84

УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ-
ГРУПА ФИЗИКА

ДИПЛОМСКИ РАД

ТЕМА: АНГУЛАРНИ ФОНОНИ У МОЛЕКУЛАРНИМ КРИСТАЛИМА

КОМАР Ж. ЉУБО

За сталну помоћ и надзор при изради овог дипломског рада захваљујем се и овом приликом ДР БРАТИСЛАВУ ТОШИЋУ.

Садржај:

Увод

Позната је чињеница да осциловање центара маса молекула или атома у кристалу доводи до колективних осцилација, које се називају фонони. Пошто молекул сам за себе представља круто тело са 6 степени слободе логично је да и преостала 3 степена слободе (ротаци-они степени слободе) могу да доведу, у извесним случаје-вима, до мерљивих физичких ефеката. С тачке гледишта феномена у кристалу ови ефекти ће за нас бити интере-сантни само онда ако је потенцијална енергија интер-акције између молекула функција не само координата центра масе молекула већ и преостале три угловне ко-ординате. Најчешћи случај, који се у пракси сусреће, је случај издужених молекула. Тада оријентација молеку-ла представља једну од битних карактеристика кри-стала. Ако су у основном стању сви молекули једнако оријентисани, онда се свака промена оријентације једног молекула, због интеракције између њих, преноси на оста-ле, и у кристалу се појављује колективна ексцитација ротационог типа, коју ћемо даље звати ангуларни или угаони фонон.

Циљ овог дипломског рада је да у системима са дипол-диполном интеракцијом формулише теорију ангуларних фонона и испита неке најпростије термо-

динамичке ефекте, који настају као резултат „колективи-
зиране" промене оријентације.

Глава I

Транслациони фонони у кристалима

I1. Фонони

Ако су у кристалу доминантне двочестичне интер-акције између његових саставних делова (молекула или атома), онда се укупна потенцијална енергија кристала може написати као:

$$U = \frac{1}{2}\sum_{\vec{n}\vec{m}} V(\vec{n}-\vec{m}) \qquad (I1.1)$$

$\vec{n}$ и $\vec{m}$ су вектори чворова решетке на апсолутној нули. При повишењу температуре атоми почињу да осцилују и сваки од чворова решетке добија неки прираштај $\vec{U}_{\vec{n}}$ то јест:

$$\vec{n} \to \vec{n}+\vec{U}_{\vec{n}} \quad и \quad \vec{m} \to \vec{m}+\vec{U}_{\vec{m}} \qquad (I1.2)$$

С обзиром на (I1.2) и чињеницу да су помаци $\vec{U}_{\vec{n},\vec{m}}$ мали, потенцијалну енергију кристала можемо после развијања функције у ред написати као:

$$U = \frac{1}{2}\sum_{\vec{n},\vec{m}} V\left[(\vec{n}-\vec{m})+(\vec{U}_{\vec{n}}-\vec{U}_{\vec{m}})\right] \cong$$

$$\cong \frac{1}{2}\sum_{\vec{n},\vec{m}} V(\vec{n}-\vec{m}) + \frac{1}{2}\sum_{\vec{n},\vec{m}} (\vec{U}_{\vec{n}}-\vec{U}_{\vec{m}})\nabla_{\vec{n}-\vec{m}} V(\vec{n}-\vec{m}) +$$

$$+ \frac{1}{4}\sum_{\vec{n},\vec{m}} \left[(\vec{U}_{\vec{n}}-\vec{U}_{\vec{m}})\nabla_{\vec{n}-\vec{m}}\right]^2 V(\vec{n}-\vec{m}) =$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{\vec{n},\vec{m}} V(\vec{n}-\vec{m}) + \frac{1}{2}\sum_{\vec{n},\vec{m}\alpha} (U_{\vec{n}}^{\alpha}-U_{\vec{m}}^{\alpha}) \frac{\partial}{\partial(\vec{n}-\vec{m})_\alpha} V(\vec{n}-\vec{m}) +$$

$$+ \frac{1}{4}\sum_{\vec{n},\vec{m}\alpha\beta} (U_{\vec{n}}^{\alpha}-U_{\vec{m}}^{\alpha})(U_{\vec{n}}^{\beta}-U_{\vec{m}}^{\beta}) \frac{\partial^2}{\partial(\vec{n}-\vec{m})_\alpha\,\partial(\vec{n}-\vec{m})_\beta} V(\vec{n}-\vec{m}) \qquad (I1.3)$$

$\alpha, \beta - x, y, z$

где је $U_{\vec{n}}^{\alpha}$ - пројекција $\vec{U}_{\vec{n}}$ на осу α. Пошто функција $V(\vec{n}-\vec{m})$ мора имати екстремуме између чворова, то је

$$\frac{\partial^2}{\partial(\vec{n}-\vec{m})_\alpha}V(\vec{n}-\vec{m})=0$$

за све $\vec{n},\vec{m}$ и α.

Друге изводе који фигуришу у формули (I 1.3.) означићемо са:

$$\Lambda_{\alpha\beta}(\vec{n}-\vec{m})=\frac{\partial^2 V(\vec{n}-\vec{m})}{\partial(\vec{n}-\vec{m})_\alpha\,\partial(\vec{n}-\vec{m})_\beta} \quad \ldots\ldots\ldots (I\,1.4.)$$

Ове функције, очигледно, имају следећа својства симетрије

$$\Lambda_{\alpha\beta}(\vec{n}-\vec{m})=\Lambda_{\beta\alpha}(\vec{n}-\vec{m})=\Lambda_{\alpha\beta}(\vec{m}-\vec{n})=\Lambda_{\beta\alpha}(\vec{m}-\vec{n}). \quad . (I\,1.5.)$$

Ако одбацимо први члан из формуле (I 1.3.), јер он представља потенцијалну енергију замрзнутог кристала, онда нам, као потенцијална енергија настала услед повишења температуре остаје израз:

$$U_{f\vec{m}}=\frac{1}{4}\sum_{\vec{n}\vec{m}\alpha\beta}\Lambda_{\alpha\beta}(\vec{n}-\vec{m})(U^\alpha_{\vec{n}}-U^\alpha_{\vec{m}})(U^\beta_{\vec{n}}-U^\beta_{\vec{m}}) \quad \ldots\ldots (I\,1.6.)$$

Сила на n-ти чвор (тј. њена α- компонента), дата је као негативни извод потенцијалне енергије по пројекцији, тј.

$$F^\alpha_{\vec{n}}=\frac{\partial U_{f\vec{m}}}{\partial U^\alpha_{\vec{n}}}=-\sum_{\vec{n}\vec{m}\beta}\cancel{(\vec{n}-\vec{m})}(U^\beta_{\vec{n}}-U^\beta_{\vec{m}})\Lambda_{\alpha\beta}(\vec{n}-\vec{m}) \quad \ldots\ldots (I\,1.7.)$$

За најближе суседе $\Lambda_{\alpha\beta}(\vec{n}-\vec{m})\rightarrow\Lambda_{\alpha\beta}(\vec{\nu})\equiv\Lambda_{\alpha\beta}$, где $\vec{\nu}$ спаја најближе суседе за фиксирани атом.

