

V Feroelektrici (feroelektričnost)

Uvod:

Pogledajmo što se događa kod je $\omega_T^2 \ll \omega_L^2$?

LST relacija predviđa pojavu feroelektričnosti

$$\frac{\omega_T^2}{\omega_L^2} = \frac{\epsilon(\infty)}{\epsilon(0)} \Rightarrow \epsilon(0) \rightarrow \infty \quad \text{Stohička dielektrična konstanta (za stohičko polje) postaje } \infty$$

$\omega_T^2 \ll \omega_L^2$
($\omega_T \rightarrow 0$)

pa je: $\vec{P} = \chi \vec{E} \xrightarrow{\omega_T \rightarrow 0} \text{konačno pri vanjskom polju } 0$

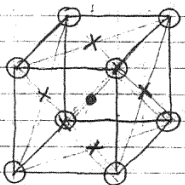
=> odziv kristala (tj. inducirani dipolni moment) postaje sve veći neovisno o vanjskom polju, ma koliko malo ono bilo

=> pojavljuje se tendencija spontanog stvaranja dipolnog momenta

Ionski kristali:

→ pokazuje niskotemp. supravodljivost - važan.

SrTiO3 peroksit → kubični kristal (stroncij-titanat)

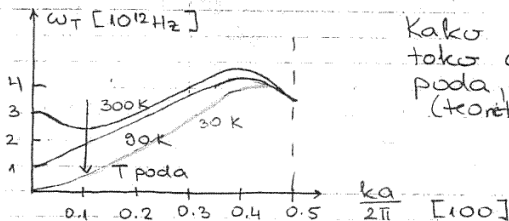


↑ pomaci Sr^{2+}
 x O^{2-} (stoje) (lichu prema dole...)
 • Ti^{4+} jako ionizirani
 ↓ u sredini!

1 Sr / jed. ć.

↑ p.p. s niskotemp. pobjegom
 ↓ ovo pokazuje nos zoni ma parabol. faza → feroelektr. faza - el. dipoli
 - na niskim temp. polnioga mijenja smjer - nabijaju

Frekvencija transverzalnog optičkog moda:



Kako se T spušta, tako $\omega_T(0)$ sve više pada, za neku $T=T_c$; $\omega_T=0$ (teorijski)

događi se p.p. u tetragonalnu strukturu

↳ dobiveno neutronske mjerenjima

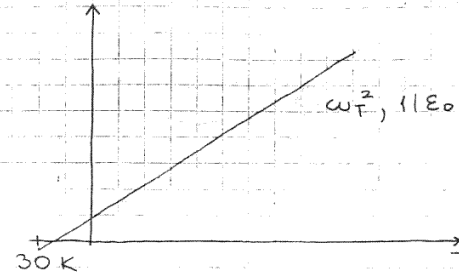
kako $T \rightarrow T_c$, tako $\omega_T \rightarrow 0$ i to na ovaj način:

$$\frac{1}{\epsilon_0} \sim \omega_T^2 \sim (T - T_c) \leftarrow \text{linearnost s T}$$

$T_c(\text{SrTiO}_3) \approx 30\text{K}$

- gornji rezultat je prilično univerzalan

$\epsilon_0, 1/\omega_T^2 \rightarrow$ imaju slično ponašanje



1° - za $T > T_c$ dolazi do pomaka iona unutar kristala:

$\text{Sr}^{2+} \uparrow \text{O}^{2-}$ (stoje) $\text{Ti}^{4+} \uparrow \Rightarrow$ pomaci su spontani i dinamički

2° - ispod T_c dolazi do stvaranja stohičkog dipolnog momenta => feroelektrično stanje => centar \oplus naboja se ne poklapa s centrom \ominus naboja (spontana dielektrična polarizacija)

T_c - temperatura transformacije (Curieva točka)

Gornji pomaci su relativno mali $s \sim 0.1 \text{ \AA}$ (1/10 atomske udaljenosti) => rodimo u aproksimaciji malih pomaka ($s = u - v$; $a \approx 3 \text{ \AA}$)

! Prijelaz u feroelektrično stanje je fazni prijelaz iz kubičnog kristala u sustav preferirane osi.

Iznad T_c : paraelektrično stanje, karakterizira ga brz pad $\epsilon(\omega)$ s porastom T.

Slobodna energija:

$$F - F_0 = \frac{1}{2} \mu \omega_T^2 (u-v)^2 \quad \text{pomak} \rightarrow \text{harmonička aproksimacija}$$

↳ ispod $T \approx 30\text{K}$, gdje je $\omega_T^2 < 0 \rightarrow$ spontano dolazi do stohičke deformacije

→ pogavi se dipolni moment (el.) $P \sim (u-v)$ (svi su međusobno paralelni => pogavi se makroskopski)

↳ to je FEROELEKTRIČNOST

Asociramo pojavu feroelektričnosti s mešanjem transverznih fononske frekvencije

1. Fenomenološka teorija Landau

Ne ulazimo u mikroskopske razloge smanjenja frekvencije ω_T kako T raste. Gledamo 1D model. Sustav je na (vanjskom) tlaku $p=0$.
Razvoj slobodne energije:

pp. E je analitička funkcija od P i T

$$F = F_0 + \frac{1}{2} g_2 P^2 + \frac{1}{4} g_4 P^4 + \frac{1}{6} g_6 P^6 + \dots$$

- F_0 = slobodna energija paraelektrone faze
- parametar razvoja = polarizacija! Razvoj za sada po malom P .
- sadrži samo informacije o tome da kristal ima centar simetrije (to se vidi po tome što imamo samo parne potencije jer funkcija mora biti simetrična) (daljnji članovi → zadani su simetrijom kristala → samo parne potencije od P (neparne = nje inu. na transformaciji)) \vec{P} vektor, \exists centar sim. → inu na $\vec{P} \rightarrow -\vec{P}$
- g_i -ovi sadrže svu mikroskopsku sistemu
- parni članovi \exists zato što kristal ima centar inverzije (tj. F mora biti invarijantan na promjene $u \rightarrow v \rightarrow v \rightarrow u$ tj. $\vec{P} \rightarrow -\vec{P}$)

Ideja Landau razvoja: $g_2 \sim \omega_T^2 \sim (T - T_0)$

Promotrimo g_2 : $P \sim (u-v) \rightarrow \sim P^2$, a to je član uz $g_2 \Rightarrow g_2 \sim \omega_T^2$
 $F - F_0 \sim$ (pot. en. vezana uz) (distorziju sistema) $\sim \omega_T^2 (u-v)^2 \rightarrow$

→ (u ovom članu bi se pojavila reducirana masa)

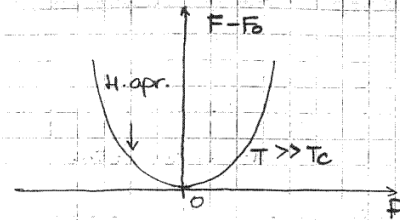
Iz toga izlazi: $g_2 \sim \omega_T^2 \sim (T - T_0)$

- mala pozitivna vrijednost g_2 znači da je rešetka "mekša" i bliska nestabilnosti
- ovisnost o temperaturi znači anharmoničke interakcije termičkih vibracija rešetke

⇒ $T \rightarrow T_c \Rightarrow g_2 \rightarrow 0$, ali za dovoljno velike T ($\gg T_c$)

- harmonička aproksimacija je dobra tj. ostali g_i su zanemarljivi prema g_2 pa idemo samo do kvadratnog člana: $F - F_0 \sim P^2$ (harm. aproxi)
- da bismo uopće imali pojavu feroelektrnosti g_2 na T_c mora proći kroz nulu (tj. na $T = T_c$ g_2 mijenja predznak) ⇒ $g_2 = \gamma \cdot (T - T_c)$ (pp linearno s T) (važna ovisnost o T je u g_2 , → neka const > 0)
- g_4 i g_6 približno ceteri → nevažni

$$F = \min \text{ za } P=0 \text{ (položaj ravnoteže)}$$



(Nema fizikalnog razloga da nultčka g_4 i g_6 koeficijenta s multočkom od g_2 ! Treba naći minimum ispod ili blizu T_c)

- ! Daljnje modeliranje: Od harmoničke aproksimacije odustojemo za $g_2 < 0$ (za feroelektrnu fazu) → to bi član uz g_2 uzrokovao \propto porast F pa trebamo više članova u razvoju da kompenziraju taj efekt. (P^4, P^6, \dots)
- Od članova P^4, P^6 očekujemo stabilizaciju slobodne energije!
- Spontana pojava polarizacije ⇒ novi položaj ravnoteže:

$$\frac{\partial F}{\partial P} = 0$$

$$\frac{\partial F}{\partial P} = g_2 P + g_4 P^3 + g_6 P^5 = (g_2 + g_4 P^2 + g_6 P^4) P = 0$$

→ ima više slučajeva, uvijek gledamo vodeći član:

