

## Wykład 2

---

### Warunki graniczne Borna-Karmana

---

W kryształach nieskończonych wymiarów nie istnieje żadnych ograniczeń na wartość i kierunek wektora falowego  $\vec{k}$ , znajdującego się w pierwszej strefie Brillouina. Rzeczywisty kryształ zawsze ma swobodne powierzchnie, ograniczające kryształ. Powstaje więc problem: w jaki sposób modyfikują się w przypadku kryształów rzeczywistych wyniki, otrzymane dla kryształów nieskończonych wymiarów. W fizyce ciała stałego istnieje pewna metoda matematyczna, która dobrze sobie radzi z tym problemem, chociaż niestety nie jest ta metoda ściśle uzasadniona. Metoda ta nosi nazwę okresowych lub granicznych *warunków Borna – Karmana*.

Rozważmy najpierw tą metodę na przykładzie „kryształu” jednowymiarowego, składającym się z  $L$  komórek elementarnych. Warunek graniczny Borna – Karmana wymaga, żeby funkcja falowa stanu spełniała równanie

$$\psi(x + La) = \psi(x) . \quad (2.1)$$

Tu  $a$  znów jest okresem sieci rzeczywistej jednowymiarowej.

Zgodnie ze wzorem (1.39) mamy

$$\psi(x + La) = e^{ik \cdot La} \psi(x) . \quad (2.2)$$

Z porównania wzorów (2.1) i (2.2) wynika, że

$$e^{ik \cdot La} = 1 . \quad (2.3)$$

Skąd otrzymujemy następujące ograniczenia na liczbę falową  $k$

$$k = 2\pi \cdot m \frac{1}{La} . \quad (2.4)$$

Tu  $m$  jest liczbą całkowitą:  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ .

W obszarze pierwszej strefy Brillouina liczby falowe  $k$  leżą w przedziale, określonym wzorem (1.42). Po podstawieniu (2.4) do (1.42) znajdujemy, że liczby całkowite  $m$ , leżące w przedziale

$$-\frac{L}{2} < m \leq \frac{L}{2} , \quad (2.5)$$

będą określały wszystkie możliwe wartości liczby falowej  $k$ .

W przypadku trójwymiarowym postępujemy w sposób podobny, a mianowicie przyjmujemy, że kryształ jest okresowy w trzech wymiarach

$$\psi(\vec{r} + L_1 \vec{a}_1) = \psi(\vec{r}) , \quad (2.6a)$$

$$\psi(\vec{r} + L_2 \vec{a}_2) = \psi(\vec{r}) , \quad (2.6b)$$

$$\psi(\vec{r} + L_3 \vec{a}_3) = \psi(\vec{r}) . \quad (2.6c)$$

Tu  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  są podstawowe wektory komórki elementarnej sieci rzeczywistej,  $N = L_1 \times L_2 \times L_3$  - liczba komórek elementarnych w kryształe.

Z twierdzenia Blocha wynika, że

$$\psi(\vec{r} + L_1 \vec{a}_1) = e^{i\vec{k} \cdot L_1 \vec{a}_1} \psi(\vec{r}) , \quad (2.7a)$$

$$\psi(\vec{r} + L_2 \vec{a}_2) = e^{i\vec{k} \cdot L_2 \vec{a}_2} \psi(\vec{r}) , \quad (2.7b)$$

$$\psi(\vec{r} + L_3 \vec{a}_3) = e^{i\vec{k} \cdot L_3 \vec{a}_3} \psi(\vec{r}) . \quad (2.7c)$$

Z porównania wzorów (2.6) i (2.7) otrzymujemy

$$e^{i\vec{k} \cdot L_1 \vec{a}_1} = 1 , \quad (2.8a)$$

$$e^{i\vec{k} \cdot L_2 \vec{a}_2} = 1 , \quad (2.8b)$$

$$e^{i\vec{k} \cdot L_3 \vec{a}_3} = 1 . \quad (2.8c)$$

Łatwo sprawdzić, że tożsamości (2.8) mogą być spełnione tylko dla wektorów falowych  $\vec{k}$  postaci

$$\vec{k} = k_1 \vec{b}_1 + k_2 \vec{b}_2 + k_3 \vec{b}_3 = \frac{m_1}{L_1} \vec{b}_1 + \frac{m_2}{L_2} \vec{b}_2 + \frac{m_3}{L_3} \vec{b}_3 . \quad (2.9)$$

Tu  $m_1, m_2, m_3$  są liczbami całkowitymi, a wektory  $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$  są wektorami podstawowymi sieci odwrotnej.

Możliwe wektory falowe  $\vec{k}$  leżą w pierwszej strefie Brillouina, a zatem, zgodnie z regułą konstruowania pierwszej strefy Brillouina

$$-\frac{1}{2} < k_1 = \frac{m_1}{L_1} \leq \frac{1}{2}, \quad (2.10a)$$

$$-\frac{1}{2} < k_2 = \frac{m_2}{L_2} \leq \frac{1}{2}, \quad (2.10b)$$

$$-\frac{1}{2} < k_3 = \frac{m_3}{L_3} \leq \frac{1}{2}. \quad (2.10c)$$

Stąd znajdujemy, że liczby całkowite  $m_1, m_2, m_3$ , leżące w przedziałach

$$-\frac{L_1}{2} < m_1 \leq \frac{L_1}{2}, \quad (2.11a)$$

$$-\frac{L_2}{2} < m_2 \leq \frac{L_2}{2}, \quad (2.11b)$$

$$-\frac{L_3}{2} < m_3 \leq \frac{L_3}{2}, \quad (2.11c)$$

będą określały wszystkie, różniące się od siebie wartości zredukowanego wektora falowego  $\vec{k}$ . Więc w odróżnieniu od kryształu nieskończonego, kryształ skończonych wymiarów ma dyskretne wartości składowych wektora falowego  $\vec{k}$ .