Пошто се ради о истом растојању $\Lambda_{\alpha\beta}(\vec{\nu})$ не зависи од $\vec{\nu}$. Значи за најближе суседе

$$F^\alpha_{\vec{n}}=-\sum_{\beta}\Lambda_{\alpha\beta}\sum_{\vec{\nu}}(U^\beta_{\vec{n}}-U^\beta_{\vec{n}+\vec{\nu}}) \quad \ldots\ldots\ldots (I\,1.8.)$$

Ако са M означимо масу атома, онда на основу другог Њутновог закона имамо:

$$M\ddot{U}_{\vec{n}}^{\alpha} = F_{\vec{n}}^{\alpha} = \sum_{\beta} \Lambda_{\alpha\beta} \sum_{\vec{\nu}} (U_{\vec{n}}^{\beta} - U_{\vec{n}+\vec{\nu}}^{\beta}) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (I.1.9.)$$

Ако предпоставимо да су компоненте помака $U_{\vec{n}}^{\alpha}$ периодичне функције простора и времена, тј.

$$U_{\vec{n}}^{\alpha} = A^{\alpha} e^{i\vec{k}\vec{n} - i\omega_{\vec{k}} t} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (I.1.10.)$$

онда заменом (I.1.10.) у (I.1.9.) добијамо следећи систем једначина за одређивање компоненти атомских помераја:

$$\left.\begin{aligned}
&\left[\Lambda_{xx} - \frac{M}{f_{\vec{k}}}\omega_{\vec{k}}^{2}\right] U_{\vec{n}}^{x} + \Lambda_{xy} \cdot U_{\vec{n}}^{y} + \Lambda_{xz} \cdot U_{\vec{n}}^{z} = 0 \\
&\Lambda_{yx} \cdot U_{\vec{n}}^{x} + \left[\Lambda_{yy} - \frac{M}{f_{\vec{k}}}\omega_{\vec{k}}^{2}\right] U_{\vec{n}}^{y} + \Lambda_{yz} \cdot U_{\vec{n}}^{z} = 0 \\
&\Lambda_{zx} \cdot U_{\vec{n}}^{x} + \Lambda_{zy} \cdot U_{\vec{n}}^{y} + \left[\Lambda_{zz} - \frac{M}{f_{\vec{k}}}\omega_{\vec{k}}^{2}\right] \cdot U_{\vec{n}}^{z} = 0
\end{aligned}\right\} \quad (I.1.11.)$$

где је:

$$f_{\vec{k}} = \sum_{\nu} (1 - e^{i\vec{k}\vec{\nu}}) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (I.1.12.)$$

Да би овај систем имао нетривијална решења детерминанта система мора бити једнака нули. Па је та детерминанта:

$$\begin{vmatrix}
\Lambda_{xx} - \frac{M}{f_{\vec{k}}}\omega_{\vec{k}}^{2} & \Lambda_{xy} & \Lambda_{xz} \\
\Lambda_{yx} & \Lambda_{yy} - \frac{M}{f_{\vec{k}}}\omega_{\vec{k}}^{2} & \Lambda_{yz} \\
\Lambda_{zx} & \Lambda_{zy} & \Lambda_{zz} - \frac{M}{f_{\vec{k}}}\omega_{\vec{k}}^{2}
\end{vmatrix} = 0 \quad (I.1.13.)$$

Ова једначина даје три дозвољене фреквенце фонона. У даљем раду ћемо се ограничити на просту једнодимензионалну решетку. Тада је:

$$f_{\vec{k}} = 1 - e^{i\vec{k}a} + 1 - e^{-i\vec{k}a} = 4 \sin^{2} \frac{\vec{k}a}{2}$$

Функција се своди на:

$$\Lambda_{xx} - \frac{M}{f_{\vec{k}}}\,\omega_{\vec{k}}^{2} = 0$$

и добијамо:

$$\omega_{\vec{k}} = 2\sqrt{\frac{\Lambda}{M}}\left|\sin\frac{\vec{k}a}{2}\right| \quad \dots\dots\dots\dots \quad (I1.14.)$$

$$\Lambda \equiv \Lambda_{xx}$$

У случају малих таласних вектора формула (I1.14.) постаје

$$\omega_{\vec{k}} = c\vec{k} \ ; \ c = a\sqrt{\frac{\Lambda}{M}} \quad \dots\dots\dots\dots \quad (I1.15)$$

c - брзина звука

За једнодимензиону решетку кинетичка енергија има облик

$$T = \frac{M}{2}\sum_{\vec{n}}\dot{u}_{\vec{n}}^{2} \quad \dots\dots\dots\dots \quad (I1.16.)$$

а потенцијална енергија, на основу формуле (I1.6.), за најближе суседе је:

$$U_{fon} = \frac{\Lambda}{2}\sum_{\vec{n}}(U_{\vec{n}+1} - U_{\vec{n}})^{2} \quad \dots\dots\dots\dots \quad (I1.17)$$

тако да је тотални хамилтонијан система

$$H = T + U_{fon} = \frac{M}{2}\sum_{\vec{n}}\dot{U}_{\vec{n}}^{2} + \frac{\Lambda}{2}\sum_{\vec{n}}(U_{\vec{n}+1} - U_{\vec{n}})^{2} \quad \dots \quad (I1.18.)$$

Уместо решења типа (I.1.10.) узимамо линеарну комбинацију

$$U = \sum_{\vec{k}} D_{\vec{k}}\left(b_{\vec{k}}\cdot e^{i\vec{k}\vec{n}a - i\omega_{\vec{k}}t} + b_{\vec{k}}^{+}\cdot e^{-i\vec{k}\vec{n}a + i\omega_{\vec{k}}t}\right) \quad \dots \quad (I1.19.)$$

која такође задовољава једначину:

$$M\cdot\ddot{U}_{\vec{n}} = \Lambda\left(U_{\vec{n}+1} + U_{\vec{n}-1} - 2U_{\vec{n}}\right) \quad \dots\dots \quad (I1.20)$$

Заменом (I1.19) у (I1.18), Хамилтонијан куплованих осцилатора, (I1.18) у простору решетке сводимо на Хамилтонијан суме независних осцилатора у простору инверзне решетке (импулсни простор).

$$H=\sum_{\vec{k}}(b^{+}_{\vec{k}}b_{\vec{k}}+\frac{1}{2})\hbar\omega_{\vec{k}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (I1.21)$$

Пошто има облик :

$$U_{\vec{n}}=\sum_{\vec{k}}\sqrt{\frac{\hbar}{2MN\omega_{\vec{k}}}}\left(b_{\vec{k}}e^{i\vec{k}\vec{n}a-i\omega_{\vec{k}}t}+b^{+}_{\vec{k}}e^{-i\vec{k}\vec{n}a+i\omega_{\vec{k}}t}\right) \quad (I1.22)$$

Базе оператори $b_{\vec{k}}$ и $b^{+}_{\vec{k}}$ анихилирају и креирају фононе са таласним вектором $\vec{k}$.

