetriju (gdje se može izrezati kugla, a da se ne naruši kubična simetrija)

1) $E_L^* = -4\pi P + \frac{4\pi}{3} P = -\frac{8\pi}{3} P$ ⇒ dobivamo različite ω_L i ω_T.

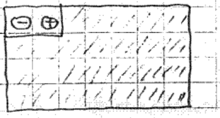
2) $E_T^* = \frac{4\pi}{3} P$

ω_L - nultočka dielektrične funkcije

ω_T - pol dielektrične funkcije

ε → povezivanje s dielektričnim svojstvima kristala
→ s odgovorom sistema na vanjsko polje.

E^* → dipol isključujemo van, lokalno polje je polje od svih ostalih naboja



lokalno polje izuzima naboje na koje djeluje

Makroskopsko polje uključuje sve naboje.

Pri usrednjavanju E^* treba paziti, vanjsko polje se zbroji s lokalnim atomskim poljem, pa se onda usrednji, a ne usrednjiti samo vanjsko jer bi dobili $E^* = E$, a to nije točno.

Direktno se služimo rezultatima Mossotijeve teorije:

$$P = Ne(u-v) = \frac{Ne^2(M_1+M_2)}{M_1M_2(\omega_0^2-\omega^2-i\gamma\omega)} E^* \qquad (**)$$

↳ koeficijent gušenja (smješta pol na pravu stranu)

↳ rješavanjem jednadžbi * (uz dodatak gušenja):

Dodatak - Mossotijeva teorija

$$-\omega^2 M_1 u = -2C[u-v] + eE^* \quad / (-M_2)$$
$$-\omega^2 M_2 v = 2C[u-v] - eE^* \quad / \; M_1$$
$+$

$$\omega^2 M_1M_2(u-v) = 2C(M_1+M_2)[u-v] - e(M_1+M_2)E^*$$

$$M_1M_2[u-v]\left\{\omega^2 - \underbrace{\frac{2C(M_1+M_2)}{M_1M_2}}_{\omega_0^2}\right\} = -e(M_1+M_2)E^*$$

$$\Rightarrow [u-v] = \frac{e(M_1+M_2)}{(\omega_0^2-\omega^2)M_1M_2} E^*$$

valjda

Ako uključimo i gušenje: $-\Gamma_u \cdot \dot{u}$ $\quad \Gamma_u \equiv M_1\gamma$

$$-\omega^2 M_1 u = -2C[u-v] + \overbrace{i\omega M_1\gamma u} + eE^* \quad / \cdot (-M_2)$$
$$-\omega^2 M_2 v = 2C[u-v] + \underbrace{i\omega M_2\gamma v}_{-\Gamma_v \cdot \dot{v}} - eE^* \quad / \cdot M_1$$

$\Gamma_v \equiv M_2\gamma$

$$\Rightarrow [u-v] = \frac{e(M_1+M_2)}{M_1M_2(\omega_0^2-\omega^2-i\gamma\omega)}$$

(**) izgleda kao odziv na polje E^*.

$$P = N\alpha E^*$$

$\vec{p} = \alpha\vec{E}^*$ ↳ polarizabilnos jed. ćelije

↳ polarizabilnost sistema.

$$E^* = E + \frac{4\pi}{3}P \qquad \varepsilon(\omega) = \frac{\overset{D}{E + 4\pi P}}{E} = \frac{E^* + \frac{8\pi}{3}\overset{N\alpha E^*}{P}}{E^* - \frac{4\pi}{3}P} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \varepsilon(\omega) = \frac{1 + \frac{8\pi}{3}N\alpha}{1 - \frac{4\pi}{3}N\alpha} \qquad \text{(Moss teorija)}$$

rezultat

$$\Rightarrow \frac{4\pi}{3}N\alpha = \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}$$

$$\varepsilon(\omega) = \frac{1 + \frac{8\pi}{3}N\alpha}{1 - \frac{4\pi}{3}N\alpha} = \frac{\omega_L^2-\omega^2}{\omega_T^2-\omega^2-i\gamma\omega}$$

nula dielektrične funkcije ω_L, a pol (diverg.) ω_T.

$$P = N\frac{e^2(M_1+M_2)}{M_1M_2(\omega_0^2-\omega^2-i\gamma\omega)} E^* = N\alpha E^*$$

$$\omega_0^2 = 2C\frac{(M_1+M_2)}{M_1M_2} \Rightarrow \alpha(\omega) = \frac{e^2\omega_0^2}{2C(\omega_0^2-\omega^2-i\gamma\omega)}$$

↓ α ima rezonantni karakter

$$\varepsilon(\omega) = \frac{6C(\omega_0^2-\omega^2-i\gamma\omega) + 8\pi Ne^2\omega_0^2}{6C(\omega_0^2-\omega^2-i\gamma\omega) - 4\pi Ne^2\omega_0^2}$$

$$= \frac{\underbrace{\omega_0^2\left\{1 + \frac{8\pi Ne^2}{6C}\right\}}_{\omega_L^2} - \overset{\approx 0}{i\gamma\omega} - \omega^2}{\underbrace{\omega_0^2\left\{1 - \frac{4\pi Ne^2}{6C}\right\}}_{\omega_T^2} - \omega^2 - i\gamma\omega}$$

ε nema singularitet za ω_0

$$\omega_0^2 = 2C\frac{(M_1+M_2)}{M_1M_2}$$

(frekv. za kratkodosežne sile)

→ to bi bila vlastita frekvencija ovog sistema da nema dugodosežne sile (da nema E^*)

↳ $\omega_L = \omega_T = \omega_0$

$$\varepsilon(0) = \frac{\omega_L^2}{\omega_T^2}$$

→ ta relacija povezuje vibraciona i dielektrična svojstva

Razlika $\omega_L^2 - \omega_T^2$ dana je samo dugodosežnim svojstvima.

$$\omega_L^2 - \omega_T^2 = \frac{4\pi \overset{\text{naboj}}{e^2} \overset{\text{gustoća}}{N}}{\underset{\text{masa}}{\mu}} \qquad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}$$

↳ dugodosežne sile ne vide detalje sistema (kristalnu rešetku), vide samo naboj, gustoću i masu

$$\omega_L^2 - \omega_T^2 = \omega_0^2 \cdot \left\{\cancel{1} + \frac{8\pi Ne^2}{6C} - \cancel{1} - \frac{4\pi Ne^2}{6C}\right\}$$

$$= \omega_0^2\frac{2\pi Ne^2}{C} = \frac{2\cancel{C}}{\mu} \cdot \frac{2\pi Ne^2}{\cancel{C}} = \frac{4\pi Ne^2}{\mu} \qquad \text{QED}$$

↳ sve dolazi od dugodosežnih sila

$e^2 \to 0 \Rightarrow \omega_L = \omega_T$

$\boxed{\varepsilon(0) = \frac{\omega_L^2}{\omega_T^2}}$ statička dielektrična konstanta postoji i ≠1 zbog pojave dugodosežnih sila.