Liczba „dozwolonych” wektorów falowych  $\vec{k}$  wynosi  $N = L_1 \times L_2 \times L_3$ , a zatem jest dokładnie równa liczbie komórek w całym makroskopowym kryształ. W rzeczywistości liczba  $N$  jest bardzo dużą liczbą, a zatem zbiór „dozwolonych” wektorów falowych  $\vec{k}$  w pierwszej strefie Brillouina jest na tyle gęsty, że można go uważać za prawie ciągły. W dalszych rozważaniach będziemy często wykorzystywać własność kwaziciągłości rozkładu wektorów falowych  $\vec{k}$ , zamieniając sumowanie dowolnej funkcji  $f(\vec{k})$  po wartościach wektora  $\vec{k}$  na całkowanie

$$\sum_{\vec{k}} f(\vec{k}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int f(\vec{k}) d^3k, \quad (2.12)$$

gdzie  $V$  - objętość kryształu, a całkowanie przebiega po objętości pierwszej strefy Brillouina.

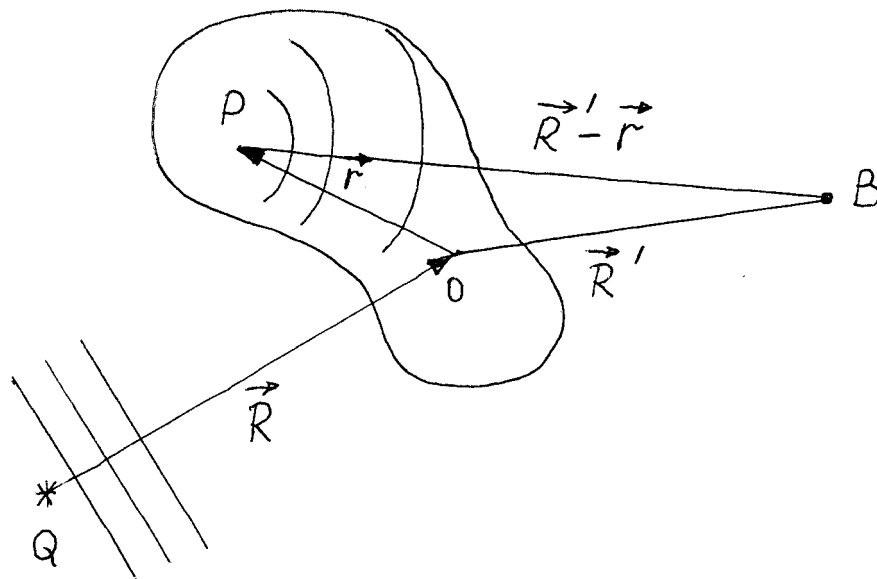
Zauważmy, że przy  $f(\vec{k})=1$ , ze wzoru (2.12) otrzymujemy już wiadomy wynik: liczba niezależnych wartości wektora falowego  $\vec{k}$  jest równa liczbie komórek elementarnych w kryształ

$$\sum_{\vec{k}} 1 = \frac{V}{(2\pi)^3} \cdot \frac{(2\pi)^3}{V_0} = N.$$

Tu  $V_0$  - objętość komórki elementarnej.

### Dyfrakcja na strukturach periodycznych

Rozważmy teraz elementarną teorię dyfrakcji, zakładając, że punkt  $P$  tarczy do którego dociera fala płaska od źródła  $Q$ , staje się źródłem nowej fali kulistej, która nie ulega już dalszemu rozproszeniu (rys.2.1).



Rys.2.1. Schemat procesu rozpraszania

Niech amplituda fali płaskiej źródła  $Q$ , padającej (do rozpraszania) w punkcie  $P$  wynosi

$$A_P = A_0 e^{i\vec{k}_0 \cdot (\vec{R} + \vec{r}) - i\omega_0 t} . \quad (2.13)$$

Amplitudę fali kulistej docierającej do punktu  $B$  możemy zapisać w postaci

$$A_B = A_P \rho(\vec{r}) \frac{e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}' - \vec{r})}}{|\vec{R}' - \vec{r}|} . \quad (2.14)$$

Tu wprowadziliśmy współczynnik rozpraszania  $\rho(\vec{r})$ , który określa zmiany amplitudy i fazy fali rozproszonej względem fali padającej.

W dużych odległościach od centrum rozpraszającego  $|\vec{R}' - \vec{r}| \approx R'$ , a zatem ze wzorów (2.14) i (2.13) otrzymujemy

$$A_B = \frac{A_O}{R'} e^{i(\vec{k}_0 \cdot \vec{R} + \vec{k} \cdot \vec{R}')} \cdot e^{-i\alpha} \cdot \rho(\vec{r}) e^{i(\vec{k}_0 - \vec{k}) \cdot \vec{r}} . \quad (2.15)$$

Dla ustalonego punktu  $P$  wektor falowy  $\vec{k}$  fali rozproszonej ma kierunek  $(\vec{R}' - \vec{r})$ . W dużych odległościach od centrum rozpraszającego  $(\vec{R}' - \vec{r}) \approx \vec{R}'$ , a zatem wektor falowy  $\vec{k}$ , w dobrym przybliżeniu, będzie miał ten sam kierunek dla wszystkich punktów  $P$  tarczy.