На овај начин сменом (I1.22.) се систем везаних осцилатора описан хамилтонијаном (I1.18) своди на суму хамилтонијана независних осцилатора (I1.21.). Закон дисперзије за фононе, тј. зависност фреквенције ω од таласног вектора $\vec{k}$, дата је формулом (I1.14.).

За мале таласне векторе имамо линеарни закон дисперзије $\omega_{\vec{k}}=C\vec{k}$, где је брзина звука $C=a\sqrt{\frac{\Lambda}{M}}$.

За случај три димензије дозвољене фреквенце су одређене изразом (I1.13.) (детерминанта система). Ова једначина је би-кубна и даје три позитивна решења за фреквенце ω. У случају сложене решетке са σ молекула-атома у елементарној ћелији, једначина типа (I1.13.) била би сложенија и давала би 3σ решења за дозвољене фреквенце фонона.

У случају просте ћелије, све три фреквенције до - бијене из (II.13) теже нули када $\vec{k} \to 0$ и такви фонони се називају **АКУСТИЧНИ** фонони.

Код сложене решетке за три фреквенције важи исто правило $\vec{k} \to 0$, $\omega_{\vec{k}} \to 0$, а за преостале 3σ-3 фре - квенције, фреквенције не постају равне нули када $\vec{k} \to 0$ и такви фонони се називају **ОПТИЧКИ** фонони.

За случај просте просторне решетке, свакој од три акустичке фреквенције одговара један поларизациони вектор $\vec{e}_j(\vec{k})$, $j = 1,2,3$ и ови вектори задовољавају услов

$$\vec{e}_j(\vec{k})\,\vec{e}_{j'}(\vec{k}) = \delta_{jj'}$$

Ова три вектора одговарају трима компонентама звука, једној лонгитудиналној и двема трансверзалним. Хамилтонијан система и оператор помака имају следећи облик:

$$\hat{H} = \sum_{\vec{k}j} (b^+_{\vec{k}j} b_{\vec{k}j} + \frac{1}{2})\hbar\omega_{\vec{k}j}$$

$j = 1,2,3$

и

$$\hat{\vec{U}}_{\vec{n}} = \sum_{\vec{k}j} \sqrt{\frac{\hbar}{2MN\omega_{\vec{k}j}}} \left(b_{\vec{k}j} e^{i\vec{k}\vec{n} - i\omega_{\vec{k}j}t} + b^+_{\vec{k}j} e^{i\vec{k}\vec{n} + i\omega_{\vec{k}j}t} \right)$$

I2. Термодинамика фононског система

Поред гаса, други објекат је чврсто тело, на које се са успехом могу применити статистички методи израчунавања термодинамичких величина. Карактеристична својства тих тела састоје се у томе што њихови атоми врше само мале осцилације око неких равнотежних положаја-„чворова" кристалне решетке. Правилан међусобни распоред чворова, који одговара топлотној равнотежи тела сматра се да је изабран, тј. издвојен из тих других могућих расподела.

Према класичној механици сви атоми мирују на апсолутној нули, а потенцијална енергија њихове интеракције мора у равнотежи бити минимална. Због тога на довољно ниским температурама атоми морају у сваком случају вршити само мале осцилације, тј. ова тела морају бити чврста. Међутим у стварности, квантни ефекти могу условити изузетак од тога правила.

Да би тело било чврсто услов је тај - да његова температура мора бити мала у односу на енергију интеракције атома. Са тим је повезана и та чињеница, да су осцилације атома чврстог тела око њиховог равнотежног положаја увек мале.

Нека је N број молекула тела, ν број атома у једном молекулу. Тада је укупан број атома $N\nu$. Од општег броја $3N\nu$ степена слободе три одговарају транслатор -

ном и три ротационом кретању тела као целине. Према томе, број осцилаторних степена слободе износи $3N\nu - 6$. Број 6 се може занемарити због тога што је величина $3N\nu$ огромна.

Могућно је систем од $3N\nu$ осцилаторних степена слободе, посматрати са механичке тачке гледишта као укупност од $3N\nu$ независних осцилатора, од којих сваки одговара појединој нормалној осцилацији.

Слободна енергија чврстог тела израчунова се по формули

$$F = N\varepsilon_0 + KT\sum_{\alpha}\ln\left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega_\alpha}{KT}}\right) \qquad (I\,2.1.)$$

Сумирање се врши по свима $3N\nu$ нормалним осциловањима, која се нумеришу индексом α. Суми осциловања додали смо још и члан $N\varepsilon_0$, који представља енергију интеракције свих атома тела у равнотежном положају (у стању „нултих" осцилација). ε_0 је енергија у односу на један молекул и није константна, него је функција густине тела. Енергија интеракције се мења услед мењања растојања међу атомима, приликом промене запремине, па је $\varepsilon_0 = \varepsilon_0\left(\frac{V}{N}\right)$.

a) Ниске температуре

Посматрајмо (I2.1.), за мале вредности KT у суми по α играју улогу само чланови са малим фреквенцијама: $\hbar\omega_\alpha \sim KT$. Такве осцилације са малим фреквенцијама, знамо, не представљају ништа друго но обичне звучне таласе. Код звучних таласа дужина је повезана са фреквенцијама преко $\lambda \sim \frac{u}{\omega}$, где је u брзина звука. У односу на констанату решетке a код звучних таласа дужина је велика ($\lambda \gg a$). Па значи да је $\omega \ll \frac{u}{a}$. Односно, да би се осцилације могле посматрати као звучни таласи; температура мора задовољавати услов

$$KT \ll \frac{hu}{a} \qquad (I2.2)$$

Узмимо да је тело изотропно (аморфно чврсто тело). У њему је могућно простирање лонгитудиналних звучних таласа (брзину којих ћемо обележити са u_l) и трансферзалних таласа са два независна правца поларизације (и са једном брзином простирања u_t). Фреквенција тих таласа повезана је са апсолутном вредношћу таласног вектора $\vec{f}$, линеарном релацијом $\omega = u_l \cdot f$ или $\omega = u_t \cdot f$.

У спектру звучних таласа број „сопствених (својствених) осцилација" са апсолутном вредношћу таласног вектора у интервалу df са датом поларизацијом је

$$V \frac{4\pi f^2 df}{(2\pi)^3} \qquad (I2.3.)$$

где је V запремина тела. Ако ставимо за једну од трију независних поларизација $f = \frac{\omega}{u_l}$ и за друге две $f = \frac{\omega}{u_t}$, тада у интервалу $d\omega$ постоји следећи број осцилација

$$V \frac{\omega^2 d\omega}{2\pi^2} \left(\frac{1}{u_l^3} + \frac{2}{u_t^3} \right) \qquad (I2.4.)$$

Сада уводимо неку средњу брзину звука $\bar{u}$ према формули

$$\frac{3}{\bar{u}^3} = \frac{2}{u_t^3} + \frac{1}{u_l^3}$$

па израз (I2.4.) прелази у :

$$V\,\frac{3\omega^2 d\omega}{2\pi^2 \bar{u}^3} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (I2.5.)$$

(I2.5.) се може применити не само на изотропна тела, него и на кристале, при чему $\bar{u}=\bar{u}\left(\frac{V}{N}\right)$ треба подразумевати средњу брзину простирања звука у кристалу.