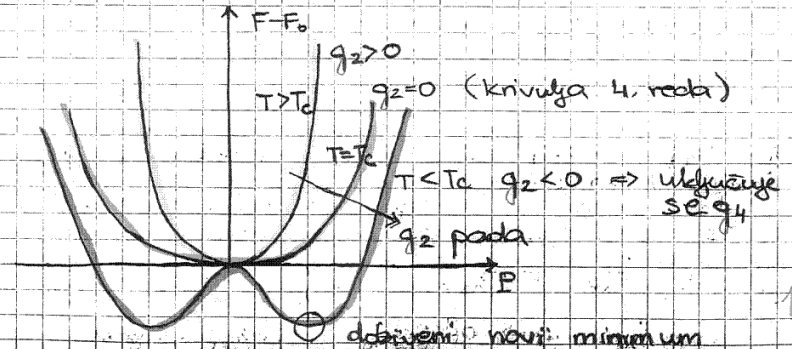
$P_1 = 0$ jedno rješenje, ali

1) $g_2 \gg 0 \Rightarrow P = 0$ harmonička aproksimacija \rightarrow stabilnost

2) $g_2 < 0, g_4 > 0$ (g_6 zaboravljamo) → ovdje smo zanemarli (blizu) ovisnost g_4, g_6 (što ovisi prvenstveno o koef. g_2)
 \exists min za feroelektrnu fazu $P_2^2 = -\frac{g_2}{g_4} \rightarrow P^4$ nam stab. rješenje ⇒ ne treba nam član uz P^6

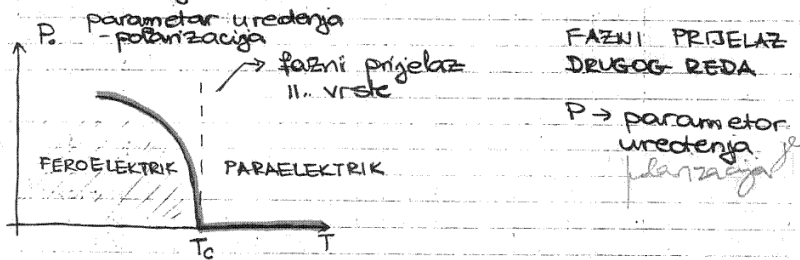
Padanje energije u 2. redu je kompenzirano porastom energije u 4. redu ⇒ dobivamo minimum funkcije $F - F_0$

Grafički to izgleda ovako:



- ovdje gledamo ravnotežnu polarizaciju kad nema primjenenog vanjskog polja.

Za stabilno stanje:



→ ovakve konjenske ovisnosti uvijek su posljedica iste aproksimacije: uzimamo samo homogeni dio ovisnosti σ P-u, zanemarujemo se prostorne varijacije u P (parametru uređenja).

1^o) Za $T \gg T_c$ jedini realni konjenz od $\frac{\partial F}{\partial P}$ je $P_0 = 0$ jer su γ i $g_4 > 0$ ($\gamma = g_2 / (T - T_c)$)
 $P_0 = 0$ / $P_0^2 = -\frac{g_2}{g_4} = -\frac{g_2}{\gamma(T-T_c)} = \frac{g_2}{g_4} = \gamma(T_c - T) \rightarrow P_0 \in \mathbb{R} \rightarrow$
 \rightarrow zanemarujemo $< 0 \rightarrow$ uzimamo drugo rješenje
 \Rightarrow Za $T = T_c$ $P(g_4 P^2 + g_2) = 0, P_0 = 0$ / $P_0^2 = -\frac{g_2}{g_4} = 0 \Rightarrow P_0 \in \mathbb{C}$

2^o) Za $T < T_c$ minimum je $P_0 = \pm \sqrt{\frac{|g_2|}{g_4}} = \pm \sqrt{\frac{\gamma}{g_4} (T_c - T)} \in \mathbb{R}$

! Ova transformacija je FAZNA TRANSFORMACIJA 2. VRSTE jer P kontinuirano teži nuli na $T = T_c$ (primjer Rb-bisulfat, ne radi za SrTiO₄)

c) $g_4 < 0$, moramo uzeti i $g_6 > 0$ da nam $F - F_0$ ima minimum (tj. da nam ne ode u $-\infty$) ($g_2 < 0$ naravno)

$$\frac{\partial F}{\partial P} \Big|_{E=0} = 0 = g_2 P - |g_4| P^3 + g_6 P^5 \quad g_4 < 0$$

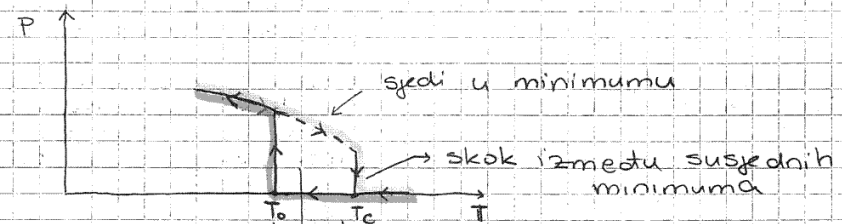
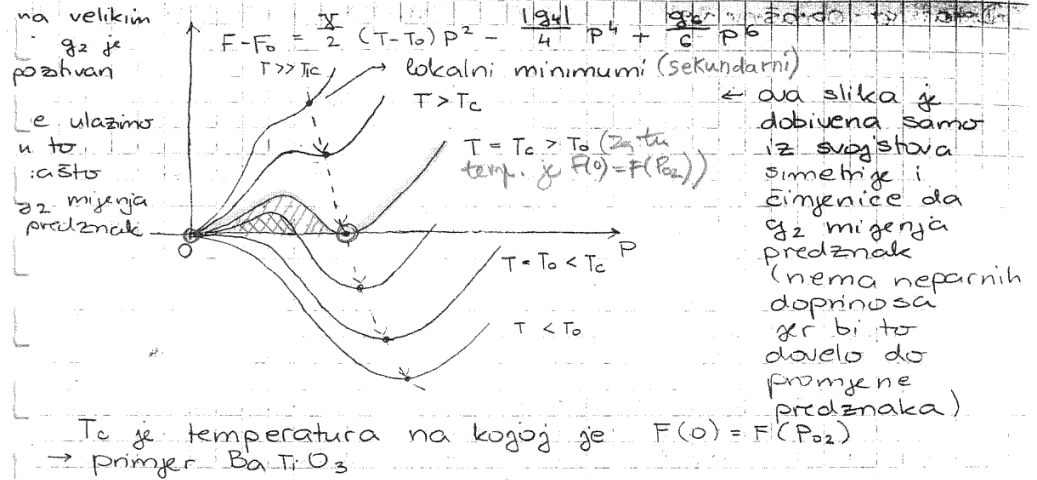
(E = električno polje; općenito je $\frac{\partial F}{\partial P} = E$, ali ovdje radimo uz $E = \vec{0}$)

1) $P_0 = 0$
 2) $g_2 - |g_4| P^2 + g_6 P^4 = 0$
 $\rightarrow \gamma(T - T_c) T_c \neq T_c$
 gledamo kod je $P_0 \in \mathbb{R}$ (ravnotežni P) i ujed. ravnotežni P

- za $T = T_c$: slobodna energija feroelektrične i paraelektrične faze moraju biti jednake:

Vrijednost $F(0) = F(P_0)$ (energija je ista u oba minimuma)

→ 2. ujed. \Rightarrow određuje T_c (temp. prijelaza u f. stanje)

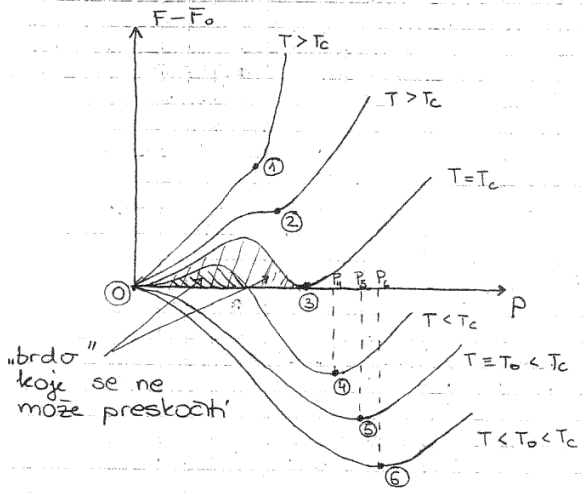


HISTERETIČNA PETLJA → vezano uz pojavu lokalnih minimuma u slobodnoj energiji
 FAZNI PRIJELAZ 1. VRSTE (diskontinuirani prijelaz u $T = T_0, T_c$)
 prijelazi povezani histeretizmom pored specifične topline ovdje imamo i latentnu toplinu

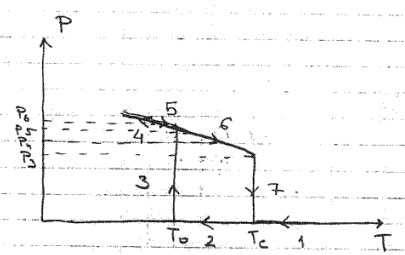
Ono što se događa jest da sistem ostaje metastabilan u min. $T = T_c$.