Całkowitą amplitudę fali rozproszonej otrzymujemy całkując (2.15) po obszarze wypełnionym materiałem tarczy

$$A_B \propto e^{-i\alpha} \cdot \int \rho(\vec{r}) e^{i(\vec{k}_0 - \vec{k}) \cdot \vec{r}} dV . \quad (2.16)$$

W doświadczeniu mierzone jest natężenie fali rozproszonej, a nie jej amplituda

$$I(\vec{K}) \propto |A_B|^2 \propto \left| \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}} \right|^2 . \quad (2.17)$$

Tu wprowadziliśmy wektor

$$\vec{K} = \vec{k}_0 - \vec{k} . \quad (2.18)$$

W przypadku struktur periodycznych, na przykład kryształów, współczynnik rozpraszania  $\rho(\vec{r})$  jest okresową funkcją  $\vec{r}$ , a zatem możemy rozwinąć  $\rho(\vec{r})$  w szereg Fouriera

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} \rho_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} . \quad (2.19)$$

Tu  $\vec{q}$  jest wektorem sieci odwrotnej kryształu.

Po podstawieniu (2.19) do wzoru (2.17) otrzymujemy

$$I(\vec{K}) \propto \left| \sum_{\vec{q}} \rho_{\vec{q}} \int e^{i(\vec{q} - \vec{K}) \cdot \vec{r}} dV \right|^2 . \quad (2.20)$$

Całka we wzorze (2.20) będzie mieć znaczącą wartość tylko wtedy, gdy  $\vec{q} = \vec{K}$  :

$$\int e^{i(\vec{q}-\vec{k})\cdot\vec{r}} dV = \begin{cases} V & \text{dla } \vec{q} = \vec{K} \\ 0 & \text{dla } \vec{q} \neq \vec{K} \end{cases} \quad (2.21)$$

Otrzymaliśmy ważny wynik: rozpraszanie na sieciach periodycznych prowadzi do powstania wiązki ugiętej tylko wtedy, gdy różnica wektorów falowych fali padającej  $\vec{k}_0$  i rozproszonej  $\vec{k}$  jest równa wektorowi sieci odwrotnej  $\vec{q}$

$$\vec{k}_0 - \vec{k} = \vec{q} \quad (2.22)$$

Jeżeli rozpraszanie jest sprężyste, to z prawa zachowania energii wynika, że częstość (albo długość) fali nie zmienia się po rozproszeniu, a zatem zachodzi związek

$$|\vec{k}_0| = |\vec{k}| \equiv k \quad (2.23)$$

Zależności (2.22) i (2.23) noszą nazwę *równań Lauego*. Równania Lauego stanowią fizyczną podstawę stosowania dyfrakcji promieni rentgenowskich oraz sprężystego rozpraszania neutronów i elektronów w analizie strukturalnej kryształów.

Ze wzorów (2.22) i (2.23) otrzymujemy

$$(\vec{k}_0 - \vec{k})^2 = 2k^2(1 - \cos\alpha) = 4k^2 \sin^2 \frac{\alpha}{2} = q^2 \quad (2.24)$$

Skąd mamy

$$q = 2k \sin \frac{\alpha}{2} \quad (2.25)$$

Tu  $\alpha$  jest kątem między wektorami falowymi promieniowania padającego ( $\vec{k}_0$ ) i rozproszonego ( $\vec{k}$ ) (rys.2.2).

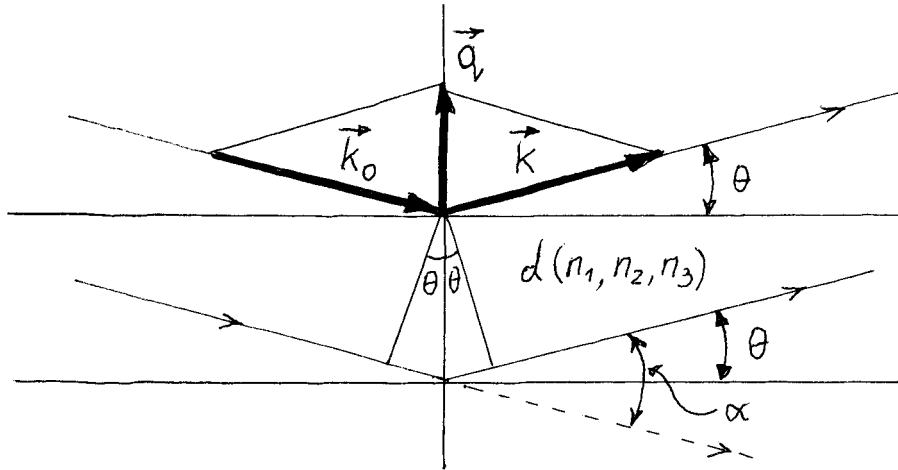
Wcześniej udowodniliśmy, że długość wektora sieci odwrotnej  $\vec{q}(h, k, l)$  jest odwrotnie proporcjonalna do odległości między płaszczyznami z indeksami Millera  $(h, k, l)$ , do których ten wektor jest prostopadły

$$q = \frac{2\pi \cdot n}{d(h, k, l)} \quad (2.26)$$

Tu  $n = 1, 2, \dots$

Oznaczając  $\theta = \alpha/2$  i biorąc pod uwagę związek między długością fali i liczbą falową:  $k = 2\pi/\lambda$ , ze wzorów (2.25) i (2.26) otrzymujemy

$$n\lambda = 2d(h, k, l) \cdot \sin \theta \quad (2.27)$$



Rys.2.2. Orientacja wektorów  $\vec{k}_0$ ,  $\vec{k}$  i  $\vec{q}$  względem płaszczyzny krystalograficznej

Równanie (2.27) nosi nazwę *prawa odbić Wulfa – Bragga*. Z równania tego wynika, że warunek powstawania wiązki dyfrakcyjnej sprowadza się do żądania, aby różnica dróg przebytych przez fale odbijające się od kolejnych płaszczyzn krystalograficznych była równa całkowitej długości fali (rys.2.2).