Користећи (I.2.5) прећићемо у (I2.1.) од сумирања на интегрирање па је

$$F=N\cdot\varepsilon_0+KT\,\frac{3V}{2\pi^2\bar{u}^3}\int_0^\infty \ln\left(1-e^{-\frac{h\omega}{KT}}\right)\omega^2 d\omega \quad \ldots\ldots \quad (I2.6.)$$

израз (I2.6.) (не узимајући у обзир $N\varepsilon_0$) разликује се од формуле за слободну енергију црног тела само заменом брзине светлости C брзином звука $\bar{u}$ и фактором $\frac{3}{2}$. Фактор $\frac{3}{2}$ повезан је са чињеницом, што звучне осцилације имају три могућа правца поларизације уместо два за фотоне.

Слободна енергија чврстог тела је

$$F=N\varepsilon_0-V\,\frac{\pi^2(KT)^4}{30(h\bar{u})^3} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (I2.7.)$$

његова енергија је : $E=F-T\frac{\partial F}{\partial T}$ односно

$$E=N\varepsilon_0+V\,\frac{\pi^2(KT)^4}{10(h\bar{u})^3} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (I2.8.)$$

а специфична топлота је : $C=\frac{\partial E}{\partial T}$ па је

$$C=\frac{2\pi^2 K}{5(h\bar{u})^3}(KT)^3 V \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (I2.9.)$$

Значи специфична топлота чврстог тела на нижим температурама пропорционална је трећем степену тем -

пературе (Debye, 1912.)

b) Високе температуре

Овде је $KT \gg \frac{hu}{a}$. У том случају се може ставити

$$1 - e^{-\frac{h\omega_\alpha}{KT}} \approx \frac{h\omega_\alpha}{KT}$$

па формула (I.2.7.) добива облик

$$F = N\mathcal{E}_0 + KT \sum_\alpha \ln \frac{h\omega_\alpha}{KT} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (I.2.10.)$$

где у суми по α постоји свега $3N\nu$ чланова. Увешћемо „средњу геометријску" фреквенцију $\bar{\omega}$ према дефиницији

$$\ln \bar{\omega} = \frac{1}{3N\nu} \sum_\alpha \ln \omega_\alpha \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (I.2.11.)$$

па је слободна енергија чврстог тела

$$F = N\mathcal{E}_0 - 3NKT \ln KT + 3N\nu KT \ln \bar{\omega} \quad \ldots\ldots \quad (I.2.12.)$$

где је $\bar{\omega}$ средња фреквенција, па као и $\bar{u}$ представља неку функцију од густине $\bar{\omega} = \bar{\omega}(\frac{V}{N})$.

Енергија је:

$$E = N\mathcal{E}_0 + 3N\nu KT \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (I.2.13.)$$

За специфичну топлоту ћемо имати

$$C = NC = 3N\nu K \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (I.2.14.)$$

где је $C = 3\nu K$, специфична топлота у односу на један молекул.

На тај начин, на довољно високим температурама специфична топлота чврстог тела је константна, при чему зависи само од броја атома у телу. Специјално, атомска специфична топлота разних елемената ($\nu=1$) мора бити једнака и износи 3K. То је такозвани Dulong-Petit-ov закон. За многе елементе на обичним температурама овај закон важи са довољном тачношћу.

c) Интерполациона Debye-ova формула

Видели смо да је и за ниске и за високе температуре могућно обавити довољно потпуно израчунавање термодинамичких величина чврстог тела. Али, у области температуре између та два гранична случаја такво израчунавање је немогућно, јер сума по деловима у (I 2.1.) битно зависи од конкретне расподеле фреквенције по целом спектру осцилација датог тела.

Зато је интересантно да се добије јединствена интерполациона формула, која би давала правилне вредности термодинамичких величина за оба гранична случаја.

На ниским температурама облик термодинамичких величина чврстог тела одређује се према расподели (I 2.5.) фреквенција у спектру осцилација. На високим температурама битно је да су побуђене све $3N\nu$ осцилације. Према томе, за добијање тражене интерполационе формуле природно је поћи од модела, у којем су по целом интервалу спектра осцилација, фреквенције распоређене по закону (I 2.5.) (који уствари важи само за мале фреквенције). Спектар који почиње од $\omega=0$, ломи се код неке коначне фреквенције $\omega=\omega_m$.

Ова се фреквенција одређује условом једнакости укупног броја осцилација и праве вредности $3N\nu$.

$$\frac{3V}{2\pi^2\bar{u}^3}\int_0^{\omega m}\omega^2 d\omega = \frac{V\omega_m^3}{2\pi^2\bar{u}^3} = 3N\nu$$

одакле је

$$\omega_m = \bar{u}\left(\frac{6\pi^2 N\nu}{V}\right)^{\frac{1}{3}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (I\,2.15.)$$

Па се на тај начин, расподела фреквенција код посматраног модела даје формулом:

$$9N\nu\,\frac{\omega^2 d\omega}{\omega_m^3}\ (\omega \leq \omega m) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (I\,2.16.)$$

За број осцилација са фреквенцијама у интервалу $d\omega$.

Прелазећи од (I 1.1.) са суме на интеграл добија се

$$F = N\varepsilon_0 + KT\,\frac{9N\nu}{\omega_m^2}\int_0^{\omega m}\omega^2 \ln\left(1-e^{-\frac{h\omega}{KT}}\right)d\omega$$

Ако још уведемо такозвану Debye-ovu, или карактеристичну температуру тела Θ

$$K\Theta = h\omega m \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (I\,2.17.)$$

где је Θ, као што знамо, функција густине тела. Па је

$$F = N\varepsilon_0 + 9\nu KT\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3\int_0^{\frac{\Theta}{T}} z^2 \ln\left(1-e^{-z}\right)dz \quad \ldots \quad (I\,2.18.)$$

Интегрирањем и увођењем Debye-ove функције

$$D(X) = \frac{3}{X^3}\int_0^X \frac{z^3 dz}{e^z-1} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (I\,2.19.)$$

ова се формула може написати у облику:

$$F = N\varepsilon_0 + N\nu KT\left[3\ln\left(1-e^{-\frac{\Theta}{T}}\right) - D\left(\frac{\Theta}{T}\right)\right] \quad \ldots \quad (I\,2.20.)$$

па је енергија

$$E = N\varepsilon_0 + 3N\nu k T D\left(\frac{\theta}{T}\right) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (I2.21.)$$