LST relacija

Lyddone-Teller-Sachsova relacija
↳ možemo je generalizirati

- zanemarili smo sve efekte u polarizabilnosti <u>osim</u> gibanja atoma (tj. iona); ako narinemo polje i sami atomi se mogu polarizirati - može doći do atomskih prijelaza

- proširenje prethodnog modela → uključivanje činjenice da dipoli ne nastoju samo zbog pomaka nego i zbog toga što se <u>atomi mogu polarizirati</u>
  ↳ pobuđuje se svaki posebno, ali su svi u fazi - potpuno <u>koherentno</u> po cijelom kristalu

$$\omega_L, \omega_T < \omega < \omega_{AT}^{el}$$

↑ 10^{13} Hz, 0.1 eV

↳ frekvencije pobude u atomu (~10 eV, 1 Ry) (fr. dipolnih prijelaza u atomima povezuje stanja l sa stanjima $l\pm1$)

↳ promatramo područje ispod rezonantnih frekvencija u atomu, a iznad rezonantnih frekvencija u kristalu.

⇒ može se opisati konstantom (jer smo daleko od rezonancija):

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \frac{\omega_L^2 - \omega^2}{\omega_T^2 - \omega^2 - \underbrace{i\gamma\omega}}$$

dopninos i od kolektivnog gibanja iona i od nerezonantnog dopninosa

brine se o kauzalnosti, kaže gdje je pol u kompleksnoj ravnini

$\varepsilon_\infty \neq 1$ jer se polariziraju pojedini ioni, ali nerezonantno

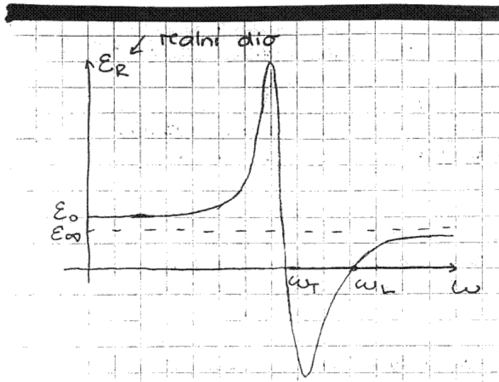
$\varepsilon(\omega = \omega_L) = 0$ → vlashti long. mod

$\varepsilon(\omega = \omega_T) = \infty$ → vlastiti transv. mod

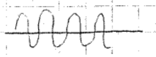
$$\boxed{\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty} = \frac{\omega_L^2}{\omega_T^2}}$$

Lyddone, Sacks, Tellerova relacija

$\varepsilon_\infty = \varepsilon(\omega \to \infty) (= 1)$
↓ u našem modelu
(to znači da nismo uzeli u obzir elektronske i dipolne doprinose polarizaciji



- jako daleko (u atomskom dijelu) to bi opet počelo oscilirati (karakteristične atomske oscilacije)

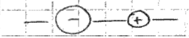


Kristali postoju vrlo optički aktivni kod se na njih baci zračenje sa $\omega = \omega_L$ (pokazuje rezonantnu aktivnost, infracrvena aktivnost → tehnička primjena

Dakle, identificirali smo dva moda titranja rešetke (fononi) T (ω_T) & L (ω_L).

Poopćenje jednadžbe za $\varepsilon(\omega)$:

U našem modelu pretpostavili smo dva kruta naboja bez strukture



Dodatni dopninosi (u realnosti)

(1) elektroni koji kruže (naboji) → zbog el. polja dolazi do polarizacije

(2) molekule mogu imati permanentne dipolne momente koje $\vec{E}$ orjentira.

α elektronsko (polariz.) počinje ovisiti o frekvenciji samo kod je energija EM vala reda veličine atomskih skokova ~10 eV (1 Ry) dok mi radimo s ~1 meV pa za IR područje frekvencije zanemarujemo ovisnost α elektronsko o frekvenciji: $\alpha_{elektr.}(\omega) = cte$, $\omega \ll 10$ eV

U realnosti to izgleda ovako:

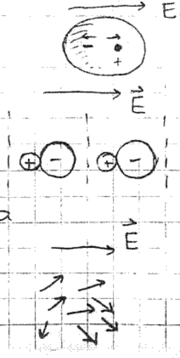
elektronska

Clousius - Hossotti

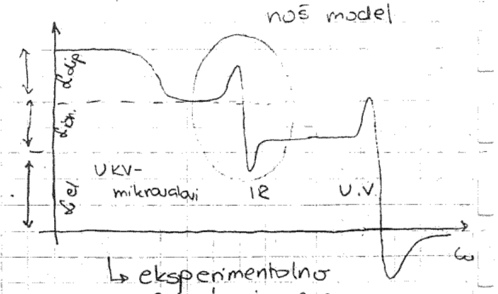
ionska

noš model

orjentacijska dipolna



noš model



↳ eksperimentalno razdvajanje: na visokim ω su ionski i dipolni doprinosi mali zbog interakcije molekula

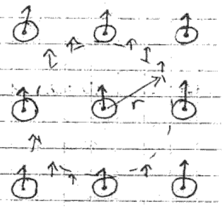
Zaključak:

ω_L i ω_T su 2 svojstvena rješenja jednodžbi gibanja. To je posljedica postojanja 2 različita lokalna polja E^* ($E^*_{L,T}$) koja se drugačije vežu na polarizaciju.

Dodatok: Lorentzova korekcija lokalnog polja E^*

Zbog čega se ne može uzeti da je polje koje polarizira svaki atom makroskopsko polje koje primjenjujemo na kristal?

Atom se ne nalazi u potpuno kontinuiranom mediju. On se nalazi u rešetki gdje je okružen (ali ne i prožet) ostalim jednako polariziranim atomima. Lorentzova korekcija svodi se na to da se utjecaj drugih atoma svede na polje sferne šupljine jednoke polarizacije. To je moguce za kubične kristale gdje je prostor oko atoma približno sfernog oblika.



lokalno, efektivno mikroskopsko polje

$$\vec{D}(\vec{r})=\vec{E}(\vec{r})+4\pi\vec{P}(\vec{r})$$

$$\nabla\vec{D}(\vec{r})=4\pi\rho_{slobodno}$$

$$\nabla\vec{E}(\vec{r})=4\pi(\rho_{slobodno}+\rho_{vezano})$$

$$\rho_{slobodno}=0$$

$$\Rightarrow\nabla\vec{P}(\vec{r})=-\rho_{vezano}$$

$$\nabla\vec{E}(\vec{r})=-4\pi\nabla\vec{P}(\vec{r})$$

$$\vec{E}_{LOC}=\vec{E}+\frac{4}{3}\pi\vec{P}\equiv\vec{E}^* \qquad (*)$$

↳ prosječna polarizacija

gustoća dipola (vektor polarizacije)

$$V(\vec{r})=\int_V\vec{P}\,\nabla'\frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\,d\tau'$$

$$V(\vec{r})=\int_S\frac{\vec{P}\,d\vec{\varphi}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|}+\int_V\frac{\cancel{(-\mathrm{div}\,\vec{P})}^{=0}}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\,d\tau'$$