Prawo odbić Wulfa – Bragga daje możliwość w sposób prosty znaleźć maksima dyfrakcyjne. Natomiast natężenie tych maksimów dyfrakcyjnych określa, tak zwany, *geometryczny czynnik strukturalny*

$$F_{hkl} = \sum_{\alpha} f_{\alpha} \cdot \exp[-2\pi i(hx_{\alpha} + ky_{\alpha} + lz_{\alpha})] \quad (2.28)$$

Tu  $f_{\alpha}$  - czynnik rozpraszania atomu  $\alpha$ ;  $x_{\alpha}, y_{\alpha}, z_{\alpha}$  oznaczają współrzędne atomu  $\alpha$  w obrębie komórki elementarnej, wyrażone w odpowiednich stałych sieci  $x_{\alpha}, y_{\alpha}, z_{\alpha} < 1$ . Sumowanie w (2.28) przebiega po tej grupie atomów w komórce elementarnej, która określa typ danej sieci krystalicznej. Na przykład dla sieci regularnej centrowanej przestrzennie sumowanie w (2.28) zawiera dwa atomy położenia których są:  $\vec{r}_1 = (0,0,0)$  i  $\vec{r}_2 = (1/2, 1/2, 1/2)$ .

Położenia maksimów dyfrakcyjnych dają możliwość odtworzyć symetrię i wymiary komórki elementarnej. Natomiast zawartość komórki elementarnej (rozmieszczenie atomów w

komórce elementarnej) może być odtworzona tylko na podstawie analizy natężenia maksimumów dyfrakcyjnych  $I(\vec{K})$ . Analiza ta polega na porównaniu obliczonych teoretycznie natężeń refleksów z doświadczalnymi. Teoretyczne obliczenia  $I(\vec{K})$  wykonują zakładając, że budowa badanego obiektu wiadoma. Wybrane parametry struktury zmieniają się, aż obliczenia modelowe będą możliwie najlepiej odpowiadać danym doświadczalnym.

### Fonony i drgania sieci krystalicznej

Ze względu na dużą różnicę w masach elektronów i jąder, ruch jąder atomowych w ciele stałym jest znacznie wolniejszy niż ruch elektronów. Dzięki tej różnicy można w dobrym przybliżeniu rozważać ruch elektronów w elektrostatycznym polu jąder atomowych, zakładając, że jądra są nieruchome. Analogicznie, ruch jąder atomowych – drgania, reorientacje, dyfuzję w ciele stałym, można rozważać w ogóle nie zwracając uwagi na ruch elektronów. To przybliżenie po raz pierwszy udowodnili Born i Oppenheimer i nosi ono nazwę *przybliżenia adiabatyicznego*.

Ciepło właściwe, rozszerzalność termiczna, przewodnictwo cieplne i szereg innych właściwości fizyczne ciała stałego związane są z ruchem cieplnym jąder atomowych.

### Drgania harmoniczne sieci krystalicznej

Oznaczmy wychylenia z położenia równowagi  $s$  - go atomu w  $l$  - tej komórce elementarnej wektorem  $\vec{u}_{s\vec{l}}$  (rys.2.3). Przy małych wychyleniach atomów z położenia równowagi, energią potencjalną kryształu, będącą funkcją wszystkich współrzędnych atomów, można rozwinąć w szereg Taylora wokół położenia równowagi, określonych wektorami  $\vec{r}_{s\vec{l}}$

$$U = U_0 + \sum_{s,\vec{l},j} \left( \frac{\partial U}{\partial r_{s\vec{l}}^j} \right) \cdot u_{s\vec{l}}^j + \frac{1}{2} \sum_{\substack{s,\vec{l},j \\ s',\vec{l}',j'}} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial r_{s\vec{l}}^j \partial r_{s'\vec{l}'}^{j'}} \right) \cdot u_{s\vec{l}}^j u_{s'\vec{l}'}^{j'} + \dots \quad (2.29)$$

Tu górne wskaźniki  $j$  i  $j'$  numerują składowe rozważanych wektorów.

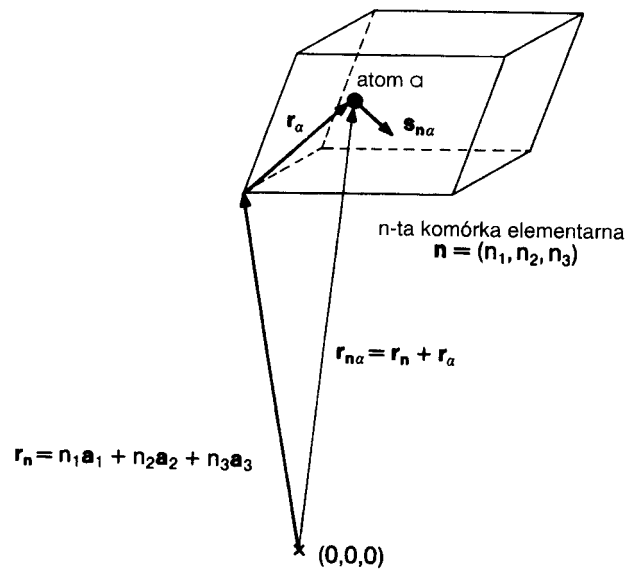
Drugi wyraz w (2.29) musi być równy zero, ponieważ wykonaliśmy rozwinięcie wokół położenia równowagi (minimum energii potencjalne). Oznaczając

$$G_{s\vec{l},s'\vec{l}'}^{jj'} = \frac{\partial^2 U}{\partial u_{s\vec{l}}^j \partial u_{s'\vec{l}'}^{j'}} \quad (2.30)$$



zapiszmy energię potencjalną kryształu w postaci

$$U = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{s, \bar{l}, j \\ s', \bar{l}', j'}} G_{s\bar{l}, s'\bar{l}'}^{j\bar{j}'} u_{s\bar{l}}^j u_{s'\bar{l}'}^{j\bar{j}'} . \quad (2.31)$$