Krećemo iz $T > T_c \rightarrow$ stvaraju se lokalni minimumi (sekundarni) koji su viši od centralnog ($P = 0$) pa sustav ostaje u centralnom minimumu.
 Za $T = T_c$ sekundarni minimum = centralnom minimumu. Tu je kristal metastabilan (za prijelaz treba prijeti banjeru, a to je statistički nevjerojatno \Rightarrow ostaje još uvijek u centralnom minimumu)
 Daljnjim spuštanjem T sekundarni minimum postaje niži od centralnog i sustav prelazi u njega. Međutim kod povećavanja T (idemo od nižih prema višim T) P je veća pa nastaje petlja.

Detaljno objašnjenje:



5) daljnjim smanjenjem T opet padamo u (0,0)



Fazni prijelaz: jedna struktura prelazi u drugu: mijenja se simetrija. Termodinamička svojstva ovog modela duse σ koeficijentima u razvoju (g_i). Fazni prijelaz 2. vrste je kontinuiran (iz $F(P)$ se računa entropija)

U f.p. 1. vrste: javlja se latentna toplina (histereza)
 U f.p. 2 vrste: javlja se singularno ponašanje C_V (nema latentne topline)

Drugi način dobivanja latentne topline! => nema centra simetrije \rightarrow javlja se član 3. reda (prijelaz 1. vrste)

	T_c	T_0	/K
BaTiO ₃	381	370	
KNbO ₃	683	623	
PbTiO ₃	763	693	

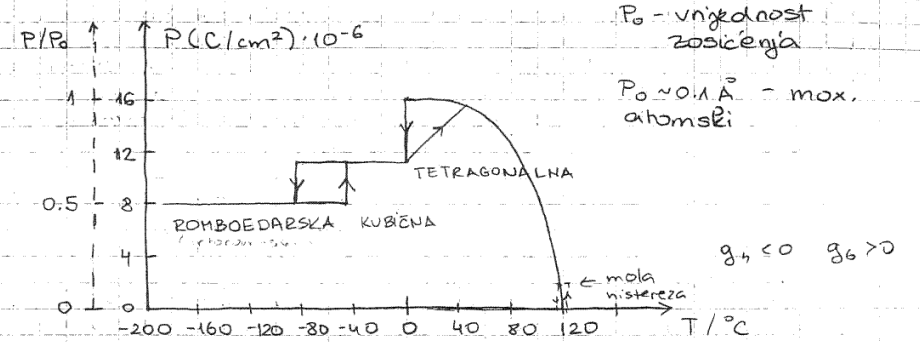
- 1) Krecemo od $T > T_c$. Tad je $P=0$. Ulazimo se dakle u točki (0,0)
- 2) Snižavamo T , ali s obzirom da je (0,0) apsolutni minimum i na $T=T_c$ ostajemo u istoj točki jer ne možemo preskočiti barijeru između ① i ③
- 3) U istoj točki ostajemo do temperature T_0 kod se sistem najprvo okrenje u minimum ⑤ (a iz njega smanjenjem T u ostale) jer nema više "brda"
- 4) Počinjemo povećavati temperaturu i iz min. ⑤ skacemo u min. ④, pa u min. ③ u kojim i ostajemo na $T=T_c$ (jer je transmisija tj. penetracije nemoguća)

T_c se "skriva" u g_2

Temp. f.p. nema nikakvu univerzalnost za razliku od singulariteta koji avise samo o dim. sustava i parametru uređenja (ne avise o g_2, g_4, \dots)

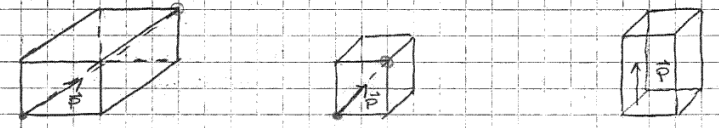
Primer faznih prijelaza: BaTiO₃ (3 prijelaza: rhabd.)

Ekperiment:



- spontana polarizacija projektorana na bnd kocke BaTiO₃
- diskontinuiteti blizu -80°C i 0°C uzrokovani su promjenom kristalne strukture.

Pravac spontane polarizacije (pomaci su duž jedne osi):



ispod 80°C pravac || prostornoj dijagonali
 ispod 0°C || plošnoj dijagonali
 iznad 0°C || bndu kocke

to su preferirane osi

2) Razvoj nam je opisao optički dio pomaka. (promjena forme kristalne rešetke gdje nije vezana uz akustičke pomake)
 Opcenito promjenu forme opisujemo vezanjem optičkih uz opt. grana \neq ista)
 pogledajte se samo $P \cdot \epsilon_{akust} \rightarrow$ transformira se kao P^2

Ovo gore su samo optički pomaci (promjena dip. momenta). Akustički bi mijenjali kristalnu celiju. Na ovom kvadratnom miouu oni nisu vezani. Za opis inducionih akustičkih pomaka treba uzeti akustičke i optičke pomake $\Rightarrow P \cdot \epsilon$ se transf. kao P^2

općenito simetrija TD potencijala ukazuje na (v.) potencijal

Nedostaci:

- ① Pri razmatranju $F-F_0$ pretpostavili smo homogenu polarizaciju ($k=0$) (tj. prijelaz iz situacije u kojoj je homogena o ima u onu u kojoj je homogena nema.)
Opisivali smo paraelektrike koji prelaze u ferroelektrike u cijelom sistemu (tj. promatrali smo homogenu situaciju). Nismo omogućili neterogenu mijenjanje P (tj. varijaciju P -a u prostoru).

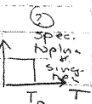
↳ jedna faza se stvara u drugoj lokalno npr. paraelektrična kapljica u ferroelektričnom moru.

Neterogene konfiguracije omogućuju prijelaz preko "brda" (npr. van der Waalsovske tekućine \Rightarrow javljaju se kapljice tekućine u plinu).

- prijelazi 1. reda uglavnom i idu neterogenim putem.

② Teorija ne veže pomake

- ③ Nigdje se ne vidi da se radi o 3D sustavu; ne vidi se dimenzionalnost ni sistema, ni P -a.
Dobiva se $P \sim \sqrt{T_0 - T}$ i singularna C , neovisno o dim. sustava; to je preuniverzalno. Promatranjem \vec{P} dobili bismo rješenja koja ovise od dim. sistema. (Singularitet u C ne ovisi o g -ovima nego samo o dim. sistema)



Napomena:

Ferroelektričnost nastaje kontinuiranim pomakom \rightarrow mijenja se amplituda dipolnog momenta

Dobili smo $P \sim \sqrt{T_0 - T}$ ^(previše) \Rightarrow to je vrlo univerzalno rezultat, a posljedica je zanemarenja prostorne i vremenske promjene P (tj. parametra uređenja) \rightarrow to je posljedica aproksimacije sr. polja.

Opis neterogene \vec{P} : Kennedy - Wilson 1975.

Među ferroelektričnim titanatima spadaju i visokotemperaturni supravodnici.

$$\vec{P} \sim (\vec{u} - \vec{v})$$

Opisani ferroelektrici zovu se displacijski ferroelektrici (mali pomaci). Prijelaz iz fero u paraelektrike se događa u malim pomacima.

Postoje i ferroelektrici s velikim pomacima \rightarrow to su RED-NERED FEROELEKTRICI (veliki srednji pomaci može biti mali).
↳ kristali s vodikovim vezama u kojima se gibanje protona povezano s ferroelektričnim svojstvima npr. KH_2PO_4

27.3.2002.

Zadnji put - ferroelektričnost

- konstanta sile se smanjivala s temperaturama; nismo rodili mikroskopsku analizu nego simetrijska razmatranja \rightarrow to može rezultirati u f.p. II. reda. (fazni pomaci veliki)

Sada čemu se pozabaviti situacijom kad su fazni pomaci koji definiraju ferroel. dipol veliki. Ti ferroelektrici zovu se red-nered ferroelektrici.

Red-nered ferroelektrici [KH_2PO_4]

Osnovna ideja: u kristalnoj rešetci \exists stolna redovita i neredovita mjesta za ion. Udaljenosti su velike (unutar jedinичne ćelije). Ion se može pomaknuti sa redovitog na neredovito mjesto (ion preputuje / pređe velike udaljenosti unutar j.č.) \Rightarrow tim njegovim preputovanjem stvara se dipol.

Dakle: (ionu)

- mjesta dostupna atomu u kristalu: redovita i neredovita
- broj pozicija na kojima se može naći pojedinačni atom u jedinичnoj ćeliji $> 1 \Rightarrow$ broj pozicija na kojima se mogu naći atomi iste vrste je veći od broja tih atoma
- kristal je potpuno ureden ako je vjerojatnost da se atom nalazi na redovitom mjestu $P_{red} = 1$
- promjenom (varijacijom) mjesta mijenja se ta vjerojatnost
- kod je vjerojatnost jednaka za oba slučaja kristal je neuređen

npr. $P = \frac{1}{N} \rightarrow$ ukupan broj mjesta (to je vjerojatnost za redovita i neredovita mjesta) \rightarrow u našem slučaju to je $1/2$.