$P_n=P\cos\alpha$

$\vec{P}=\overrightarrow{const}$

↳ kao potencijal površinske gustoće $\omega_n=P_n$ (normalna komponenta)

↳ kao volumna distribucija naboja $\rho=-\mathrm{div}\,\vec{P}$

rotaciono invarijantan problem → uzmimo $\vec{r}$ na X-osi

$$\vec{E}(\vec{r})=-\nabla V(\vec{r})=\int\frac{\vec{P}\,d\vec{\varphi}'\cdot(\vec{r}-\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|^3}$$

$$\vec{E}(0)=-\int\frac{\vec{P}\,d\vec{\varphi}'\,\vec{r}'}{r'^3}=-\int\frac{\vec{P}\,d\vec{\varphi}'\cdot[\sin\Theta\cos\varphi\cdot\hat{x}+\sin\Theta\sin\varphi\,\hat{y}+\cos\Theta\hat{z}}{r'^2}$$

$$\vec{E}_x(0)=P\int_0^{\pi}d\Theta\int_0^{2\pi}d\varphi\,\sin^2\Theta\cos\Theta\cos\varphi=0 \qquad \vec{E}_Y(0)=0$$

$\vec{P}$ → u smjeru z $d\vec{\varphi}$ u smjeru $-\hat{r}'$ $d\vec{\varphi}=-\hat{r}'\,r'^2\sin\Theta\,d\Theta\,d\varphi$

$$E_z(0)=P\int_0^{\pi}d\Theta\int_0^{2\pi}d\varphi\,\underbrace{\sin\Theta\cos^2\Theta}=-2\pi P\int_1^{-1}d(\overbrace{\cos\Theta}^{x})\cos^2\Theta$$

$$=2\pi P\int_{-1}^{1}x^2dx=\frac{4\pi}{3}P$$

(*) onda vodi na Clausius-Mosottijevu relaciju:

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}=\frac{4}{3}\pi N\alpha$$

20.3.2002.

$$D=\varepsilon E=\overset{\text{vanjsko}}{E}+4\pi P$$

↳ dielektrična funkcija

ε - sadrži sve informacije o materijalu u aproksimaciji linearnog odziva

Maxwellove jednodžbe:

1) $\nabla\times\vec{H}=\frac{4\pi}{c}\vec{j}+\frac{1}{c}\frac{\partial\vec{D}}{\partial t}$

2) $\nabla\times\vec{E}=-\frac{1}{c}\frac{\partial\vec{B}}{\partial t}$

3) $\nabla\cdot\vec{D}=4\pi\rho_{slob.}$

4) $\nabla\cdot\vec{B}=0$

uzimamo $\vec{j}=0$, $\rho=0$

uzimamo: $\mu=1$ (magnetska permeabilnost ↳ radimo s nemagnetskim tvarima)

Želimo raditi s ravnim valovima:

$$\vec{E}=\vec{E}_0\,e^{i(\vec{k}\vec{r}-\omega t)}$$

$$\vec{H}=\vec{H}_0\,e^{i(\vec{k}\vec{r}-\omega t)}$$

⇒ Maxwellove jednodžbe postoju (uz $\rho=0$, $\vec{j}=\vec{0}$)

$$i\vec{k}\times\vec{H}=-\frac{i\omega}{c}\varepsilon(\omega)\vec{E}$$

$$i\vec{k}\times\vec{E}=\frac{i\omega}{c}\vec{B}$$

$\mu=1$ (magnetska permeabilnost) ↳ radimo s nemagnetskim tvarima

$$i\vec{k}\cdot\vec{D}=0$$

$$i\vec{k}\cdot\vec{H}=0$$

↳ nema vanjskog naboja

$$\varepsilon(\omega)=\varepsilon_\infty\frac{\omega_L^2-\omega^2}{\omega_T^2-\omega^2-i\gamma\omega}$$

$$\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty}\simeq\frac{\omega_L^2}{\omega_T^2}$$ LST relacija

$$i\vec{k}\times\vec{H} = -\frac{i\omega}{c}\,\varepsilon(\omega)\vec{E}$$

$$i\vec{k}\times\vec{E} = i\frac{\omega}{c}\,\mu\vec{H}$$

$\varepsilon(\omega)$ $\quad i\vec{k}\cdot\vec{E} = 0$

μ $\quad i\vec{k}\cdot\vec{H} = 0$

$$i\vec{k}\times(i\vec{k}\times\vec{E}) = \mu/c\; i\omega\,(i\vec{k}\times\vec{H})$$

$$k^2\vec{E} = \frac{\mu\omega^2}{c^2}\,\varepsilon(\omega)\vec{E}$$ disperziuna jednadžba

$$k = k_R + ik_I = \omega/c\sqrt{\varepsilon_R + i\varepsilon_I} \quad /^2$$

$$\left.\begin{aligned} k_R^2 - k_I^2 &= \omega^2/c^2\,\varepsilon_R \\ 2k_Rk_I &= \omega^2/c^2\,\varepsilon_I \end{aligned}\right\}(*)$$

Metode mjerenja $\varepsilon(\omega)$:

Za opis apsorpcije energije vala u sredstvu uvodimo kompleksni valni vektor. Uzmimo ovakuu situaciju:

$$k = k_R + ik_I \equiv \frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon_R + i\varepsilon_I}$$

ili je $k \in \mathbb{C}$ & $\omega \in \mathbb{R}$
ili je $k \in \mathbb{R}$ & $\omega \in \mathbb{C}$

1) Mjerenje ε_I

Disipacija gustoće energije:

$$\mathrm{R\,Re}\frac{\partial}{\partial t}\Big[\underbrace{\frac{\vec{D}\cdot\vec{E}}{8\pi}}_{\substack{\text{gustoća}\\\text{električne}\\\text{energije }(u)\\\text{(izračene)}}}\Big] = \frac{1}{4\pi}\,\mathrm{Re}\,\Big[\underbrace{\dot{\vec{D}}\cdot\vec{E}}_{(\varepsilon_R+i\varepsilon_I)\dot{\vec{E}}\cdot\vec{E}}\Big] = \boxed{\frac{\omega}{4\pi}\varepsilon_I}\,E^2 \equiv \sigma\cdot E^2$$

$\dot{\vec{E}} = -i\omega\vec{E}$

↑
Jouleov zakon
(opisuje proizvodnju Jouleove topline, predaju en. vibracijama)

=> disipacija energije (toplina) zbog otpora struji izazvanoj el. poljem

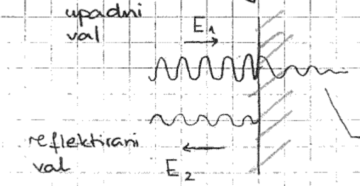
$$\boxed{\varepsilon_I = \frac{4\pi}{\omega}\sigma_R}$$

mjerenjem vodljivosti medija σ određujemo ε_I

2) Eksperiment

- puštamo el. polje (val) na KRISTAL: dio prodire, a dio se reflektira

Normalna incidencija em. vala:



→ transmitirani val (guši se preko udaljenosti k_I^{-1})

- koeficijent refleksije:

$$R = \frac{|E_2|^2}{|E_1|^2}$$

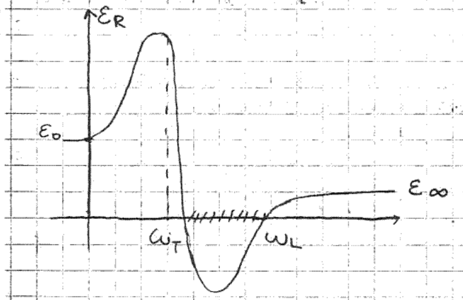
↳ normalni upad (za općenitu situaciju koristimo Fresnelove formule)

Iz Fresnelovih jednodžbi:

$$R = \frac{\left(k_R - \frac{\omega}{c}\right)^2 + k_I^2}{\left(k_R + \frac{\omega}{c}\right)^2 + k_I^2}$$ → mjerimo ga a preko njega i elastična svojstva

Mjerenjem R dobivamo vezu k_R i k_I (eksperimentalnu). S izmjerenim ε_I možemo iz relacija (*) odrediti ε_R.