Rys.2.3. Wyjaśnienie nazw wektorów użytych do opisu drgań atomów

Zaniedbanie w rozwinięciu (2.29) wyższych członów znane jest jak *przybliżenie harmoniczne*. Wyższe, tak zwane *anharmoniczne*, człony w (2.29) musimy uwzględnić, gdy rozważamy zjawiska związane z dużymi wychyleniami atomów, które powodują, na przykład, termiczną rozszerzalność kryształów.

Znajdziemy teraz równania ruchu, korzystając z równań Lagrange'a

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_k} = 0 . \quad (2.32)$$

Tu  $q_k$  i  $\dot{q}_k$  są odpowiednio uogólnione współrzędne i uogólnione prędkości, a  $L(\vec{q}, \dot{\vec{q}})$  - funkcja Lagrange'a.

Wyberzemy jako uogólnione współrzędne składowe wektorów wychylenia atomów  $u_{s\bar{l}}^j$ . Wtedy funkcje Lagrange'a możemy zapisać w postaci

$$L = T - U = \frac{1}{2} \sum_{s,\bar{l}} m_s \left| \dot{u}_{s\bar{l}}^j \right|^2 - U_0 - \frac{1}{2} \sum_{\substack{s,\bar{l},j \\ s',\bar{l}',j'}} G_{s\bar{l},s'\bar{l}'}^{jj'} u_{s\bar{l}}^j u_{s'\bar{l}'}^{j'} . \quad (2.33)$$

Tu  $m_s$  - masa  $s$  - go atomu.

Po podstawieniu funkcji Lagrange'a (2.33) do (2.32) otrzymujemy następujące równania ruchu

$$m_s \ddot{u}_{s\bar{l}}^j + \sum_{s',\bar{l}',j'} G_{s\bar{l},s'\bar{l}'}^{jj'} u_{s'\bar{l}'}^{j'} = 0 . \quad (2.34)$$

Rozważmy teraz własności współczynników  $G_{s\bar{l},s'\bar{l}'}^{jj'}$ , które noszą nazwę *stałych sprzężenia*.

Stałe sprzężenia są funkcjami współrzędnych atomów  $s$  i  $s'$ , odpowiednie w  $l$  - tej i  $l'$  - tej komórkach elementarnych. Wektor  $\vec{r}_{s\bar{l}}$ , jak widać z rys.2.3, możemy zapisać w postaci

$$\vec{r}_{s\bar{l}} = \vec{l} + \vec{s} . \quad (2.35)$$

Tu wektor translacji  $\vec{l}$  określa położenie początku  $l$  - tej komórki elementarnej, a wektor  $\vec{s}$  określa położenie  $s$  - ego atomu w komórce elementarnej. Oczywiście, że wektor  $\vec{s}$  nie zależy od numeru komórki elementarnej. Ponieważ stałe sprzężenia  $G_{s\bar{l},s'\bar{l}'}^{jj'}(\vec{r}_{s\bar{l}}, \vec{r}_{s'\bar{l}'})$  nie mogą zależeć od bezwzględnych położenia atomów  $\vec{r}_{s\bar{l}}$  i  $\vec{r}_{s'\bar{l}'}$  w sieci (początek układu współrzędnych możemy wybrać w dowolny sposób) wnioskujemy, że wielkości  $G_{s\bar{l},s'\bar{l}'}^{jj'}$  mogą być jedynie funkcjami względnych położenia komórek i położenia atomów w komórce elementarnej

$$G_{s\bar{l},s'\bar{l}'}^{jj'} \equiv G_{ss'}^{jj'}(\vec{h}) , \quad (2.36)$$

gdzie  $\vec{h} = \vec{l}' - \vec{l}$ .

Uwzględniając (2.36), równania ruchu (2.34) możemy zapisać w postaci

$$m_s \ddot{u}_{s\bar{l}}^j + \sum_{s', \bar{h}, j'} G_{ss'}^{jj'}(\vec{h}) \cdot u_{s'(\bar{l}+\vec{h})}^{j'} = 0 \quad (2.37)$$

Jeżeli kryształ zawiera  $N$  komórek elementarnych, a w każdej z komórek znajduje się  $n$  atomów, to układ równań (2.37) zawiera olbrzymią liczbę równań -  $(3 \times n \times N)$ . Wykażemy, że translacyjna inwariantność sieci krystalicznej powoduje, że liczba tych równań może być zredukowana do  $3 \times n$  równań. Przypuśćmy, że znaleźliśmy rozwiązanie układu równań (2.37), którym jest zespół funkcji  $u_{s\bar{l}}^j(t)$  opisujących wychylenie w chwili  $t$  wszystkich atomów, we wszystkich komórkach elementarnych. Z twierdzenia Blocha wynika, że między funkcjami  $u_{s\bar{l}}^j(t)$  i  $u_{s_0}^j(t)$ , gdzie  $u_{s_0}^j(t)$  określa wychylenie  $s$ -go atomu w komórce, którą wybraliśmy za początek wektorów sieciowych  $\vec{l}$ , istnieje związek

$$u_{s\bar{l}}^j(t) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{l}} u_{s_0}^j(t) \quad (2.38)$$