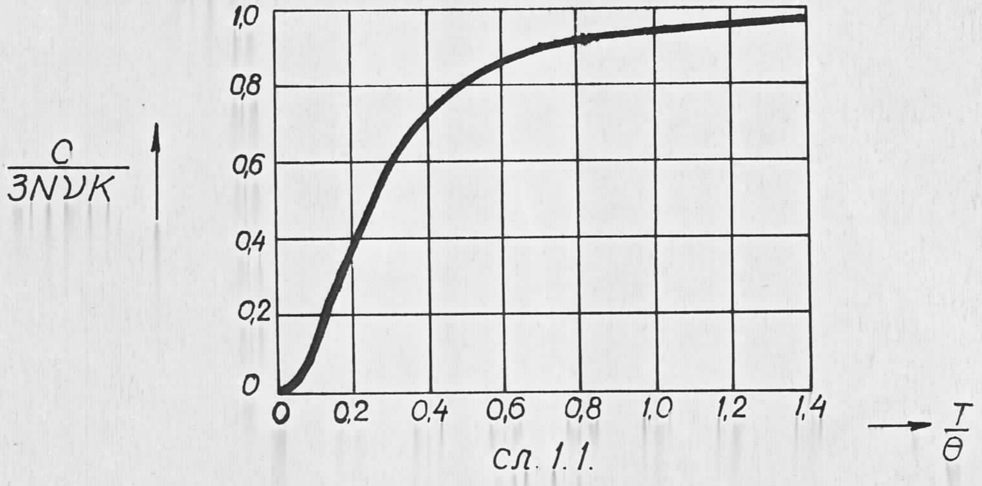
а специфична топлота

$$C = 3N\nu k\left\{D\left(\frac{\theta}{T}\right) - \frac{\theta}{T} D'\left(\frac{\theta}{T}\right)\right\} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (I2.22.)$$

Задње формуле (I2.20), (I2.21.) и (I2.22.) представљају тражене интерполационе формуле за термодинамичке величине чврстог тела.

На слици (1.1.) дат је графикон зависности

$$\frac{C}{3N\nu k} \quad \text{од} \quad \frac{T}{\theta}$$



сл. 1.1.

1) За $T \ll \theta$ (ниске температуре) аргумент Debye-ове функције $\frac{\theta}{T}$ биће велик. У првој апроксимацији може се заменити x са ∞ у горњој граници интеграла у дефиницији (I2.19.) функције $D(x)$. Па је:

$$D(x) \approx \frac{\pi^4}{5x^3} \quad (x \gg 1)$$

па заменом у (I2.22.) добијамо:

$$C = \frac{12 N\nu k \pi^4}{5}\left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (I2.23.)$$

2) За $T \gg \Theta$ (високе температуре) аргумент Debye-ove функције је мали; за $x \ll 1$ у првој апроксимацији биће $D(x) \approx 1$, па из (I 2.22.) имамо

$$C = 3N\nu K \qquad \text{(I 2.24.)}$$

што је опет у потпуној сагласности.

Стварни ток функције $D(x)$ доводи до тога да као критеријум примењивости граничних закона за специфичну топлоту служи релативна величина T и $\frac{\Theta}{4}$. Специфична топлота се може сматрати да је константна за $T \gg \frac{\Theta}{4}$ и пропорционална је са T^3 за $T \ll \frac{\Theta}{4}$.

Према Debye-овој формули специфична топлота је нека универзална функција $\frac{\Theta}{T}$. Другим речима, према тој формули морају бити једнаке специфичне топлоте различитих тела, која се налазе, као што се обично каже у „одговарајућим стањима", тј. која имају једнако $\frac{\Theta}{T}$.

Глава II

Ангуларни фонони

II 1. Дипол-диполна интеракција и минимум потенцијалне енергије код молекуларних кристала

II 2. Ангуларни фонони у једнодимензионалној решетци

II 3. Ангуларни фонони у дводимензионалној решетци

II 4. Ангуларни фонони у простој кубној структури

II 5. Унутрашња енергија и специфична топлота C на ниским температурама

II 1. Дипол-диполна интеракција и минимум потенцијалне енергије код молекуларних кристала

Размотрићемо: просту једнодимензиону структуру; просту квадратну мрежу у равни и просту кубну структуру. Главни представници молекуларних кристала су: антрацен, нафталин, бензол у чврстом стању и племенити гасови такође у чврстом стању.

Основна карактеристика ових кристала је да су им молекули јако изражени диполи, па је стога главни тип интеракције између молекула кристала такозвана дипол-диполна електрична интеракција. Предпоставља се да су у основном стању сви диполи паралелни.

Оператор дипол-диполне интеракције за молекуле на месту $\vec{n}$ и $\vec{m}$ има облик:

$$W_{\vec{n}\vec{m}} = \frac{\vec{d}_{\vec{n}}\vec{d}_{\vec{m}}}{|\vec{R}_{\vec{n}\vec{m}}|^3} - 3\frac{(\vec{d}_{\vec{n}}\vec{R}_{\vec{n}\vec{m}})(\vec{d}_{\vec{m}}\vec{R}_{\vec{n}\vec{m}})}{|\vec{R}_{\vec{n}\vec{m}}|^5} \quad \ldots\ldots (\text{II } 1.1.)$$

где је

$$\left.\begin{aligned} &\vec{R}_{\vec{n}\vec{m}} = \vec{n}-\vec{m} \ ; \ |\vec{R}_{\vec{n}\vec{m}}| = R_{\vec{n}\vec{m}} \\ &\vec{d}_{\vec{n}} = e\vec{r}_{\vec{n}} \ ; \ \vec{d}_{\vec{m}} = e\vec{r}_{\vec{m}} \ ; |\vec{d}_{\vec{n}}| = |\vec{d}_{\vec{m}}| = d \\ &e - \text{елементарно наелектрисање} = 4{,}8\cdot 10^{-8} esj \end{aligned}\right\} \quad (\text{II } 1.2.)$$

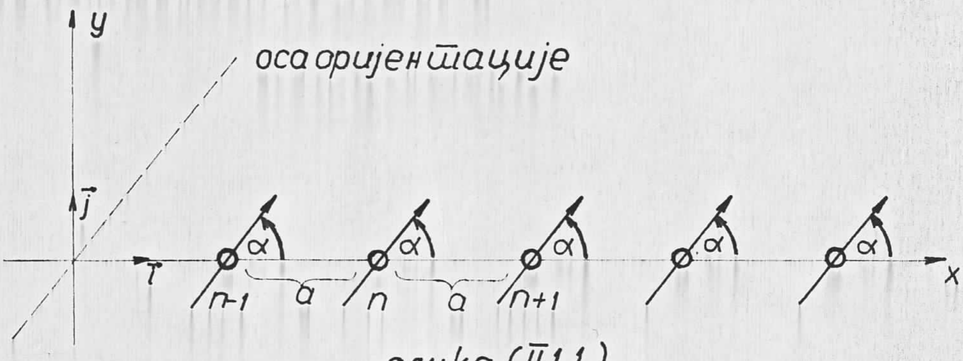
У даљем ћемо се ограничити само апроксимацијом најближих суседа, тј. потенцијалну енергију система писаћемо као

$$W = \frac{1}{2}\sum_{\vec{n}\vec{m}} W_{\vec{n}\vec{m}} \approx \frac{1}{2}\sum_{\vec{\nu}\vec{n}} W_{\vec{\nu}} \quad \ldots\ldots\ldots (\text{II } 1.3.)$$

$\vec{\nu}$ - вектор који спаја најближе суседе атому $\vec{n}$

Уз напред поменуту предпоставку да су у основном стању сви диполи паралелни треба одредити у (II 1.3.) оптимални правац осе оријентације тј. онај правац оријентације свих дипола за који потенцијална енергија система (II 1.3.) има минималну вредност.