Specijalno zanimljivo slučaj: $k_R = 0 \Rightarrow \varepsilon_I = 0,\ \varepsilon_R < 0$

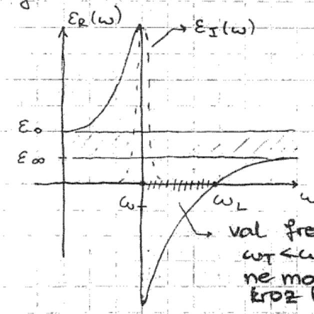


$$k_I = \frac{\omega}{c}\sqrt{-\varepsilon_R}$$

=> val transmitiran trne, ali ne disipira energiju
(dubina prodiranja em. zračenja u sredstvo $= 1/k_I$)

$$\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty} = \frac{\omega_L^2}{\omega_T^2} \quad \text{LST}$$

tj.



→ val frekvencije $\omega_T < \omega < \omega_L$ ne može se propagirati kroz kristal

→ na dijelu $\omega \in (\omega_T, \omega_L)$
$\varepsilon_R < 0 \Rightarrow k$ je imaginaran
=> u području $\omega \in (\omega_T, \omega_L)$ nema propagacije vala
zbog $\varepsilon_I = 0$ nema disipacije (opsorpcije) => TOTALNA REFLEKSIJA
↳ iz Jouleovog zakona

$R = 1$
(Restohl zračenje) (*)
$k_I \neq 0$, valni vektor $k_I^2 < 0$

=> val $\sim e^{-|k_I|r}$
=> exp. gušenje.
Val ipak prodire u sredstvo do dužine $\sim \frac{1}{k_I}$, ali bez disipacije!
(nema nikakvog ulaza energije u sam kristal, bez oscilacija, exp gušenje)

Napomena: Drugačiji prikaz $\varepsilon(\omega)$

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty\,\frac{\omega_L^2 - \omega^2}{\omega_T^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}$$

$$\frac{1}{x \pm iy} \overset{y\to 0}{=} \frac{1}{x} \mp i\pi\,\delta(x)$$

$$\frac{1}{\omega_T^2-\omega^2-i\gamma\omega} \overset{\gamma\to 0}{=} \frac{1}{\omega_T^2-\omega^2} + i\pi\,\delta(\omega_T^2-\omega^2)$$

$$\Rightarrow \varepsilon_R(\omega) = \varepsilon_\infty \frac{\omega_L^2-\omega^2}{\omega_T^2-\omega^2} = \varepsilon_\infty \frac{\omega_L^2+\omega_T^2-\omega^2-\omega_T^2}{\omega_T^2-\omega^2}$$

$$= \varepsilon_\infty + \varepsilon_\infty \cdot \frac{\omega_L^2-\omega_T^2}{\omega_T^2-\omega^2} = \varepsilon_\infty + \frac{\omega_T^2-\omega_L^2}{\omega^2-\omega_T^2}\cdot\varepsilon_\infty$$

$$= \varepsilon_\infty + \frac{1-\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty}}{\frac{\omega^2}{\omega_T^2}-1}\cdot\varepsilon_\infty = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_\infty-\varepsilon_0}{\frac{\omega^2}{\omega_T^2}-1}$$

$$= \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_\infty-\varepsilon_0}{\omega^2-\omega_T^2}\cdot\omega_T^2 \qquad ✓ \qquad \frac{\gamma}{(\omega-\omega_T)^2+\gamma^2}$$

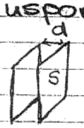
$\varepsilon_I(\omega) \sim \delta(\omega_T^2-\omega^2)$ → imaginarni dio ∃ samo oko ω_T

ε_I imamo zbog neharmoničnosti tj. gušenja.

γ = gušenje zbog izlaska iz harmoničke aproksimacije

ω_L i ω_T su 2 svojstvena rješenja jednodžbi gibanja. To je posljedica ∃ 2 različita lokalna polja E^* koja se drugačije vežu na polarizaciju.

ε_0 - mjerimo u kondenzatoru tako da usporedimo kapacitet (statičko električno polje) s kristalom i bez njega



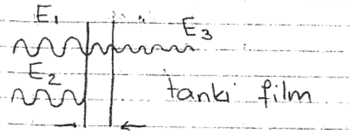
$$C = \frac{\varepsilon_0 \cdot S}{d} \Rightarrow \varepsilon_0 = \frac{C_{sa}}{C_{bez}}$$

ε_0 - određuje dielektrična svojstva u statičkom području

ε_∞ - određuje optička svojstva u vidljivom području
$n = \sqrt{\varepsilon_\infty}$ (index loma)

→ iz refleksije ω_L, ω_T mjerimo (opis kasnije)

b) Eksperiment : Transmisija kroz tanki film debljine d
(još jedan način mjerenja k_I; mjerenje ω_T)

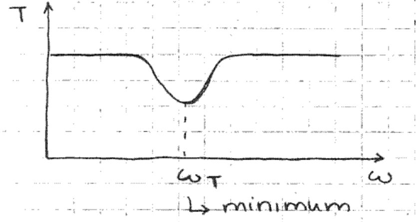


- napravimo tanki film : $d < k_I^{-1}$ (k_I^{-1} je funkcija frekvencije) i dobit ćemo transmisiju vala kroz film.
- kod mijenjamo frekvenciju (mijenja se k_I) i za fiksnu debljinu filma d imamo jaku i slabu transmisiju

$$k_R^2 - k_I^2 = \frac{\omega^2}{c^2}\cdot\varepsilon_R$$

$$2k_R k_I = \frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon_I$$

Za $\omega = \omega_T$ transmisija je smanjena (mala transmisija jer je jako gušenje)
(zračenje ide kroz film, nema totalne refleksije zbog $d < k_I^{-1}$)



- ovako se mjeri ω_T
- rade se tzv. IR aktivni tanki filmovi
(ε_I i ε_R nisu nezavisne veličine, povezane su Kramers-Kronigovim relacijama)

(NaCl, debljine 10^3 Å na $\omega = \omega_T$ $T = 50\%$ 0.5)

(*)
$R=1$ $\omega_T < \omega < \omega_L$ Restohl zračenje - totalna refleksivnost

↳ nosi istu amplitudu koju ima upadno zračenje

(to je ono što zovemo infracrvenom (IR) aktivnošću kristala; IR zračenje
- IR aktivnost kristala je fizikalna baza svih IR uređaja
- apsorpcija se događa samo gdje je imaginarni dio dielektrične konstante $\varepsilon_I \neq 0$

Sad napuštamo granicu $k=0$ $(q=0)$
- pretpostavljamo da ε ne ovisi o k (tj. potpuno smo zanemarili $\varepsilon(k,\omega)$ → ! fizikalna pp.)