Wykorzystując (2.38), ze wzoru (2.37) otrzymujemy

$$m_s \ddot{u}_{s_0}^j + \sum_{s', \bar{h}, j'} G_{ss'}^{jj'}(\vec{h}) \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{h}} \cdot u_{s'_0}^{j'} = 0 \quad (2.39)$$

Wprowadzając oznaczenie

$$G_{ss'}^{jj'}(\vec{k}) = \sum_{\vec{h}} G_{ss'}^{jj'}(\vec{h}) \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{h}} \quad (2.40)$$

zapiszmy wzór (2.38) w postaci

$$m_s \ddot{u}_{s_0}^j + \sum_{s', j'} G_{ss'}^{jj'}(\vec{k}) \cdot u_{s'_0}^{j'} = 0 \quad (2.41)$$

Nowy układ równań (2.41) obejmuje tylko  $3 \times n$  równań, co znacznie upraszcza procedurę obliczeniową.

Rozwiązanie układu równań będziemy szukać w postaci

$$u_{s_0}^j(t) = \frac{1}{\sqrt{m_s}} u_{s_0}^j(\vec{k}) \cdot e^{-i\omega t} \quad (2.42)$$

Podstawiając (2.42) do (2.41) znajdujemy

$$-\omega^2 \cdot u_{s_0}^j(\vec{k}) + \sum_{s',j'} D_{ss'}^{jj'}(\vec{k}) \cdot u_{s'_0}^{j'}(\vec{k}) = 0, \quad (2.43)$$

gdzie macierz

$$D_{ss'}^{jj'}(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{m_s m_{s'}}} G_{ss'}^{jj'}(\vec{k}) \quad (2.44)$$

nosi nazwę *macierzy dynamicznej*.

Zapiszmy układ równań (2.43) w postaci

$$\sum_{s',j'} [D_{ss'}^{jj'}(\vec{k}) - \omega^2 \delta_{jj'} \delta_{ss'}] \cdot u_{s'_0}^{j'}(\vec{k}) = 0, \quad (2.45)$$

Układ równań (2.45) jest układem równań algebraicznych rzędu  $3 \times n$ . Ten układ równań ma rozwiązanie nie zerowe tylko wtedy, gdy wyznacznik

$$\det \{ D_{ss'}^{jj'}(\vec{k}) - \omega^2 \delta_{jj'} \delta_{ss'} \} = 0. \quad (2.46)$$

Dla każdego  $\vec{k}$  równanie (2.46) ma dokładnie  $3 \times n$  rozwiązań  $\omega_m(\vec{k})$ , gdzie  $m = 1, 2, \dots, 3n$ .

Zależność  $\omega_m(\vec{k})$  od  $\vec{k}$  nosi nazwę *zależności dyspersyjnej*.  $3 \times n$  rozwiązań  $\omega_m(\vec{k})$  równania (2.46) nazywamy *gałęziami dyspersyjnymi*.

### **Drgania łańcucha jednowymiarowego. Drgania akustyczne i optyczne**

Jako przykład zastosowania ogólnej teorii drgań harmonicznycy sieci krystalicznej, rozważmy drgania modelowego dwuatomowego łańcucha liniowego (rys.2.4). Dla uproszczenia będziemy zakładali, że każdy atom oddziałuje tylko z najbliższymi sąsiednimi atomami i siła działająca na atom  $s$  ze strony sąsiedniego  $(s+1)$  - go atomu jest proporcjonalna do różnicy ich przesunięć

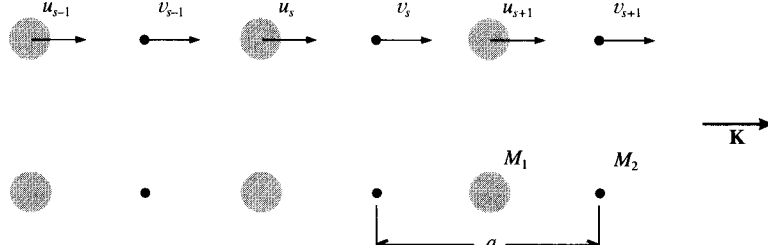
$$F_{s+1,s} = f \cdot (u_{s+1} - u_s). \quad (2.47)$$

Tu  $f$  jest stałą sprzężenia.

Jeżeli wiązły, w których znajdują się atomy  $A$  będziemy numerować liczbami parzystymi, a wiązły z atomami  $B$  - liczbami nieparzystymi, to równania ruchu (Newtona) dla obu rodzajów atomów można zapisać w postaci

$$m_A \ddot{u}_{2n} = F_{2n} = F_{2n+1,2n} + F_{2n-1,2n} = f(u_{2n+1} + u_{2n-1} - 2u_{2n}) , \quad (2.48a)$$

$$m_B \ddot{u}_{2n+1} = F_{2n+1} = F_{2n,2n+1} + F_{2n+2,2n+1} = f(u_{2n} + u_{2n+2} - 2u_{2n+1}) . \quad (2.48b)$$



Rys.2.4. Dwuatomowy łańcuch liniowy

Zgodnie z twierdzeniem Blocha

$$u_{2n+2} = e^{ik(2a)} u_{2n} , \quad u_{2n-1} = e^{-ik(2a)} u_{2n+1} . \quad (2.49)$$

Po podstawieniu (2.49) do (2.48) otrzymujemy

$$m_A \ddot{u}_{2n} = f u_{2n+1} (1 + e^{-ik \cdot 2a}) - 2f u_{2n} , \quad (2.50a)$$

$$m_B \ddot{u}_{2n+1} = f u_{2n} (1 + e^{ik \cdot 2a}) - 2u_{2n+1} . \quad (2.50b)$$