Ограничимо се прво случајем <u>једнодимензионалне решетке</u> са константом решетке a.



слика (II 1.1.)

На основу (II 1.3.) укупна потенцијална енергија је :

$$W=\frac{1}{2}\sum_{n}\left(W_{n,n+1}+W_{n,n-1}\right) \qquad \text{(II 1.4.)}$$

Са слике се види; у координатном систему XOY, да је :

$$\left.\begin{aligned} &\vec{R}_{n,n+1}=a\vec{i} \;;\; \vec{R}_{n,n-1}=-a\vec{i} \\ &\vec{d}_{n}=\vec{d}_{n+1}=\vec{d}_{n-1}=d\left(\vec{i}\cos\alpha+\vec{j}\sin\alpha\right) \end{aligned}\right\} \qquad \text{(II 1.5.)}$$

Па можемо писати (на основу формуле (II 1.1.))

$$W_{n,n+1}=\frac{d^2}{a^3}-\frac{3(d\cdot a\cos\alpha)(d\cdot a\cdot\cos\alpha)}{a^5}=\frac{d^2}{a^3}\left(1-3\cos^2\alpha\right)$$

$$W_{n,n-1}=\frac{d^2}{a^3}-\frac{3(-d\cdot a\cdot\cos\alpha)(-d\cdot a\cdot\cos\alpha)}{a^5}=\frac{d^2}{a^3}\left(1-3\cos^2\alpha\right)$$

тј.

$$W=\frac{1}{2}\sum_{n}2\,\frac{d^2}{a^3}\left(1-3\cos^2\alpha\right)$$

и коначно

$$W = N\frac{d^2}{a^3}\left(1-3\cos^2\alpha\right) \quad \ldots\ldots \quad (\mathrm{II}\ 1.6.)$$

где је N број дипола у решетци

Одавде:

$$\frac{dW}{d\alpha} = 3N\frac{d^2}{a^3}\sin 2\alpha\ ; \quad \frac{d^2W}{d\alpha^2} = 6N\frac{d^2}{a^3}\cos 2\alpha$$

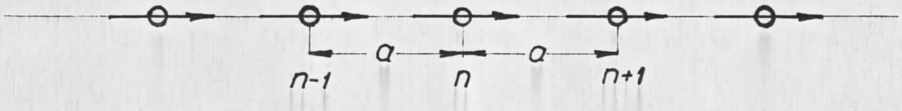
$$\sin 2\alpha = 0 \qquad 2\alpha = k\pi \qquad k = 0, \pm 1, \pm 2, \pm \ldots$$

$$\text{за } k=0 \qquad \alpha = 0 \ \text{ па је } \left[\frac{d^2W}{d\alpha^2}\right]_{\alpha=0} = 6N\frac{d^2}{a^3} > 0$$

и потенцијална енергија (II 1.6.) има минималну вредност

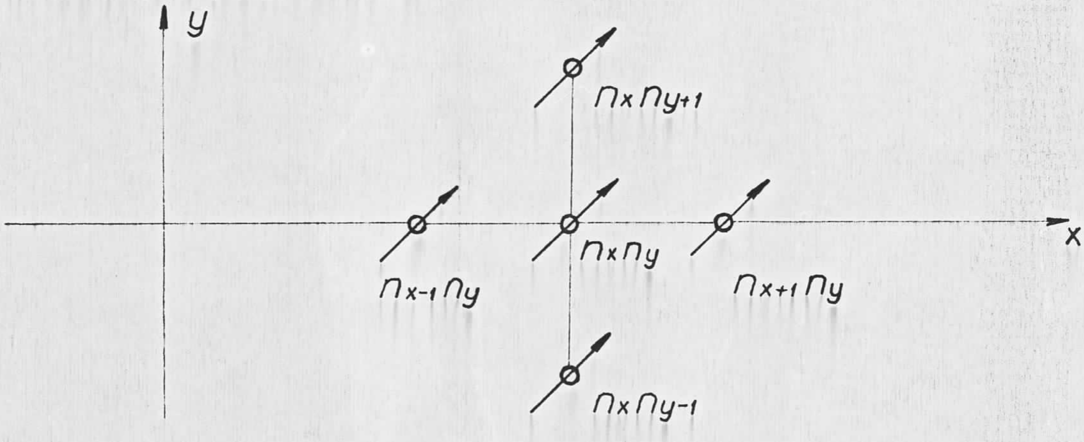
$$W_{min} = [W]_{\alpha=0} = -2N\frac{d^2}{a^3} \quad \ldots\ldots \quad (\mathrm{II}\ 1.7.)$$

Другим речима, оса оријентације у простој једнодимензионалној структури се поклапа са правцем решетке и то је најстабилније стање система, па је графички приказ следећи:



слика (II 1.2.)

У случају дводимензионалне квадратне мреже са константом решетке a:



слика (II 1.3.)

Потенцијална енергија је:

$$W = \frac{1}{2}\sum_{n_x n_y}\left(W_{n_x n_y; n_{x+1} n_y} + W_{n_x n_y; n_{x-1} n_y} + W_{n_x n_y; n_x n_{y+1}} + W_{n_x n_y; n_x n_{y+1}}\right)$$

а

$$\left.\begin{array}{ll} \vec{R}_{n_x n_y; n_{x+1} n_y} = a\vec{i} & \vec{R}_{n_x n_y; n_{x-1} n_y} = -a\vec{i} \\ \vec{R}_{n_x n_y; n_x n_{y+1}} = a\vec{j} & \vec{R}_{n_x n_y; n_x n_{y-1}} = -a\vec{j} \end{array}\right\} \quad \ldots \quad (\text{II } 1.9.)$$

За све диполе је:

$$\vec{d} = d\,(\vec{i}\cos\alpha + \vec{j}\sin\alpha) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (\text{II } 1.10.)$$

На основу свега овога је:

$$W_{n_x n_y; n_{x+1} n_y} = W_{n_x n_y; n_{x-1} n_y} = \frac{d^2}{a^3}\,(1 - 3\cos^2\alpha)$$

$$W_{n_x n_y; n_x n_{y+1}} = W_{n_x n_y; n_x n_{y-1}} = \frac{d^2}{a^3}\,(1 - 3\sin^2\alpha)$$

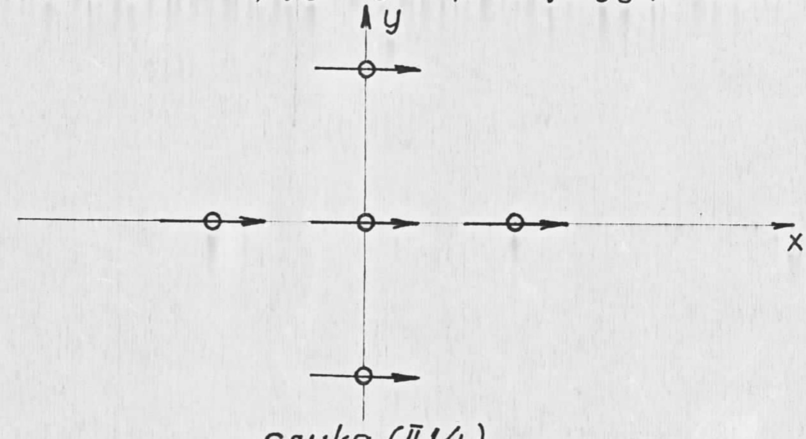
па је

$$W = \sum_{n_x n_y}\frac{d^2}{a^3}\,(2 - 3\cos^2\alpha - 3\sin^2\alpha) = -\frac{d^2}{a^3}\sum_{n_x n_y} 1 = -\frac{d^2}{a^3} N_x N_y$$