Maxwellove jedn. ⇒ $k^2 = \frac{\mu\omega^2}{c^2}\varepsilon(\omega)$ $\mu=1$

$$\varepsilon_R(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_\infty-\varepsilon_0}{\frac{\omega^2}{\omega_T^2}-1} \quad \text{(samo realni dio)}$$

$$\Rightarrow \varepsilon_\infty\omega^4 - \omega^2(\omega_T^2\varepsilon_0 + k^2c^2) + \omega_T^2k^2c^2 = 0 \qquad (*)$$

2 rješenja - 2 grane :

$$\omega_\pm^2 = \frac{\omega_T^2\varepsilon_0 + k^2c^2 \pm \sqrt{(\omega_T^2\varepsilon_0+k^2c^2)^2 - 4\varepsilon_\infty\omega_T^2k^2c^2}}{2\varepsilon_\infty}$$

→ to je disperzija (photon like)

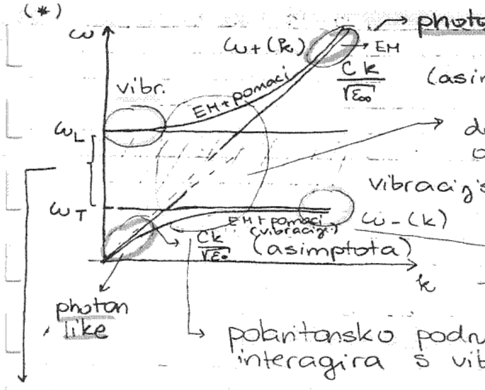
limesi :

$k \to 0$: $\omega_- = \frac{ck}{\sqrt{\varepsilon_0}}$ $\omega_+ \to \omega_L$

$k \to \infty$: $\omega_+ = \frac{ck}{\sqrt{\varepsilon_\infty}}$ $\omega_- = \omega_T$

(za $c \to \infty$ ostane samo dio $\omega_+ = \omega_L$ i $\omega_- = \omega_T$ nerelativistička granica, ne bismo imali dio grafa za najniže k-ove)

(*)



→ photon-like ... transv. em. val.

(asimptota) ← 2 rj. jedn. (*)

→ dolazi do anticrossinga = odbijanja dviju grana

Kupčić 86 s

vibracijsko područje

širenje em. valova kroz ionske izolatore ← DISPERZIJA POLARITONA

$\omega_-(k)$

(asimptota) → phonon like

k → 10^{-4} Å^{-1} ← male jedinice gr je (>>)

↳ polaritonsko područje → em. zračenje jako interagira s vibr. modovima

gap ! područje $\omega \in (\omega_T, \omega_L)$ gdje nema propagacije vala već je totalna refleksija od kristala

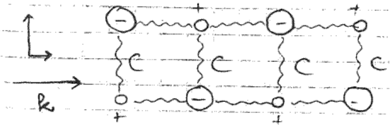
*) Disperzijska relacija EM-vala u interakciji s kristalom (transverzalni EM-modovi)

Područje polaritona: područje gdje su modovi (EM zračenje i vibracioni mod) miješani : polaritoni = miješani EM i vibracioni modovi relativ. karaktera; postoje samo u području malog k (tj. pretpostavili smo da je c konačna)

Dobivena rješenja su vlastita pobuđenja kristala ? koja imaju miješani vibraciono-EM karakter

Za male frekvencije dominira EM zračenje

→ - vrlo malo područje k-ova (relativističko područje)
- linearna kombinacija polarnih 2-eksitacija - to su onda vlastite eksitacije
- transverzalno polje veže se na transverzalno gibanje u kristalu
- u Maxwellovim j. - 1 dielektr. konst. koja ne razlikuje long. od transverz. gibanja - izbor diel. konst. je invarijanton.
- polaritoni su posljedica vezanja EM zračenja na dipol. (mješovite eksitacije)
- transverzalno polje veže se samo na transverzalne modove



- zato se ne pojavljuje asimptotska grana ω_L

②

EM zračenje koje ide brzinom c je transverzalno:

$\text{div}\,\vec{E} = 4\pi\rho$ long zračenje (vremenska
$i\vec{k}\vec{E} = 4\pi\rho$ skala od ρ → ide sporo)

↳ em mjerenja: Mogli smo i neutronima testirati vibracijski spektar

		NaI	KBr	GaAs
vibracijska svojstva	$\frac{\omega_L}{\omega_T}$	1.44	1.39	1.02
dielektrična svojstva	$[\varepsilon_0/\varepsilon_\infty]^{1/2}$	1.45	1.38	1.08

↳ nezavisna mjerenja
- slaganje dobro s obzirom na jednostavnost modela, ali ovo su dugodosežne kulonske sile (ne naročito osjetljive na detalje kristalne rešetke)

Fonone možemo promatrati i preko:

RAMAN EFEKT (na frekv. >> fononskih, ali < od elektronskih)

- najjednostavnije puštamo fotone kroz materijal

ulazni i izlazni foton su dva različita fotona

a) ako dio fotonske energije apsorbira molekula, izlazni foton je manje energije → Stokesova linija

b) ako ulazni foton naiđe na pobuđenu molekulu, apsorbira energiju i izlazi s većom energijom => antistokesova linija

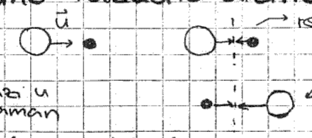
Važnost fenomena: **omogućava praćenje molekularnih pojava optičkom spektroskopijom**
(pomaka jezgre smo se riješili tako da u svakom trenutku dijagonaliziramo H, inače oni su mali, adijabatski)

Molekulske frekvencije su nisko u IR području. Ramanovim efektom one se superponiraju na fotonske koje su puno veće i time molekularna fizika postaje dostupna istraživanju optičkim spektrometrima. (tj. u vidljivoj svjetlosti) Inače se koristi infracrvena i mikrovalna spektroskopija.

Za $\vec{q} = 0$ moguće je dvojako ponašanje fonona kod kristala s centrom simetrije.