Rozwiązania tego układu znów będziemy szukali w postaci fal harmoniczych

$$u_{2n}(t) = \frac{1}{\sqrt{m_A}} u_{2n}(k) \cdot e^{i\omega t} , \quad u_{2n+1}(t) = \frac{1}{\sqrt{m_B}} u_{2n+1}(k) \cdot e^{i\omega t} . \quad (2.51)$$

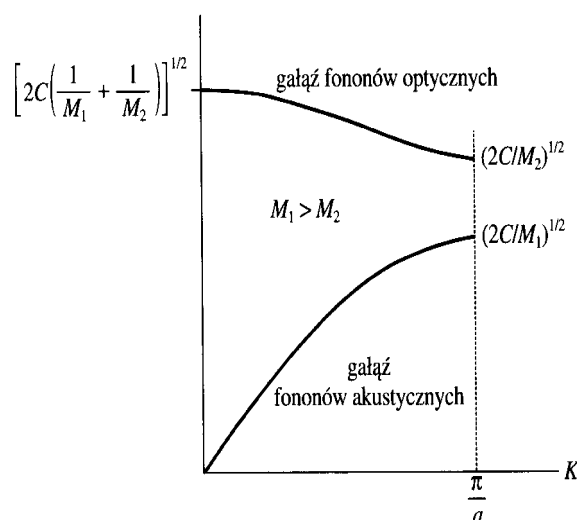
Po podstawieniu (2.51) do (2.50) znajdujemy

$$\left( \frac{2f}{m_A} - \omega^2 \right) \cdot u_{2n}(k) - \frac{f}{\sqrt{m_A m_B}} (1 + e^{-ik \cdot 2a}) \cdot u_{2n+1}(k) = 0 , \quad (2.52a)$$

$$- \frac{f}{\sqrt{m_A m_B}} (1 + e^{ik \cdot 2a}) \cdot u_{2n}(k) + \left( \frac{2f}{m_B} - \omega^2 \right) \cdot u_{2n+1}(k) = 0 . \quad (2.52b)$$

Przyrównując wyznacznik układu równań do zera, otrzymujemy następujące związki dyspersyjne

$$\omega^2(k) = f \cdot \left( \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \pm f \cdot \sqrt{\left( \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right)^2 - \frac{4}{m_A m_B} \sin^2(ka)} . \quad (2.53)$$



Rys.2.5. Wykresy dyspersyjne dwuatomowego łańcucha

Fizyczny sens mają tylko wartości liczby falowej  $k$ , leżące wewnątrz pierwszej strefy Brillouina ( $-\pi/2a < k \leq \pi/2a$ ). Wykresy dwóch gałęzi dyspersyjnych w, określonych wzorem (2.53) są przedstawione na rys.2.5. Z tego rysunku widać, że dla jednej z gałęzi częstotliwość znika przy  $k = 0$ . Ze wzoru (2.53) wynika, że dla tej gałęzi w pobliżu  $k = 0$ , częstotliwość drgań jest wprost proporcjonalna do  $k$ . Istotnie, ze wzoru (2.53) mamy

$$\begin{aligned} \omega^2(k) &= f \cdot \left( \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \cdot \left\{ 1 - \sqrt{1 - \frac{4m_A m_B}{(m_A + m_B)^2} (ka)^2} \right\} \\ &\approx f \cdot \left( \frac{m_A + m_B}{m_A m_B} \right) \cdot \left\{ 1 - \left[ 1 - \frac{2m_A m_B}{(m_A + m_B)^2} (ka)^2 \right] \right\} \approx (ka)^2 \cdot \frac{2f}{m_A + m_B} . \end{aligned} \quad (2.54)$$

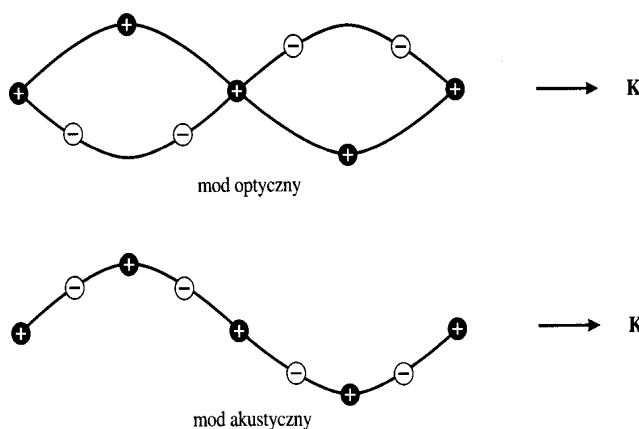
Skąd

$$\omega(k) \approx k \cdot a \sqrt{\frac{2f}{m_A + m_B}} . \quad (2.55)$$

Podstawiając  $k = 0$  i  $\omega = 0$  do równań (2.52) znajdujemy

$$u_{2n}(0) = \sqrt{\frac{m_A}{m_B}} \cdot u_{2n+1}(0) . \quad (2.56)$$

Ze wzoru (2.56) wynika, że dla tej gałęzi dyspersyjnej sąsiednie atomy  $A$  i  $B$  poruszają się w tym samym kierunku (rys.2.6a). Drgania te noszą nazwę *drgań akustycznych*, ponieważ odpowiadają oni długofalowym drganiom łańcucha, rozpatrywanego jako sprężysty ośrodek ciągły.



Druga z gałęzi dyspersyjnych dla której  $\omega \neq 0$  przy  $k = 0$  opisuje drgania, które noszą nazwę *drgań optycznych*. Częstotliwość drgań optycznych jest prawie stała, a jej wartość dla  $k = 0$ , jak wynika z (2.53), wynosi

$$\omega(0) = \sqrt{\frac{2f}{\mu}} , \quad (2.57)$$

gdzie  $\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$  - masa zredukowana.