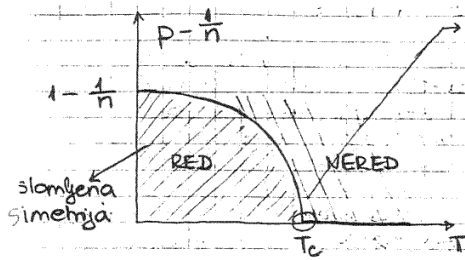
ukupan broj mjesta: n ; 1 redovito $(n-1)$ neredovitih (sua su ekvivalentna)

p - vjerojatnost da nam se ion nalazi na redovitom mjestu

1) situacija: $p=1 \rightarrow p = \frac{1}{n}$
samo na jednom mjestu \rightarrow s jednakom vjer. ion raspoređen po svim mjestima

ovo zovemo RED \rightarrow NERED (velika entropija)

\rightarrow Prijelaz iz reda u nered. \rightarrow u toj je situaciji potpuno nepoznato gdje je ion
Šam prijelaz kvalitativno nastaje onda kad jedno mjesto prestopuje snježati.



fazni prijelaz RED-NERED
 - tu nastupa simetrijska promjena
 - čim jedno mjesto počme pretežati ($p \neq \frac{1}{n}$) (RED)
 → dolazi do loma simetrije (nisu sva mjesta više jednakovrijedna)
 ⇒ jed. ćelija ima manje elemenata simetrije

fazni prijelaz = kvalitativna promjena

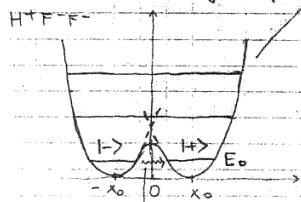
promjena simetrije: kod mjesta nisu preferirana sustav ima višu simetriju

Promjena simetrije je jedina kvalitativna promjena koja može nastati u fizici - ostale su kvantitativne. To je fazni prijelaz.
 Čim se pojavi $p > \frac{1}{n}$ ($(p - \frac{1}{n}) > 0$) dolazi do kvalitativne promjene (jedan raspored je preferiran).

Uz red-nered prijelaze može se pojaviti / dogoditi i ferroelektričnost (jed. ćelija dobije dipolni moment).

Primjer: Ispričat ćemo slučaj $n=2$ (ion ima dva mjesta na raspodjelanju) (kao vodikova veza).

Model gibanja protona u dvostrukoj jami:



→ ova stanja gore nisu termički pobudena (proton oscilira na dnu jame)
 |1-> |1+>
 → dobro u samoj jami (manje-više harmoničko gibanje)

- ako sjedi lijevo opisan je stanjem |1->
 - opis desnog stanja |1+>

→ dozvoljavamo tuneliranje → ova su 2 mjesta u g.č. a jedan atom tj. proton

(F) (F) (dva fluorna atoma)
 → između se giba proton

--- : aproksimiramo H.O. (oprox. je dobra ako dno jame možemo opisati parabolom) ⇒

> |1+>, |1-> valne funkcije protona u jami su približno Hermiteovi polinomi centrirani lijevo i desno ($Z_a \pm x_0$).

- proton koji se giba iz jedne jame u drugu nosi sa sobom dipolni moment

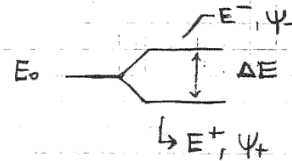
- "kvantnost" protona: tuneliranje ⇒ v.f. je linearna kombinacija

Ako dozvolimo tuneliranje imamo stanja

$$\Psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} [|1+\rangle \pm |1-\rangle]$$

(i cijepanje energije)

→ vlastita stanja energije
 ↓ dve linearne komb. diagonaliziraju energiju



E_0 nivo rascjepa se na dva (dakle to vodi na cijepanje nivoa H0; gledamo samo osnovno stanje jer su ostala dosta viša, a tolike energije pobude nemamo; $E_0 = 1/2 \hbar \omega$)

(napomena: s elektronom - čvrsta veza; s protonom - manje čvrsta) $(H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} (d/d\xi)^n e^{-\xi^2})$
 $u_n = H_n(\xi) e^{-\xi^2/2}$

↳ kod je proton p⁺ L ili D - ima dipolni moment na jednu ili drugu stranu

⇒ |1-> i |1+> su vlastita stanja dipolnog momenta (diagonaliziraju dipolni moment)

→ gledamo temperature koje su male u odnosu na glavna cijepanja

Dok su T male u odnosu na ΔE cijepanje, možemo gledati samo osnovno stanje → ostajemo u 2D Hilbertovom prostoru.

ali su i da veličine manjih cijepanja

Redukcija na 2D prostor (de Gennes) → to je glavni trik

Operatore prikazujemo preko Paulijeve matrice:

$$\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z, I$$

$$\sigma_z | \pm \rangle = \pm | \pm \rangle$$

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

nad bazom |1+>, |1->
 (1) (1)

$$\Rightarrow \sigma_z \sim p$$

operator dipolnog momenta

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

ima svojstvo: $\sigma_x \Psi_{\pm} = \pm \Psi_{\pm}$

↳ dijagonalna u vlastitim stanjima energije

⇒ $\sigma_x \sim E$ (~ energiji → matrica energije)

Hamiltonijan (koji generira gornja stanja tj. koji je dijagonalan u stanjima Ψ_{\pm})

$$H = I E_0 + \frac{\Delta E}{2} \sigma_x$$

levazispinski zapis Hamiltonijana

($\Delta E < 0$)

$P_z \sim G_z$ (samo u z-komp. dipola, se nešto dogođa)

G_z je proporcionalna električnom dipolnom operatoru u smjeru osi z
(x-os nema veze s fizikalnom osi, z-os ma fizikalno značenje)

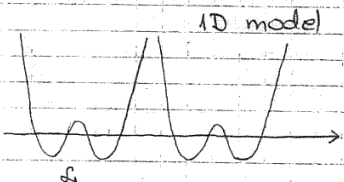
Važno: Ako je proton opisan superpozicijom stanja ($\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle)$), jednaka je vjerovatnost da bude u bilo kojoj gami. \Rightarrow NERED!
Ako je opisan s $|\uparrow\rangle$ ili $|\downarrow\rangle \Rightarrow$ RED!

Energija preferira NERED! (potencijal game)

Sad smo konstruirali model.

Ako imamo seriju od više gama (jednu pred drugu) onda možemo napisati ukupni H u koji moramo uključiti i dipol-dipol interakciju među gamama (sadrži i međusobnu interakciju dipolnih momenata $\sim 1/r^3$ (dugodosežnost?))
 r = udaljenost između gama

Model feroelektrika: (stavimo $E_0=0$ radi jednostavnosti)



l_i - indeks game
 $l_i, \beta \Rightarrow$ sadrže dimenzije lanca (indeksi gama)

$$H = \sum_i \frac{\Delta E}{2} G_x^{2i} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} G_z^{2i} G_z^{2j}$$

ΔE funkcija kao vanjsko polje u magn. slučaju ($\frac{\Delta E}{2} = \mu$ kvazipolje)

ovo je kvazispin (ne spin, ali izomorfno sa spinom)
dipol-dipol interakcija - bilinearna u dipolima (suma po gamama koje interagiraju)
- kvazispinovi koji međusobno interagiraju (duga preferirana z-os)
- anizotropni dip (nema G_x, G_y)

ISINGOV HAMILTONIJAN U TRANSVERZALNOM POLJU

(u magnetskom polju; poznat iz magnetizma kod se pojavljuje samo 1 komponenta \Rightarrow očito je preferirana os)

- ovdje anizotropija, duž x osi pogubilo se nešto kao magnetsko polje (analogon)

- $J_{ij} \sim \frac{1}{r_{ij}^3}$ el. dipol, to nije integral izmjene - svaki proton je u svojoj gami, ne izmjenjuju se

Os z je fizikalna, ali os x nije (fizikalna, doista je ona duž koje slažemo game) na njegov smjer napravili model)
zbog uvođenja spinskog prostora u problem sa dva stanja tj. zbog uvođenja Paulijeve matrice

uspjeli smo napirati početni problem na 1 dobro poznati Isingov problem u magnetskom polju.

1D Isingov problem u vanjskom transverzalnopolju je egzaktno rješiv. (analitički rješenje samo u 1D \rightarrow d je jednodimenzionalan)

analogiju je postavio P.G. de Gennes (ne zna se gdje je proton)

1. član favorizira nered (tuneliranje iz game u gamu, član $<0 \Rightarrow$ spušta energiju)
2. član (Isingov) za $J_{ij} \neq 0$ i kod su d i β prvi susjedi $\Rightarrow G_z$ teže da budu paralelni da bi energija bila minimalna \Rightarrow RED

$$J_{ij} < 0 \quad \uparrow \uparrow \text{ ili } \downarrow \downarrow$$

$$J_{ij} > 0 \quad \uparrow \downarrow$$

ti su članovi očito u konkurenciji, a pitanje je termodinamike koji će prevladati.

za spontani dipolni moment $\langle G_z \rangle \neq 0$ očekujemo neovisnost o d .

Ki dalje radimo u aproksimaciji srednjeg polja.