IR-AKTIVNOST → 1) "VEKTORSKI FONON" - fonon se pri zrcaljenju preko centra simetrije ponaša kao vektor. To je slučaj kod imamo različite atome u ćeliji

$\vec{P} \sim \vec{u}$



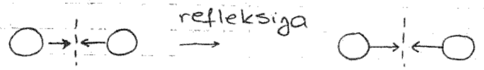
→ refleksijom to postoje

$P \sim \{u\}$ → ne ulazi u Raman

(kao da zamjeni predznak)

- kod heteroatomnih molekula refleksijom oko centra simetrije mijenja predznak

RAMAN AKTIVNOST → 2) "TENZORSKI FONON" ⇒ homopolarne molekule (ili istovrsni atomi u jed. ćel. → nema optičkih modova): refleksijom oko centra simetrije ne mijenja se predznak ⇒ tenzorski karakter



(ništa se ne promjeni)

polarizabilnost: $\mathcal{L} = f\{u\}$
↳ polje pomaka

↳ razvoj tenzora u tenzor: $\mathcal{L}(\{u\}) \simeq \mathcal{L}_0 + \underbrace{\mathcal{L}^{(1)}}_{\sim \{u\}}$

(linearnost u $\{u\}$)

$P_{\mathcal{L}} = \sum_{\beta} \overset{\text{tenzor}}{\mathcal{L}_{\alpha\beta}} E_{\beta}^{*}$ napišimo to kao

dipolni moment (od prije) : $p = \mathcal{L} E^{*}$

- pp atomi su u ravnotežnom položaju i sve je aditivno
- ako se atomi miču iz položaja ravnoteže ⇒ fononi

$\mathcal{L}(X_{j0}, \omega_{j0})$, $\omega_{j0} = \omega_j - \omega_0$ & $\underset{(0.1eV)}{\omega_{ph}} \ll \underset{(10eV)}{\omega_{j0}}$ - karakt. veličina.

- ako su ove oscilacije spore (npr. ω_{ph}) svaki atom možemo gledati u adijabatskoj aprox.

$\{u_j(t)\}$

- ovisnost o t je spora pa svaki atom adijabatski prati promjenu polja
- dijagonalizira se hamiltonijan u svakom trenutku i nalazimo X_{j0}, ω_{j0} kao funkcije od u u svakom trenutku

- $\mathcal{L}$ postaje funkcija vremena:

$\mathcal{L} = \mathcal{L}^{(0)} + \mathcal{L}^{(1)} + \dots$ $\mathcal{L}^{(1)} \sim \{u\}$

$\mathcal{L}^{(0)}$ → kad su atomi u položaju ravnoteže

$\mathcal{L}^{(1)}$ → pomak iz ravnoteže (1) → linearni član s u (pomak)

$p = [\mathcal{L}^{(0)} + \mathcal{L}^{1}\{u\}] E_0 e^{i\omega t}$ $u \sim e^{\pm i\omega_{ph} t}$

$\{u\} \sim \mathcal{L}_1 \sim e^{\pm i\omega_{ph} t}$ ($E \sim e^{i\omega t}$, uzmimo $\mathcal{L}^{(0)}$ ne ovisi o t)
↳ vremenska ovisnost polja pomaka

$p = \mathcal{L}_0 E_0 e^{i\omega t} + (\sim e^{\pm i\omega_{ph} t}) e^{i\omega t}$

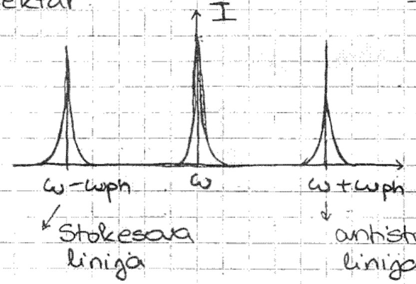
$\mathcal{L}_0 E_0 e^{i\omega t}$ → dipol je iste frekv. ko i vanjsko polje

↳ pomaknuta frekvencija zračenje / apsorpcija

2. član: dobili smo i dipol koji oscilira s frekvencijom $\{\omega \pm \omega_{ph}\}$

⇒ naš kristal obasjan EM valom zrači frekvencije ω, $\omega + \omega_{ph}$, $\omega - \omega_{ph}$.

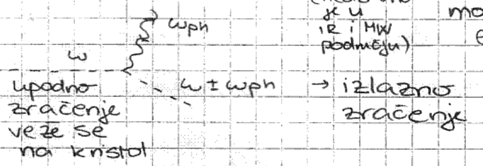
Spektar:



- mjeri se analizatorom

⇒ fononska frekvencija se superponirala na ω i mi takav paket detektiramo (u emitiranom zračenju moglo se opaziti fononske pomake)

Raman spektar homop. mol. → nema permanentnog dipolnog momenta: vibr. i rot. se ne vežu na em. zračenje (neaktivno je u IR i MW području)



(neelastično raspršenje svjetlosti → to je Raman efekt).

apsorpcija ~ broju fonona na određenoj T (n_T)

$I_{n_T} \sim n_T(\omega_{ph}) + 1$ (spontana emisija)

↳ emisija je moguća i kad nema fonona zbog 0-tog gibanja

- samo fononi koji daju polje koje se može transformirati kao tenzor ulaze u Raman efekt
($\mathcal{L}$-tenzor → $\{u\}$ mora se transf. kao tenzor)

! Tvrdnja: ako kristal ima centar simetrije onda su njegovi fononi ili infracrveno ili Raman aktivni (NE OBOJE!!!)

Za kristale bez centra simetrije fononi mogu biti unutar obje aktivnosti (i IR i Raman)

Klasični opis:

Električno polje primijenjeno na molekulu inducira gibanje elektrona ⇒ nastaje el. dipol s frekvencijom vanjskog polja. Koeficijent proporcionalnosti D i E je χ = susceptibilnost. Ako je E ∥ s osi molekule, χ ovisi o udaljenosti među jezgrama. Ako molekula vibrira, χ vibrira istom frekvencijom. Molekula je anizotropni sustav ⇒ D nije nužno paralelan s E.
Općenito vrijedi: $\vec{D} = (\chi_{\parallel} E_{\parallel} + \chi_{\perp} E_{\perp}) \cos \Omega t$ (vanjsko polje $E = E_0 \cos \Omega t$)

Projekcija na z os: $D_z = [\chi_\perp + (\chi_\parallel - \chi_\perp)\cos^2\vartheta]E\cos\Omega t$

javlja se kut između D i E

- ako molekula rotira: $\frac{\omega_R}{2\pi}$ i $\cos\vartheta$ oscilira:

$\cos\vartheta = \alpha\cos(\omega_R t - \beta)$ α, β - ovise o početnim uvjetima i orjentaciji angularnog momenta

②

- član $\cos^2\vartheta$ → nova frekvencija $\frac{\Omega \pm 2\omega_R}{2\pi}$

Zašto $2\cdot\omega_R$: nakon $\frac{1}{2}$ rotacije molekula se vraća u isti položaj obzirom na upadnu zraku → opet se emitira svjetlost paralelno osi z
- javljaju se 3 linije: $\frac{\Omega}{2\pi}$, Rayleigh $\frac{\Omega - 2\omega_R}{2\pi}$ i $\frac{\Omega + 2\omega_R}{2\pi}$

Model atomske polarizabilnosti - odgovor izolatora

$\omega \gg \omega_{phonon}$

?