Po podstawieniu (2.57) do (2.52)

Rys.2.6. Drgania akustyczne (a) i optyczne (b) łańcucha znajdujemy

dwuatomowego

$$u_{2n}(0) = -\sqrt{\frac{m_B}{m_A}} \cdot u_{2n+1}(0) . \quad (2.58)$$

Wzór (2.58) oznacza, że atomy  $A$  i  $B$  poruszają się w przeciwnych kierunkach (rys.2.6b). Jeżeli atomy  $A$  i  $B$  są jonami, które mają przeciwne ładunki elektryczne, co ma miejsce na

przykład w kryształach jonowych, to drgania optyczne powodują oscylacji momentu dipolowego każdej komórki elementarnej. Ten oscylujący moment dipolowy emituje i absorbuje promieniowanie elektromagnetyczne (z obszaru podczerwieni). Stąd pochodzi nazwa tych drgań, ponieważ one są „czynne optycznie”. Oczywiście, że dla nienaładowanych atomów  $A$  i  $B$  drgania optyczne nie oddziałują z polem elektromagnetycznym.

Z rys.2.6 wynika, że zakresy częstotliwości drgań akustycznych i optycznych nie zachodzą na siebie. Zawsze między nimi istnieje przerwa

$$\Delta\omega = \sqrt{2}f \left( \sqrt{\frac{1}{m_A}} - \sqrt{\frac{1}{m_B}} \right), \quad m_A < m_B, \quad (2.59)$$

która wzrasta ze wzrostem różnicy mas atomów  $A$  i  $B$ .

Maksymalnej wartości liczby falowej  $k_{\max} = \pi/2a$  odpowiada minimalna wartość długości fali przesunięć atomów

$$\lambda_{\min} = \frac{2\pi}{k_{\max}} = 4a. \quad (2.60)$$

Oznacza to, że w sieci jednowymiarowej dwuatomowej nie mogą się rozchodzić fale przesunięć atomów o długości mniejszej niż dwie stałe sieci.

W przypadku sieci trójwymiarowej, zawierającej  $n$  atomów w komórce elementarnej, zgodnie z (2.46), w widmie drgań cieplnych kryształu występują  $3n$  gałęzi dyspersyjne. Można wykazać, że z tych gałęzi 3 gałęzi określają drgania akustyczne, a pozostałe  $3(n-1)$  gałęzi – drgania optyczne.

### Zadania do Wykładu 2

2.1. Obliczyć czynnik strukturalny  $F_{hkl}$  dla sieci regularnej centrowanej powierzchniowo. Dla jakich wartości wskaźników Millera obserwuje się wygaszanie wiązki ugiętej?

2.2. Obliczyć czynnik strukturalny  $F_{hkl}$  dla sieci regularnej centrowanej przestrzennie. Dla jakich wartości wskaźników Millera obserwuje się wygaszanie wiązki ugiętej?

2.3. Znaleźć warunek znikania czynnika strukturalnego  $F_{hkl}$  dla kryształu o strukturze  $NaCl$ , uwzględniając, że atomy Na i Cl mają różne czynniki atomowe  $f_\alpha$ .

2.4. Wykazać, że dla macierzy dynamicznej  $D_{ss}^{ij}(\vec{k})$  jest słuszny wzór



$$\sum_{s'} D_{ss'}^{j'j}(\vec{k} = 0) = 0 .$$

2.5. Korzystając z zależności dyspersyjnej drgań łańcuchu jednoatomowego w przybliżeniu harmonicznym wykazać, że prędkość grupowa fali drgań atomowych na krańcu strefy Brillouina jest równa zero.

2.6. Ile musi być równa częstość drgań łańcuchu jednoatomowego, żeby różnica faz dwóch atomów znajdujących się na odległości  $8a$  wynosiła  $\pi/2$ ? Prędkość dźwięku jest równa  $5000$  m/s i  $a=2 \text{ \AA}$ .

2.7. Wykazać, że w przypadku gdy atomy  $A$  i  $B$  są jednakowe ze wzoru (2.53) wynika

$$\omega(k) = \sqrt{\left(\frac{2f}{m}\right) \cdot [1 \pm \cos(ka)]} . \quad (2.61)$$

2.8. W przypadku łańcucha jednoatomowego liczba atomów w komórce elementarnej  $n = 1$  i zgodnie z ogólną teorią drgań harmonicznymi (wzór (2.46)) musi istnieć tylko jedna gałąź dyspersyjna, a nie dwie, jak wynika z (2.61). Wy tłumaczyć tą „sprzeczność”.

2.9. Udowodnić, że w sieci jednowymiarowej nie mogą się rozchodzić fale przesunięć atomów o długości mniejszej niż dwie stałe sieci.

2.10. Znaleźć zależność dyspersyjną drgań łańcuchu jednoatomowego w przybliżeniu harmonicznym uwzględniając oddziaływania z pozostałymi atomami.

2.11. W metalach istnienie elektronów swobodnych powoduje, że siły efektywne między atomami mogą mieć daleki zasięg. Dobrym przybliżeniem dla siłowych stałych  $f_p$  jest wzór

$$f_p = A \frac{\sin pk_0 a}{pa} . \quad (2.62)$$

Tu  $A$  i  $k_0$  są stałe. Używając wzoru (2.62) wykazać, że zależność dyspersyjna ma załamanie w punkcie  $k = k_0$ . Anomalia ta nosi nazwę *anomalia Kohna*. Udowodnić, że dla kreacji fononu o wektorze falowym  $k_0$  nie potrzebna żadna energia.