тј. коначно:

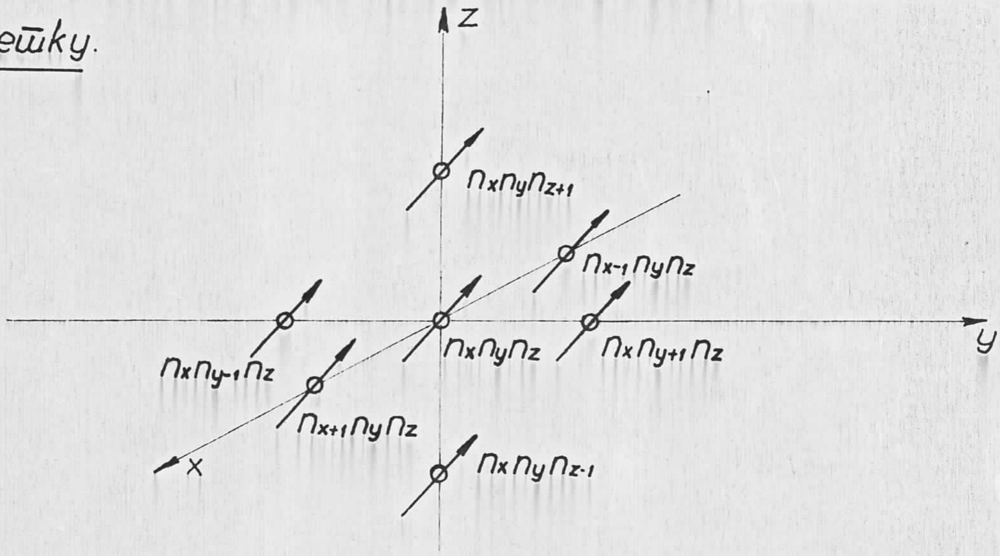
$$W = -N_x N_y \frac{d^2}{a^3} = -N\frac{d^2}{a^3} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (\text{II } 1.11.)$$

Као што видимо, вредност потенцијалне енергије не зависи од правца осе оријентације тако да можемо бирати произвољну оријентацију. Одаберимо је дуж осе x.



слика (II 1.4.)

Размотримо на крају просту кубну тродимензионалну решетку.



слика (II 1.5)

Потенцијална енергија је

$$W = \frac{1}{2} \sum_{n_x n_y n_z} \Big(W_{n_x n_y n_z ; n_{x+1} n_y n_z} + W_{n_x n_y n_z ; n_{x-1} n_y n_z} + W_{n_x n_y n_z ; n_x n_{y+1} n_z} + W_{n_x n_y n_z ; n_x n_{y-1} n_z} + W_{n_x n_y n_z ; n_x n_y n_{z+1}} + W_{n_x n_y n_z ; n_x n_y n_{z-1}} \Big) \quad \ldots \quad (\text{II } 1.12.)$$

а

$$\vec{R}_{n_x n_y n_z; n_{x+1} n_y n_z} = a\vec{i} \qquad \vec{R}_{n_x n_y n_z; n_{x-1} n_y n_z} = -a\vec{i}$$

$$\vec{R}_{n_x n_y n_z; n_x n_{y+1} n_z} = a\vec{j} \qquad \vec{R}_{n_x n_y n_z; n_x n_{y-1} n_z} = -a\vec{j}$$

$$\vec{R}_{n_x n_y n_z; n_x n_y n_{z+1}} = a\vec{k} \qquad \vec{R}_{n_x n_y n_z; n_x n_y n_{z-1}} = -a\vec{k}$$

За све $n_x n_y n_z$ је:

$$\vec{d} = d\,(\vec{i}\cos\varphi\sin\theta + \vec{j}\sin\varphi\sin\theta + \vec{k}\cos\theta) \qquad (\text{II}\,1.13.)$$

где су φ и θ поларни и азимутални угао

На основу овога је:

$$W_{n_x n_y n_z; n_{x+1} n_y n_z} = W_{n_x n_y n_z; n_{x-1} n_y n_z} = \frac{d^2}{a^3}\,(1 - 3\cos^2\varphi\sin^2\theta)$$

$$W_{n_x n_y n_z; n_x n_{y+1} n_z} = W_{n_x n_y n_z; n_x n_{y-1} n_z} = \frac{d^2}{a^3}\,(1 - 3\sin^2\varphi\sin^2\theta)$$

$$W_{n_x n_y n_z; n_x n_y n_{z+1}} = W_{n_x n_y n_z; n_x n_y n_{z-1}} = \frac{d^2}{a^3}\,(1 - 3\cos^2\theta)$$

Па је, на основу (II 1.12.)

$$W = \frac{d^2}{a^3}\sum_{n_x n_y n_z}(3 - 3\cos^2\varphi\sin^2\theta - 3\sin^2\varphi\sin^2\theta - 3\cos^2\theta) =$$

$$= \frac{d^2}{a^3}\sum_{n_x n_y n_z}[3 - 3\sin^2\theta(\cos^2\varphi + \sin^2\varphi) - 3\cos^2\theta =$$

$$= \frac{d^2}{a^3}\sum_{n_x n_y n_z}[3 - 3(\sin^2\theta + \cos^2\theta)] = 0$$

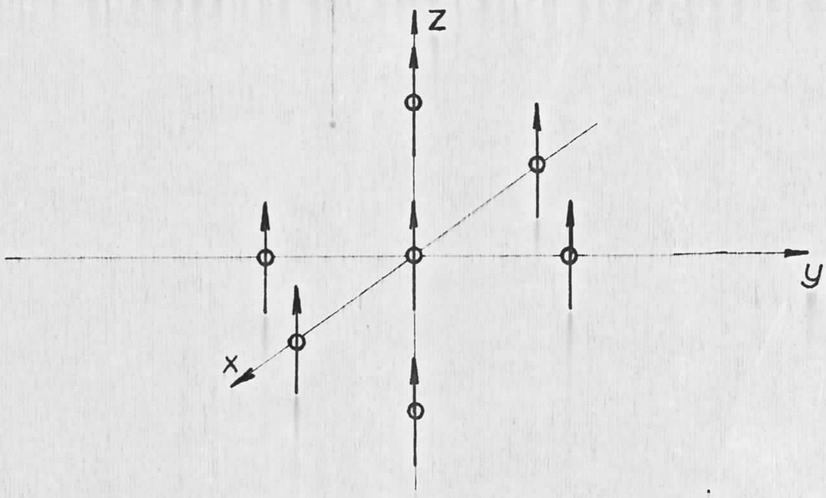
Према томе, у тродимензионалној простој кубној решетци је

$$W = 0 \qquad (\text{II}\,1.14.)$$

и то не зависи од правца оријентације дипола.