ε_∞ (ε_∞) uključuje u sebi doprinos polarizacije atoma → ioni nose monopol, ali mogu nositi i dipol induciran vanjskim poljem.
Ako je frekvencija vanjskih oscilacija reda veličine frekvencije oscilacija elektrona u atomu, ε_∞ više nije konstonton (oko 1 Ry) ($\omega \approx \omega_{el}$ približavamo se području rezonancije; $\omega_L, \omega_T \ll \omega$ ioni ne mogu više slijediti gibanje, prespori su)
Promatramo izolator (pp. elektroni vezani za čvorišta, nema vodljivih elektrona) → uključujemo polje duž osi x:

$$E^*(t) = E^*_x(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})\cdot e^{\gamma t}, \quad t<0$$

(vrijedi dugovalna aprox. $k \to 0$)

E^* - Clausius-Mosottijevo polje (uvodimo ga kod su dimenzije dipola male u odnosu na λ).
Vanjsko polje je malo ⇒ linearni odziv!
Karakteristična udaljenost za atomski dipol ~ 1Å, a frekvencije ω su reda atomskih prijelaza (zato nema $\vec{k}$ ovisnosti, tj. $\vec{k} = \vec{0}$ jer su $\lambda \gg$). ①

Pretpostavimo: prostorne varijacije polja veće su od dimenzija atoma ⇒ aproksimacija homogenog polja! ②
Atomi u izolatoru zadržavaju individualnost, elektroni ostaju uz njih ③

⇒ Van der Waalsova slika: interakcija dipola s vanjskim poljem:

$$V(x,t) = exE^*_x(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})\underbrace{e^{\gamma t}}$$

$t<0$ ⇒ gušenje
$\gamma > 0$

↳ to pridjeljujemo hamiltonijanu.

promjena je uvedena adijabatski, γ je po volji mali ($\gamma \to 0$)

Rješavamo jednadžbu: $m\ddot{x} + m\gamma\dot{x} + m\omega_0^2 x = -eE^*$

Efekt u atomu: [VZRS – vremenski zavisan račun smetnje]

$$\psi(\vec{r},t) = \underset{(1)}{\psi_0 e^{-i\omega_0 t}} + \sum_j \underset{(2)}{c_j(t)\psi_j e^{-i\omega_j t}} \equiv \psi_t$$

↳ vremenski promjenjiva smetnja pobuđuje ostala stacionarna stanja

ω_0 - frekvencija osnovnog stanja
ω_j - viša stacionarna stanja (frekvencija pobuđenog stanja)

ψ_0, ψ_j: vlastita stanja atoma

(1) dio bez vanjskog polja (nesmetano)
(2) dio induciran vanjskim poljem: prijelaz (dipolni) na viša stanja i njihovo miješanje

Perturbaciona teorija 1. reda (vremenski zavisan račun smetnje)

$$c_j(t) = \frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{t} eE^* x_{j0}(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})e^{\gamma t}e^{i\omega_{j0}t}\,dt$$

$x_{j0} = \langle\psi_j|x|\psi_0\rangle$ $\omega_{j0} = \omega_j - \omega_0$ → moguće rezonancije

matrični element za dipolne prijelaze između osnovnog i pobuđenih stanja

Izborna pravila: Prijelazi ∃ samo između stanja koja se razlikuju za $l=1$.

VZRS: (1. red.) $$c_j(t) = \frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{t}\langle j|V(\vec{r},t)|0\rangle e^{+i\omega_j t}e^{-i\omega_0 t}\,dt$$

- izračunajmo integral:

$$c_j(t) = -\frac{eE^* x_{j0}}{\hbar}\left[\frac{e^{i(\omega_{j0}+\omega-i\gamma)t}}{\omega_{j0}+\omega-i\gamma} + \frac{e^{i(\omega_{j0}-\omega-i\gamma)t}}{\omega_{j0}-\omega-i\gamma}\right]$$

Tražimo srednji dipolni moment:

$$\langle ex\rangle = \langle\psi_t|ex|\psi_t\rangle$$

raspisujemo ψ_t (od prije) i lineariziramo po vanjskom polju

- uz pretpostavku da nema permanentnog dipolnog momenta (u osnovnom stanju tj. stanje ψ_0 nema dip. momenta) tj.

Zadržavamo samo lin. članove u c_j jer je $c_j \sim E^*$ (pa $c_j^2 \sim E^{*2} \ll c_j$

$\langle\psi_0|ex|\psi_0\rangle = 0$

$\langle\psi_0|ex|\psi_j\rangle$ ~ vanjskom polju, lin. član

$\langle\psi_0|ex|\psi_0\rangle = 0$
$\langle\psi_j|ex|\psi_j\rangle \sim (\text{vanjsko polje})^2$ ⇒ odbacimo

$$\langle ex\rangle \simeq e\sum_j c_j^* e^{i\omega_j t} x_{j0} e^{-i\omega_0 t} + e\sum_j e^{i\omega_0 t} x_{j0} c_j e^{-i\omega_j t}$$

$$= -e^2E^*\sum_j \frac{|x_{0j}|^2}{\hbar}\left[\frac{e^{-i\omega t}}{\omega_{j0}+\omega+i\gamma} + \frac{e^{i\omega t}}{\omega_{j0}-\omega+i\gamma}\right]e^{\gamma t} -$$

$$-e^2E^*\sum_j \frac{|x_{0j}|^2}{\hbar}\left[\frac{e^{i\omega t}}{\omega_{j0}+\omega-i\gamma} + \frac{e^{-i\omega t}}{\omega_{j0}-\omega-i\gamma}\right]e^{\gamma t}$$

- dipolni moment titra frekvencijom upadnog zračenja (tj. titra emitirano zračenje)

↳ Ovo je dipolni moment induciran po atomu/jed. ćeliji.

Linearizacija nas je odvela i na <u>linearnost</u> odgovora ⇒ na pobudu $\sim e^{i\omega t}$ javlja se odgovor s istim ponašanjem $\sim e^{i\omega t}$, ali s kašnjenjem u fazi (odzivu (tj. gušenjem) ⇒ kompleksni nazivnik!

ezultat: Polarizabilnost

$$\alpha(\omega) = \frac{e^2}{m}\sum_j \frac{f_j}{\omega_{j0}^2-\omega^2+i\gamma\omega} \qquad f_j = \frac{2m}{\hbar}|x_{0j}|^2\omega_{j0}$$

↳ "oscilatorna jakost"
- tu smo formalno uveli masu

To se prije shvaćalo kao gomila oscilatora od kojih svaki ima frekvenciju ω_{j0} i težinu f_j → THOMAS-KUHN-REICHE-ov zakon : $\sum f_j = 1$ (uvedeno zbog sličnosti s oscilatorima) izgleda kao da je polje palo na oscilator koji ima statističku težinu f_j.