Ideja: spin G_z se nalazi u polju svih ostalih spinova (odvojimo sumu po l_i); spin u ćeliji živi u vanjskom polju ΔE i polju svih ostalih spinova koji fluktuiraju.

\rightarrow aproksimacija SP = uzeti samo komponentu tog polja koja je najveća, ostalo zanemariti (uzimamo komp. sr. polja koja je najveća i koja je povezana sa sr. vrijednošću tog polja, ostale komp. zanemarimo)

aproksimacija: zanemarujemo prostornu neuređenost (fluktuacije) \rightarrow tražimo homogene konfiguracije: svi G_z su okrenuti na jednu stranu: APROX. SR. POLJA

$$\langle G_z^2 \rangle = \langle G_z \rangle^2 \neq 0 \quad \rightarrow \text{to je dominantna konfiguracija}$$

(G_z fluktuira u prostoru i vremenu ali mi uzimemo srednje vrijednosti \rightarrow ovo je slično kao kod smo prije zanemarili $\nabla \cdot \vec{p}$)

$\langle G_{x,z} \rangle \rightarrow$ to se uvrsti u polje koje vidi spin

\Rightarrow dobije se H bez interakcije (svaki spin živi u nekom

srednjem polju); izračunati srednju vr. spina - ona mora biti samosuglasna (= pretpostavljena)

Uvodimo polje:

$$\Gamma_z = \sum_p J_{ap} \langle \sigma_z^p \rangle = \langle \sigma_z \rangle \sum_p J_{ap}$$

na svakom čvornistu/jamici ista (homogeno) oko $\langle \sigma \rangle \neq 0 \rightarrow$ feromagnetni (unaprijed smo pp simetriju)

(polje svih dipola koje osijeca 1 dipol)

→ izračunavanje homogene komp. (tj. zanemarivanje fluktuacija = aprox. sr. polja)

$$\Gamma_x = \frac{\Delta E}{2}$$

$\langle \sigma_z^a \rangle$ nije više operator → broj
 - polje se mijenja u prostoru i vremenu, ali mi uzimamo samo onu komponentu koja je prostorno i vremenski stacionarna; ujedno je pretpostavljeno da su svi σ_z^a okrenuti u istu stranu → time smo zanemarili eventualno postojanje električnih domena (opasno!)

$$H \rightarrow \tilde{H} = \Gamma_x \sum_a \sigma_x^a + \Gamma_z \sum_a \sigma_z^a$$

→ razvezanost → H prelazi u jednočestični hamiltonijan

→ H postoji aditivan (kao da imamo skup neovisnih jama)

⇒ treba naći σ_z^a i samosuglasno odrediti Γ_z (odnosno sr. vr. σ_z za tu situaciju)

Bitno pojednostavljenje: interakcijski H prešao u neinterakcijski.

H je suma po čvornostima ⇒ ukupna particijska funkcija je particijska funkcija jednog čvornista potencirana na N (N=broj čvornista)

$$Z = \sum_1^N = \left(e^{\frac{\Gamma}{k_B T}} + e^{-\frac{\Gamma}{k_B T}} \right)^N$$

za 1 čvorniste

Projekcija operatora σ na os Γ
 $\sigma^a = \vec{\sigma} \cdot \frac{\Gamma}{|\Gamma|}$

oznaka $\vec{\Gamma} = \{\Gamma_x, \Gamma_z\}$ $\vec{\sigma}^a = \{\sigma_x^a, \sigma_z^a\}$

$\Gamma^2 = \Gamma_x^2 + \Gamma_z^2$

$\tilde{H} = \sum_a \vec{\Gamma} \cdot \vec{\sigma}^a = \sum_a \Gamma \sigma_{\Gamma}^a$

METODA SAMOSUGLASNOG POLJA (projekcija spina na os Γ)

iznos polja
 [Paličeve matrice → svojstvene vrijednosti ±1]

→ trag ±1 (kako god iskombiniramo Paličeve matrice)

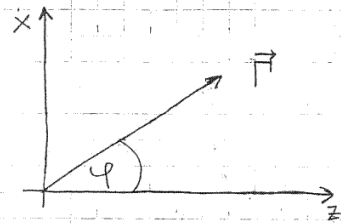
→ (-trag pr 2 stanja ψ_A i ψ_S - trag je invarijantan - razvezivanje → radimo sa slob. jamama)

$N \langle \sigma_{\Gamma} \rangle = - \frac{\partial \ln Z}{\partial (\Gamma/k_B T)} = -N \frac{\partial \ln \left(e^{\Gamma/k_B T} + e^{-\Gamma/k_B T} \right)}{\partial (\Gamma/k_B T)}$
 ↑ polarizacija (magnetizacija) dana je derivacijom slobodne energije po vanjskom polju (stat.)

$$\langle \sigma_{\Gamma} \rangle = \tanh(\Gamma/k_B T)$$

→ $\langle \sigma_x \rangle \parallel \Gamma$ antiparalelni! najniža energija je onda kod su σ_{Γ} i Γ suprotnog predznaka

Geometrija:



$$\langle \sigma_z \rangle = - \langle \sigma_{\Gamma} \rangle \cos \varphi$$

$$\langle \sigma_x \rangle = - \langle \sigma_{\Gamma} \rangle \sin \varphi$$

od antiparalelnosti

$$\cos \varphi, \sin \varphi \text{ dani preko } \Gamma_z, \Gamma_x, \Gamma$$

$$\sin \varphi = \frac{\Gamma_x}{\Gamma} \quad \cos \varphi = \frac{\Gamma_z}{\Gamma}$$

$$\langle \sigma_z \rangle = - \frac{\Gamma_z}{\Gamma} \tanh \frac{\Gamma}{k_B T}$$

$$\langle \sigma_x \rangle = - \frac{\Gamma_x}{\Gamma} \tanh \frac{\Gamma}{k_B T}$$

jednodžbe samosuglasnosti (self consistency) (jer Γ u sebi sadrži $\langle \sigma_z \rangle$)
 $\Gamma^2 = \Gamma_x^2 + \Gamma_z^2 = \langle \sigma_z \rangle^2$

$$\Gamma_z = \langle \sigma_z \rangle \sum_p J_{ap} = J \langle \sigma_z \rangle \rightarrow \text{linearno u } \langle \sigma_z \rangle$$

$\Gamma \rightarrow \Gamma_x$ za σ_z mali

$$1^{\circ}) \langle \sigma_z \rangle = - \frac{J \langle \sigma_z \rangle}{\sqrt{\Gamma_x^2 + J^2 \langle \sigma_z \rangle^2}} \tanh \frac{\sqrt{\Gamma_x^2 + J^2 \langle \sigma_z \rangle^2}}{k_B T}$$

$$2^{\circ}) \langle \sigma_x \rangle = - \frac{\Gamma_x}{\sqrt{\Gamma_x^2 + J^2 \langle \sigma_z \rangle^2}} \tanh \frac{\sqrt{\Gamma_x^2 + J^2 \langle \sigma_z \rangle^2}}{k_B T}$$

$$J < 0$$

$$J = -|J|$$

Linearizacijom 1^o) ss jednodžbe:

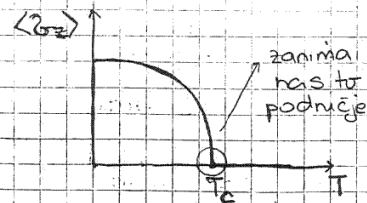
$$(*) \quad 1 = \frac{|J|}{\Gamma_x} \tanh \frac{\Gamma_x}{k_B T_c}$$

tražimo T_c + da $\langle \sigma_z \rangle$ ima po volji malu vrijednost

$$\langle \sigma_z \rangle \rightarrow 0 \quad (\Gamma \approx \Gamma_x)$$

$T \rightarrow T_c$ (prijelaz red-nered)

ako postoji takva T_c !



Mora biti (za J) $|J| > \Gamma_x$ (jednodžba (*) ima rješenje samo u tom slučaju) ⇒ interakcija mora biti velika s obzirom na cijepanje, samo tada = prijelaz

$$(|\tanh x| < 1 \quad \forall x \Rightarrow) \frac{|J|}{\Gamma_x} > 1$$

Dva člana u H: prvi (AE) favorizira p^+ (proton) i na jednoj i na drugoj strani (t_+ favorizira $4t$ stonja kao vlastita, NERED, jednoliku distribuciju), drugi favorizira p^+ ili na jednoj ili na drugoj strani (favorizira stonja $1t, 1t$ kao vlastita stonja u svakoj gami, favorizira RED)
 → kod su članovi u istog reda veličine moguć prijelaz

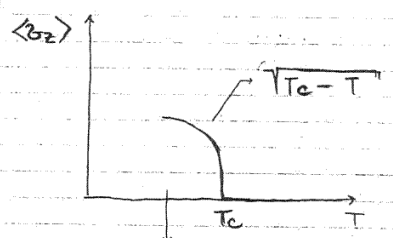
KOMPETICIJA RED-NERED ($|J|$ vs. Γ_x) ($J < 0$ naravno, spuštanje energije): Da bi \exists rješenje mora energija vezanja među gamama biti veća od parametra tuneliranja ($|J| > \Gamma_x$ ako želimo red!) t_+ moramo imati dovoljno jaku dipol-dipol interakciju da bismo mogli moterati sustov da se uredi.

Sad dalje možemo jednodžbe oko T_c (temp. faznog prijelaza) razviti po $\langle z_z \rangle \Rightarrow$ dobivamo jednodžbe za $\langle z_z \rangle$ za $T < T_c$:

$J \langle z_z \rangle \ll \Gamma_x$ } $\Rightarrow \langle z_z \rangle \sim (T_c - T)^{1/2}$ (*)

$T \approx T_c$

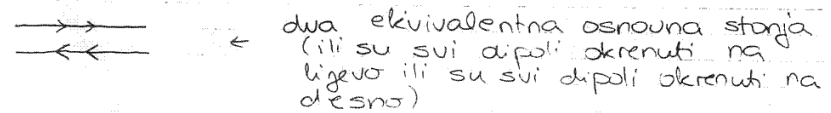
univerzalan (zakon isti kao i u 1. modelu)
 \hookrightarrow isti rezultat kao za P



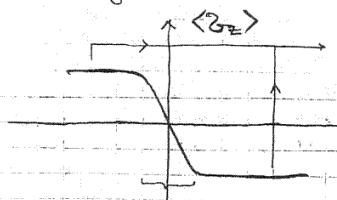
opet konjen \rightarrow posljedica upotrebe aproksimacije srednjeg polja (neovisno u detaljima srednjeg polja)

\exists dva ekvivalentna osn. stonja

jedno od dva mjesta je favorizirano, ali su oba jednakovrijedna (ili svi L, ili svi D)
 \hookrightarrow osnovno stonje je u ovom području degenerirano (entropija nije 0 nego $\ln 2$)



\exists mogućnost stvaranja eksitacija kombiniranjem aa dva stonja:



dva ekvivalentna stonja povezana domenskim zidom

- model uključuje i mogućnost pojave domena
 - domenski zid se u ovom modelu pojavljuje kao eksitacija

domenski zid \rightarrow eksitacija (en. viša nego u (polarizacij u susjednim domenama)

$\Rightarrow \exists$ mogućnost pojave domena; također uskih područja prijelaza

(domene se mogu pojaviti i na niskim temperaturama kao stabilne, a ne kao eksitacije)

\Rightarrow za feroelektrike je tipična domenska struktura (jer je osnovno stonje degenerirano)

\hookrightarrow DZ: domenski zid se može gibati (kin. en. $\sim v^2$)
 \rightarrow dobiva se kvadratni doprinos u brzini, s neg. masom \rightarrow ponaša se kao čestica \rightarrow baza visokoenergetskih modela sa česticama

\hookrightarrow U ovom konkretnom slučaju te čestice se zovu SOLITONI (efektivne čestice u visokoenergetskim teorijama)

Aproksimacija SP dobra je čak i u 1D (daj, dobar T_c). Napomena uz H: daj sa z_x čini ga kvantnim; jer bez toga $\rightarrow z_z$ komutira sam sa sobom (itd...)

Uz (*): Dobili smo isti rezultat kao za P. (konjenska ovisnost). Teorija srednjeg polja je u tom smislu knuva! (Dobre teorije daju eksponent kao funkciju dimenzionalnosti (vidj 2D)). Konjstena aproksimacija srednjeg polja briše sve detalje polja: ne vidi se dimenzionalnost polja. Ipak smo dobili kvalitativnu sliku o faznom prijelazu.

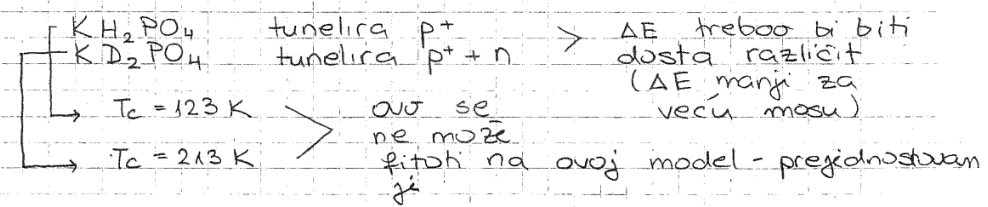
Razlika od 1. modela: Landau: dozvoljava promjene amplitude \vec{P} , De Gennes: samo promjena smjera \vec{P} .
 $\rightarrow (\frac{1}{2} P^2 + \frac{1}{4} P^4$ - predstavlja isto 2-stonje gamu, ali P se kontinuirano mijenja, a z je diskretno)

Sad možemo našimati parametre da T_c odgovara eksperimentu.

Uvako se objašnjava feroelektričnost KH_2PO_4 !

Ali što kod zamijenimo H s deuterijem?
 \hookrightarrow deuterij slabije tunelira

Tipični tokovi FE sa dvostrukom gamom:



\hookrightarrow faktor 2 u T_c se ne može objasniti faktorom 2 u masi \rightarrow temperatura se ne skalira masom!
 Jap me ovisi o masi - električne sile!

PP smo da F^- stoji, računali smo tuneliranje pod PP da se potencijal ne mijenja \rightarrow treba uzeti u obzir da se fluor giba \rightarrow model gubi na uspešnosti - pogava

novog parametra sa kojim se sve može fitovati (tuneliranje se veže na tihranje atoma → potencijal nije krut).
 ↳ model ima veliku konceptualnu vrijednost, ali kvantitativnu baš i ne.

Pomicanjem protona pomiču se i ostale čestice. Širenjem modela ne može se uječati na kritična ponašanja $(T-T_c)^{\beta}$ i s tog staništa ona nije dobra!

- možemo jedino tražiti β (on nigdje ne ovisi o ostalim parametrima)

ZAKLJUČAK:

Isingov model nije opis nekog fizikalnog fenomena nego je matematički model (za opis sustava s faznim prijelazima)

	T_c / K
KH_2AsO_4	96
KD_2AsO_4	162

Antiferoelektičnost:

$J_{\alpha\beta} > 0$
 $\langle z_{\alpha} \rangle \propto i \pi \delta$ ← mijenja predznak
 kako idemo iz jame u jamu

• Dodatak: Izvod relacija $\langle z_{\alpha} \rangle = \text{th } \beta \Gamma$ i $\langle z_{\alpha} \rangle \sim \sqrt{T_c - T}$

$$H = \sum_{\alpha} \frac{\Delta E}{2} z_{\alpha}^4 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ \alpha \neq \beta}} J_{\alpha\beta} z_{\alpha}^2 z_{\beta}^2$$

$$\Gamma_x = \frac{\Delta E}{2}$$

$$\Gamma_z = \frac{1}{2} \sum_{\beta} J_{\alpha\beta} z_{\beta}^2$$

oprox. sr. polja: $\langle z_{\alpha}^2 \rangle = \langle z_{\alpha} \rangle \Rightarrow$

$$\Gamma_z = \frac{1}{2} \langle z_{\alpha} \rangle \sum_{\beta} J_{\alpha\beta} = J \langle z_{\alpha} \rangle$$

$$\Rightarrow H = \sum_{\alpha} (\Gamma_x z_{\alpha}^4 + \Gamma_z z_{\alpha}^2)$$

↳ tu se vidi da su jame soda "razvezane"

def. $\vec{\Gamma} = \{ \Gamma_x, \Gamma_z \}$, $\vec{z}^{\alpha} = \{ z_{\alpha}, z_{\alpha}^2 \}$

$$H = \sum_{\alpha} \vec{\Gamma} \cdot \vec{z}^{\alpha}$$

↳ ukupni hamiltonijan

Jednočestični hamiltonijan: $H_1 = \vec{\Gamma} \cdot \vec{z} = \Gamma_x z_x + \Gamma_z z_z$

$$= \Gamma_x \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} + \Gamma_z \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \Gamma_z & \Gamma_x \\ \Gamma_x & -\Gamma_z \end{bmatrix}$$

$$H_1 = \vec{\Gamma} \cdot \vec{z} = \begin{bmatrix} \Gamma_z & \Gamma_x \\ \Gamma_x & -\Gamma_z \end{bmatrix}$$

Dijagonalizacija:

$$\begin{bmatrix} \Gamma_z - \lambda & \Gamma_x \\ \Gamma_x & -\Gamma_z - \lambda \end{bmatrix} = 0 \Rightarrow \det[\] = 0 \Rightarrow (\Gamma_z - \lambda)(-\Gamma_z - \lambda) + \Gamma_x^2 = 0$$

$$\lambda^2 - \Gamma_z^2 - \Gamma_x^2 = 0$$

$$\lambda_{1,2} = \pm \sqrt{\Gamma_x^2 + \Gamma_z^2} \quad \left. \begin{matrix} \Gamma_1 = \Gamma \\ \Gamma_2 = -\Gamma \end{matrix} \right\} \text{ svojstvene energije}$$

Definirajmo: $\vec{\Gamma} \cdot \vec{z} = -\Gamma z_{\pi}$ $z_{\pi} = -\vec{z} \cdot \frac{\vec{\Gamma}}{\Gamma}$ projekcija \vec{z} na os $\vec{\Gamma}$