$$p_x x - x p_x = -i\hbar\left[\frac{\partial}{\partial x}x - x\frac{\partial}{\partial x}\right]\psi = -i\hbar\left[1 + x\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial x}\right]$$

$$= \frac{\hbar}{i} \qquad / \langle 0| \quad |0\rangle \quad / \quad \sum_j |j\rangle\langle j|$$

$$\Rightarrow \sum_j (p_{0j}x_{j0} - x_{0j}p_{j0}) = \frac{\hbar}{i} \qquad \omega_{j0} = \omega_j - \omega_0$$

stavimo : $p_{0j} = i\omega_{0j}x_{0j}\cdot m$ i ubacimo gore

$$\Rightarrow \cancel{+}2im\sum_j \omega_{j0}|x_{j0}|^2 = \frac{\hbar}{i} = \cancel{-i}\hbar$$

⇒ ovo pokazuje istovjetnost Heisenbergovog principa neodređ. i klasičnog teorema ....

$$\Rightarrow \sum_j \omega_{j0}|x_{j0}|^2 = \frac{\hbar}{2m} \qquad \Rightarrow \sum_j f_j = 1$$

iza pravila sume skriva se E_k (elektrona) $= \frac{p^2}{2m}$ (bez obzira na potencijal $\sim \nabla^2$))

Tražimo dielektričnu konstantu :

-recept :

$$\varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi N\alpha(\omega)$$

samosuglasnost više nije trivijalna

Rezonancija ima koliko i ω_{j0} ↦ tu dielektrična konstanta poprima kompliciraniji oblik.

Postoje područja $\varepsilon = 0$, $\varepsilon = \infty$, javlja se totalna refleksija : $\mathrm{Re}(\varepsilon) < 0$, $\mathrm{Im}(\varepsilon) = 0$.

ω_{j0} leže u UV području (ne više u IR)

Granica $\omega \gg \omega_{j0}$ (visokih frekvencija) ⇒ to vrijedi kod f_j postane jako mali (tj. kod je $\omega > \omega_{j0}$ za koji je f_j značajan)

$$\alpha(\omega) = \frac{e^2}{m}\overset{=1}{\sum_j}\frac{f_j}{\cancel{\omega_{j0}^2}-\omega^2+i\cancel{\gamma\omega}} \cong -\frac{e^2}{m}\frac{1}{\omega^2}$$

$$\alpha(\omega) = \frac{e^2}{m}\left(-\frac{1}{\omega^2}\right), \qquad \omega \gg \omega_0$$

Za dovoljno velik $|\omega|$, $4\pi N\alpha \ll 1$

$$\varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi N\alpha = 1 - \frac{4\pi e^2 N}{\textcircled{m}\,\omega^2} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$$

↳ "slobodna" masa elektrona ⇒ elektron „ne zna" da je vezan za jezgru

$$\boxed{\omega_p^2 = \frac{4\pi e^2 N}{m}}$$

⇒ FREKVENCIJA ELEKTRONSKE PLAZME

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \qquad \omega \gg \omega_0$$

! <u>Za visoke frekvencije sustav se ponaša kao da elektroni nisu vezani</u> ⇒ <u>Na vrlo visokim frekvencijama ne može se razlikovati izolator od vodiča!!!</u>

NAPOMENA: $\alpha \sim \overset{\text{dipol-dipol}}{\langle x^2\rangle}$ → korelaciona funkcija

$$\langle 0|\underbrace{ex(t)\,ex(0)}_{\text{fluktuacije (u odsustvu polja)}}|0\rangle$$ vodi na isti izraz kao i $\langle ex\rangle$

α - prikazuje disipaciju → dakle gornja jednadžba za α je FLUKTUACIONO - DISIPACIJSKI TEOREM.

- Izvod izraza za polarizaciju atoma:

Vanjsko polje: dugaalno: $E^* = E_x^* \left(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}\right) e^{\gamma t}$
$t < 0$, $\gamma > 0$ (gušenje)
Želimo izračunati srednji dipolni moment, pa iz njega očitati polarizabilnost:

$$\langle p \rangle = e \cdot x = \alpha \cdot E^*$$

Valna funkcija poslije smetnje:

$$\psi(t) = \psi_0 e^{-i\omega_0 t} + \sum_j c_j(t) e^{-i\omega_j t} \psi_j$$

1. red računa smetnje:

$$c_j(t) = -\frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{t} dt\, e^{i\omega_{j0} t} x_{0j}\, e E^* \left(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}\right) e^{\gamma t}$$

$$= -\frac{e E^* x_{j0}}{\hbar} \left[\frac{e^{i(\omega_{j0} + \omega - i\gamma)t}}{\omega_{j0} + \omega - i\gamma} + \frac{e^{i(\omega_{j0} - \omega - i\gamma)t}}{\omega_{j0} - \omega - i\gamma} \right]$$

Srednji dipolni moment (lineariziran po E^*)

$$\langle ex \rangle = \langle \psi(t) | ex | \psi(t) \rangle$$

$$\langle ex \rangle = -\frac{eE^*}{\hbar} \sum_j x_{j0} \left[\frac{e^{-i(\cancel{\omega_{j0}} + \omega - i\gamma)t}}{\omega_{j0} + \omega + i\gamma} \cdot e \cdot x_{j0}\, e^{\cancel{i\omega_{j0} t}} \right.$$
$$+ \frac{e^{-i(\cancel{\omega_{j0}} - \omega + i\gamma)t}}{\omega_{j0} - \omega + i\gamma}\, e \cdot x_{j0}\, e^{\cancel{i\omega_{j0} t}} + \frac{e^{i(\cancel{\omega_{j0}} + \omega - i\gamma)}}{\omega_{j0} + \omega - i\gamma} \cdot e x_{j0}\, e^{-\cancel{i\omega_{j0} t}}$$
$$\left. + \frac{e^{i(\cancel{\omega_{j0}} - \omega - i\gamma)}}{\omega_{j0} - \omega - i\gamma}\, e x_{j0}\, e^{-\cancel{i\omega_{j0} t}} \right] =$$

$$= -\frac{e^2 E^*}{\hbar} \sum_j |x_{j0}|^2 \underbrace{\left[\frac{1}{\omega_{j0} + \omega + i\gamma} + \frac{1}{\omega_{j0} - \omega - i\gamma} \right]}_{= \frac{2\omega_{j0}}{\omega_{j0}^2 - \omega^2 + i\underbrace{\gamma'}_{= 2\gamma}\omega - \cancel{\gamma^2}}} \left(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}\right) e^{\gamma t}$$

$\ll \omega^2, \omega_{j0}^2$

$$\overset{ex}{\downarrow}\;\langle p \rangle = \underbrace{-\frac{2e^2}{\hbar} \sum_j |x_{j0}|^2 \frac{\omega_{j0}}{\omega_{j0}^2 - \omega^2 + i\gamma\omega}}_{\alpha(\omega)} \cdot \underbrace{E_x^* \left(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}\right) e^{\gamma t}}_{E^*(x,t)}$$

$$\alpha(\omega) = k\, T R = \frac{e^2}{m} \sum_j \frac{f_j}{\omega_{j0}^2 - \omega^2 + i\gamma\omega}, \quad f_j = \frac{2m}{\hbar} |x_{j0}|^2 \omega_{j0}$$

„oscilatorna jakost"

POLARIZABILNOST ATOMA