Prosječna energija sustava:

↳ u ravnoteži se postavlja tako da $\vec{\Gamma}$ i \vec{z} budu antiparalelni

1°) $\bar{E}_1 = \langle H_1 \rangle = \langle \vec{\Gamma} \cdot \vec{z} \rangle = -\Gamma \langle z_{\pi} \rangle$
 ↑ jedna jama

2°) Za cijeli sustav $\bar{E} = -N \Gamma \langle z_{\pi} \rangle$

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad Z = z^N \quad (\text{particijska funkcija sustava})$$

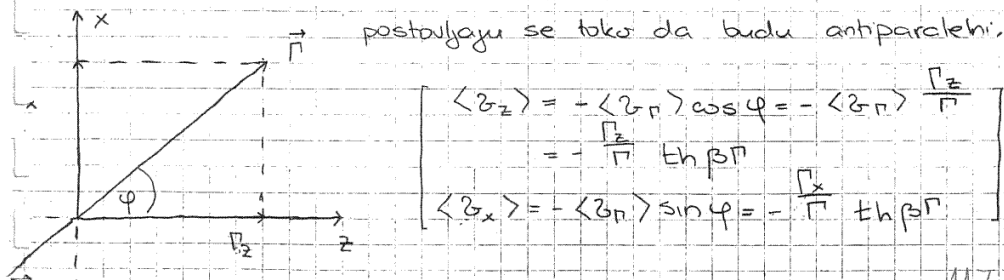
$$z = \sum_{i=1}^2 e^{-\beta E_i} = (e^{-\beta \Gamma_1} + e^{-\beta \Gamma_2})$$

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln (e^{\beta \Gamma} + e^{-\beta \Gamma})^N$$

$$= -N \frac{\Gamma e^{\beta \Gamma} - \Gamma e^{-\beta \Gamma}}{e^{\beta \Gamma} + e^{-\beta \Gamma}} = -N \Gamma \text{th } \beta \Gamma$$

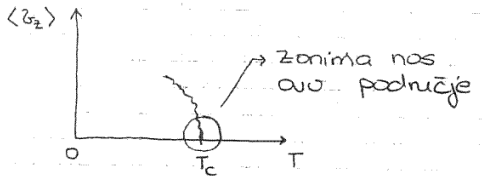
$$\Rightarrow \cancel{N} \Gamma \langle z_{\pi} \rangle = \cancel{N} \Gamma \text{th } \beta \Gamma$$

$$\Rightarrow \langle z_{\pi} \rangle = \text{th } \beta \Gamma \quad \rightarrow \text{dobili smo vezu } \langle z_{\alpha} \rangle \text{ i } \Gamma$$



$$\Gamma_z \equiv J \langle \sigma_z \rangle \Rightarrow \langle \sigma_z \rangle = -\frac{J \langle \sigma_z \rangle}{\Gamma} \text{ th } \beta \Gamma \quad |\Gamma| = -J \quad J < 0$$

$$\begin{aligned} \textcircled{1} \quad \langle \sigma_z \rangle &= -\frac{J \langle \sigma_z \rangle}{\sqrt{\Gamma_x^2 + J^2 \langle \sigma_z \rangle^2}} \text{ th } \frac{\sqrt{\Gamma_x^2 + J^2 \langle \sigma_z \rangle^2}}{k_B T} \\ \textcircled{2} \quad \langle \sigma_x \rangle &= -\frac{\Gamma_x}{\sqrt{\Gamma_x^2 + J^2 \langle \sigma_z \rangle^2}} \text{ th } \frac{\sqrt{\Gamma_x^2 + J^2 \langle \sigma_z \rangle^2}}{k_B T} \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} \textcircled{1} \\ \textcircled{2} \end{aligned}} \right\} \text{ jednoduše samosuglasnosti}$$



1°) $T \geq T_c$; $\langle \sigma_z \rangle = 0$ (nema uredenja!)

iz $\textcircled{1} \Rightarrow \langle \sigma_z \rangle = -\frac{J \langle \sigma_z \rangle}{\sqrt{\Gamma_x^2 + J^2 \langle \sigma_z \rangle^2}} \text{ th } \frac{\sqrt{\Gamma_x^2 + J^2 \langle \sigma_z \rangle^2}}{k_B T_c} \Rightarrow \frac{\Gamma_x}{|\Gamma|} = \text{th } \frac{\Gamma_x}{k_B T_c}$

\rightarrow to nam definira T_c

2°) $T < T_c$; $\langle \sigma_z \rangle > 0$ (sistem se uredjuje)

3°) $T \approx T_c$ (težimo u T_c odzdo) $\langle \sigma_z \rangle \ll 1$ tj.

$$|\Gamma| \langle \sigma_z \rangle \ll \Gamma_x$$

Uvedimo mali parametar razvoja $\varepsilon \ll 1$; $\varepsilon = \frac{T_c - T}{T_c} > 0$

$$\beta \Gamma = \frac{\Gamma}{k_B T} = \frac{\Gamma}{k_B T_c} \frac{1}{1 - \frac{T_c - T}{T_c}} = \frac{\Gamma}{k_B T_c} \frac{1}{1 - \varepsilon} \approx \frac{\Gamma}{k_B T_c} (1 + \varepsilon)$$

$$\Rightarrow \frac{\text{th } \beta \Gamma}{|\Gamma|} \approx \text{th } \frac{\Gamma}{k_B T_c} (1 + \varepsilon) = \frac{\text{th } \frac{\Gamma}{k_B T_c} + \text{th } \frac{\Gamma}{k_B T_c} \varepsilon}{1 + \frac{\text{th } \frac{\Gamma}{k_B T_c} \cdot \text{th } \frac{\Gamma}{k_B T_c} \varepsilon}{\frac{\Gamma_x}{|\Gamma|}}}$$

↑
adicioni teorem

$$\approx \frac{\frac{\Gamma_x}{|\Gamma|} + \frac{\Gamma}{k_B T_c} \varepsilon}{1 + \frac{\Gamma_x}{|\Gamma|} \frac{\Gamma}{k_B T_c} \varepsilon} \quad \cdot \quad \left(1 + \frac{\Gamma_x}{|\Gamma|} \frac{\Gamma}{k_B T_c} \varepsilon \right)$$

$$\frac{\Gamma}{|\Gamma|} + \frac{\Gamma^2 \Gamma_x}{J^2} \varepsilon \frac{1}{k_B T_c} = \frac{\Gamma_x}{|\Gamma|} + \frac{\Gamma}{k_B T_c} \varepsilon$$

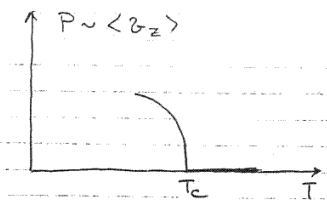
$$\frac{1}{|\Gamma|} (\Gamma - \Gamma_x) = \varepsilon \frac{1}{k_B T_c} \Gamma \left(1 - \frac{\Gamma_x \Gamma}{J^2} \right)$$

$$\Gamma = \sqrt{\Gamma_x^2 + J^2 \langle \sigma_z \rangle^2} = \Gamma_x \sqrt{1 + \frac{J^2 \langle \sigma_z \rangle^2}{\Gamma_x^2}} \approx \Gamma_x \left(1 + \frac{1}{2} \frac{J^2 \langle \sigma_z \rangle^2}{\Gamma_x^2} \right)$$

$$\Rightarrow \Gamma - \Gamma_x \approx \frac{1}{2} \frac{J^2 \langle \sigma_z \rangle^2}{\Gamma_x}$$

$$\Rightarrow \frac{|\Gamma|}{2 \Gamma_x} \langle \sigma_z \rangle^2 = \frac{\varepsilon \Gamma_x}{k_B T_c} \left(1 - \frac{\Gamma_x^2}{J^2} \right) \left(1 + \mathcal{O}(\langle \sigma_z \rangle^2) \right) \approx \varepsilon \frac{\Gamma_x}{k_B T_c} \left(1 - \frac{\Gamma_x^2}{J^2} \right)$$

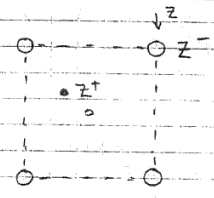
$$\Rightarrow \langle \sigma_z \rangle = \sqrt{\frac{2 \Gamma_x^2}{|\Gamma| k_B T_c^2} \left(1 - \frac{\Gamma_x^2}{J^2} \right)} \cdot \sqrt{T_c - T}$$



Dodano!

Piezoelektricitet

(inoči je neutralan)



\exists dipol jer se težište \oplus naboja pomice u odnosu na težište \ominus naboja

$\Rightarrow \exists$ spontana polarizacija

$$\Delta P = \alpha \cdot E + \beta z$$

\hookrightarrow primjena nekakve sile (primjenjujemo uniaksijalnu silu duž osi z)

Deformacija:

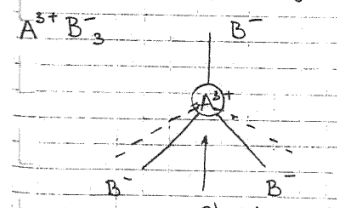
$$e = \chi E + \delta z$$

(tenzor def.)

\rightarrow piezoelektricitet: deformacija nastaje zbog vanjskog polja (razlog zasto je kvadrat piezoelekt. i nema perm. dipola)

\hookrightarrow svi feroelektrici su piezoelektrici (obratno ne uvijek)

Ako ne postoji uredeno feroelektrično stanje:



(u početku se težišta poklapaju; nema feroelektricitet; vanjskom silom induciramo dipol \rightarrow još piezoelektrik, ali nije feroelektrik)

strain \Rightarrow dipol (piezoelekt.)

Infracrveni dio \rightarrow dipoli nastoji pomakima iona (teških čestica). Kritično ponašanje isto i za male i za velike pomake.

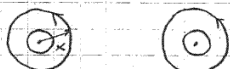
Sada, gledamo električna svojstva koja nastoje zbog elektronskih pomaka.

Gledamo kristal sastavljen od atoma na kojima su e- fiksirani (e- ne putuju / prelaze sa čvorista na čvoriste, vrte se oko svojih čvorista \rightarrow najjednostavniji model izolatora)



\rightarrow ukupni odgovor - odgovor svih atoma u istoj vrtjevnici

Imamo neko vanjsko polje, neka je njegova lokalna vrtjevnost:



$$E^*(t) = E_x^* (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \cdot e^{\gamma t}$$

x - koordinata elektrona (relativna)

adijabatsko uvođenje polja ($\gamma > 0$, mali)

\rightarrow lokalno polje: jer će se pojaviti dipoli treba prema Hossotti teoriji razlikovati lokalna i srednja polja.

$-E^*(t)ex$ član na svakom čvoristu \rightarrow mijenja nivo
 \rightarrow relativna koordinata, nevisna o izboru ishodišta (uzmemo jedan e- \rightarrow on se vrte na koordinati x obzirom na čvoriste)

pp elektron na početku u osnovnom stanju

$$\psi(\vec{r}, t) = \psi_0 e^{-i\omega t} + \sum_j C_j(t) \psi_j e^{-i\omega_j t}$$

pobudena stanja \rightarrow pobudene frekvencije

Iz perturbacijske teorije (vremenski visne) određujemo C_j :
 Dobijemo:

$$C_j(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t e E^* x_{j0} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) e^{\gamma t} e^{i\omega_j t} dt$$

adijabatska prox (polje uvođimo adijabatski (polako))
 osigurava kv integrala za $t < t$

$$E^*(t) = E_x^* (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) e^{\gamma t}$$

$\gamma > 0$ (uz γ po polju mali; osiguravamo konvergeniju integrala za $t < 0$)

Prvi red računa smetnje:

$$i\hbar \frac{dC_j}{dt} = \int \psi_j^* (e E^*(t) x) \psi_0 d\vec{r} e^{i\omega_j t}$$

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

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

EMIISIJA fotona APSORPCIJA fotona

Rezonancija za $\omega = \omega_j$ (kod vanjsko polje ide frekvencijom prijelaza)
 $\omega = -\omega_j$

$x_{j0} \rightarrow$ sadrži izborna pravila (matricni elt. prijelaza, dipolni prijelazi)

U sljedećem koraku \rightarrow izračunati polarizabilnost, to će nam dati dielektričnu konstantu.

Inducirani dipolni moment: $\langle P(t) \rangle \sim E^*$

3.4.2002.

Računamo električni dipol u trenutku t:
 $= 0$ (PP)

$$\langle ex \rangle_t = \langle \psi_t | ex | \psi_t \rangle = \langle \psi_0(t) | ex | \psi_0(t) \rangle + \langle \psi_{ct} | ex | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | ex | \psi_{ct} \rangle$$

\rightarrow ako ostajemo samo na linearnom članu

$$\langle ex \rangle_t = e \sum_j (C_j^*(t) x_{j0} e^{i\omega_j t} + C_j(t) x_{j0} e^{-i\omega_j t})$$

\rightarrow dipol oscilira istom frekvencijom kao i vanjsko polje! (rodi strukture C_j) \rightarrow DRIVEN
 \rightarrow zlostojanje u fazi \Rightarrow to vodi u disipaciju

$$\langle ex \rangle_t = -e^2 E^* \sum_j \frac{|x_{j0}|^2}{\hbar} \left[\frac{e^{-i\omega t}}{\omega_j + \omega + i\gamma} + \frac{e^{i\omega t}}{\omega_j - \omega + i\gamma} \right]$$

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

Polarizabilnost:

$$\epsilon_1(\omega) = \frac{e^2}{m} \sum_j \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\gamma\omega}$$

- suma oscilatornih doprinosa sa težinama f_j

inducija:

$$\psi_j = \frac{2m}{\hbar^2} \hbar \omega_j |x_{j0}|^2$$

OSCILATORNA
 JAKOST

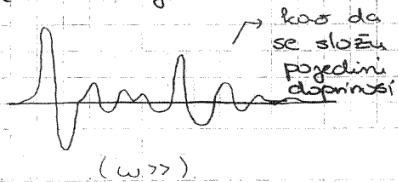
Vrijedi: $\sum f_j = 1$ Thomas-Reiche-Kuhnov zakon sume

↳ dokaz - koristi činjenicu da je T dana sa Δ

Iz Hoshijeve teorije:

$$\epsilon(\omega) = \frac{1 + \frac{8\pi}{3} N d_0}{1 - \frac{4\pi}{3} N d}$$

(veza $\epsilon(\omega)$ i $d(\omega)$ u izolatorima kubične simetrije)



Za konvergenciju sume $\sum f_j$, f_j -ovi moraju brzo padati.

PP $\omega >$ od svakog ω_{j0} za koji su f_j značajni
(\Rightarrow idemo na velike frekvencije)

$$d(\omega) \approx \frac{e^2}{m} \sum \frac{f_j}{-\omega^2 + i\gamma\omega} \approx + \frac{e^2}{m} \frac{1}{-\omega^2 + i\gamma\omega} \rightarrow 0$$

$$\epsilon(\omega) \approx 1 - \frac{4\pi e^2 N}{m\omega^2}$$

asimptotsko ponašanje

možemo linearizirati formulu za ϵ

↳ koeficijent sadrži masu slobodnog e^-

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad \omega_p^2 = \frac{4\pi e^2 N}{m} \rightarrow \text{br. at. / jed. vol}$$

FREKVENCIJA PLAZME \rightarrow

\rightarrow karakterizirana masom slobodnog e^- (zato što su frekvencije toliko visoke da e^- zavrta puno puta prije nego što se okrene)

Na vrlo visokim ω ne možemo razlikovati vezane e^- od slobodnih, prema tome metode od izolatora.

Raman efekt

Postoji dipolni moment t. da

$$p \sim d \cdot E^*$$

titrajuci dipol emitira zračenje iste ω (\exists kutna ovisnost)

Zamislamo da kristal titra tj. da na svakom čvornstu \exists polje pomaka $\{ \vec{u}_j(t) \}$ PP $\omega_{ph} \ll \omega_{j0}$

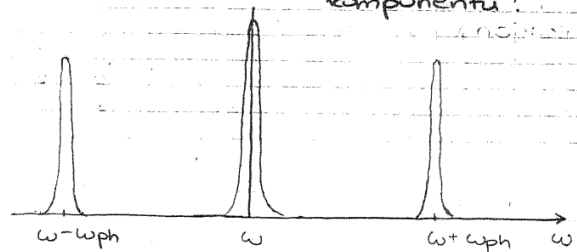
ako polje je vrlo sporo \Rightarrow možemo primijeniti adijabatsku aproksimaciju - možemo $\forall t$ dijagonalizirati H, noć x_{0j}, ω_{j0} i u svakom t imati polarizabilnost

$$\approx (d_0 + d^{(1)}) E^*$$

↳ od $\{ \vec{u}_j \}$ ide kao $e^{\pm i\omega_{ph}t}$

$$d^{(1)} E^* \sim e^{\pm i(\pm \omega_{ph} + \omega)t}$$

↳ onda će raspršeno polje imati ovu komponentu!



pojava side peakova = RAMAN EFEKT!

raspršeno zračenje

$$\vec{P} = d \cdot \vec{E}^*$$

↳ tenzor \Rightarrow i polje $\{ \vec{u}_j \}$ mora imati tenzorska svojstva (jer je d linearan u njemu)

Tvrdnja: ako u kristalu \exists centar simetrije, fononski modovi koji su Raman-aktivni nisu infracrveni aktivni!

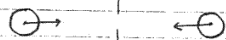
$$\vec{P} = d_{ph} \cdot \vec{E}^* \text{ za infracrvenu aktivnost}$$

$P \sim \{ u \cdot v \}$ tada smo uzimali pomake koji imaju vektorska svojstva transformacije

- ako \exists centar simetrije, tada vektor refleksijom na C.S. mijenja predznak, a tenzor ne.



vektorsko svojstvo IR aktivni mod



ovaj mod može graditi tenzor Raman aktivni mod.