Битан закључак је да у простој кубној решетци не постоји у основном стању дипол-диполна интеракција. Она „ниче" у систему тек када се диполи „заклате" тј одступе за неки угао од своје паралелне оријентације коју дефинише основно стање.

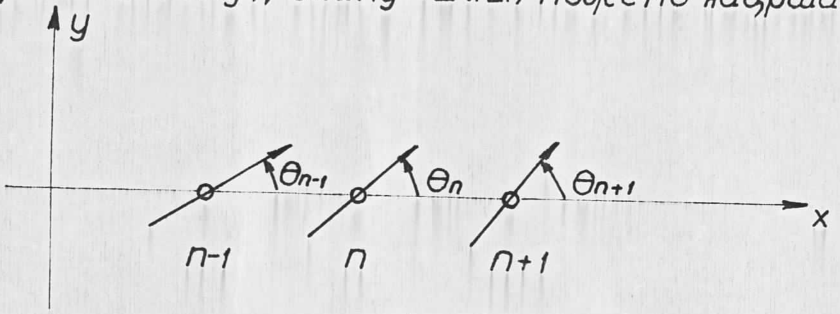
За просту кубну решетку, пошто се оса оријентације може произвољно бирати, бира оса z као оса оријентације



слика (II 1.6.)

II 2. Ангуларни фонони у једнодимензионој решетци

Под ангуларним фононима, већ смо раније навели, подразумевамо колективне осцилације кристала које настају услед отклањања правца дипола од њихове оријентације у основном стању. У побуђеном стању, (у напред наведеном смислу), слику (II 1.2.) можемо нацртати овако:



слика (II 2.1.)

Тада је

$$\left.\begin{aligned} &\vec{R}_{n,n+1} = a\vec{i}\ ;\ \vec{R}_{n,n-1} = -a\vec{i}\ ;\ d_n = d(\vec{i}\cos\theta_n + \vec{j}\sin\theta_n) \\ &\vec{d}_{n+1} = d(\vec{i}\cos\theta_{n+1} + \vec{j}\sin\theta_{n+1}) \\ &\vec{d}_{n-1} = d(\vec{i}\cos\theta_{n-1} + \vec{j}\sin\theta_{n-1}) \end{aligned}\right\} \quad (\text{II } 2.1.)$$

Формуле (II 2.1.) добијене су под претпоставком да се диполи само у равни отклањају од правца првобитне оријентације. Опширнији случај, који обухвата прецесију дипола биће разматран касније.

На основу (II 2.1.) и (II 1.1.) је:

$$W_{n,n+1} = \frac{d^2}{a^3}\cos(\theta_n - \theta_{n+1}) - 3\frac{d^2}{a^3}\cos\theta_n\cos\theta_{n+1}$$

$$W_{n;n-1} = \frac{d^2}{a^3}\cos(\theta_n - \theta_{n-1}) - 3\frac{d^2}{a^3}\cos\theta_n\cos\theta_{n-1}$$

На основу

$$\cos(x+y) = \cos x \cos y - \sin x \sin y$$

$$\cos(x-y) = \cos x \cos y + \sin x \sin y$$

следи

$$\cos x \cos y = \frac{1}{2}\left[\cos(x+y) + \cos(x-y)\right]$$

па је:

$$W_{n,n+1} = -\frac{d^2}{2a^3}\left[3\cos(\theta_n + \theta_{n+1}) + \cos(\theta_n - \theta_{n+1})\right]$$

$$W_{n,n-1} = -\frac{d^2}{2a^3}\left[3\cos(\theta_n + \theta_{n-1}) + \cos(\theta_n - \theta_{n-1})\right]$$

Укупна потенцијална енергија система, на основу (II 1.4.) је:

$$W = -\frac{d^2}{4a^3}\sum_n \Big\{3\cos(\theta_n+\theta_{n+1}) + 3\cos(\theta_n+\theta_{n-1}) +$$

$$+ \cos(\theta_n - \theta_{n+1}) + \cos(\theta_n - \theta_{n-1})\Big\} \quad \ldots\ldots\ldots \text{(II 2.2.)}$$

Као што видимо, потенцијална енергија не зависи само од разлике углова. То је последица анизотропије система са дипол-диполним интеракцијама.

Ако су померају мали, онда на основу

$$\cos x \cong 1 - \frac{1}{2}x^2$$

$$x \approx 0$$

имамо:

$$W = -\frac{d^2}{4a^3}\sum_n \Big\{3 - \frac{3}{2}(\theta_n+\theta_{n+1})^2 + 3 - \frac{3}{2}(\theta_n+\theta_{n-1})^2 +$$

$$+ 1 - \frac{1}{2}(\theta_n-\theta_{n+1})^2 + 1 - \frac{1}{2}(\theta_n-\theta_{n-1})^2\Big\}$$

$$= -\frac{d^2}{4a^3}\sum_n 8 + \frac{d^2}{8a^3}\sum_n \Big\{3\theta_n^2 + 3\theta_{n+1}^2 + 6\theta_n\theta_{n+1} + 3\theta_n^2 +$$

$$+ 3\theta_{n-1}^2 + 6\theta_n\theta_{n-1} + \theta_n^2 + \theta_{n+1}^2 - 2\theta_n\theta_{n+1} + \theta_n^2 + \theta_{n-1}^2 - 2\theta_n\theta_{n-1}\Big\}$$

и коначно добијамо

$$\left[W\right]_{\theta_n,\theta_{n+1}\theta_{n-1}\approx 0} = -2N\frac{d^2}{a^3} + \frac{d^2}{2a^3}\sum_n\Big\{2\theta_n^2 + \theta_{n+1}^2 + \theta_{n-1}^2 +$$

$$+\theta_n(\theta_{n+1}+\theta_{n-1})\Big\} \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ (\text{II } 2.3.)$$

Први члан представља нађену потенцијалну енергију оријентације (I 1.7.), а други члан представља додатак потенцијалној енергији услед осциловања дипола у равни. У даљем раду ћемо разматрати само други члан.

$$V=\frac{d^2}{2a^3}\sum_n\Big\{2\theta_n^2+\theta_{n+1}^2+\theta_{n-1}^2+\theta_n(\theta_{n+1}+\theta_{n-1})\Big\}$$

Пошто је $n \sim 10^8$, практично бесконачно, у другом и трећем члану прећи ћемо респективно са $n+1 \to m$ и $n-1 \to m$. Уосталим $n \to m$ и добијамо:

$$V=\frac{d^2}{2a^3}\sum_m\Big[4\theta_m^2+\theta_m(\theta_{m+1}+\theta_{m-1})\Big] \quad . \ . \ . \ . \ . \ (\text{II } 2.4.)$$

Моменат силе који делује на n-ти дипол дефинише се као

$$M_n=-\frac{\partial V}{\partial \theta_n} \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ (\text{II } 2.5.)$$

па имамо:

$$M_n=-\frac{\partial V}{\partial \theta_n}=-\frac{d^2}{2a^3}\sum_m\Big\{8\theta_m\delta_{m,n}+(\theta_{m+1}-\theta_{m-1})\delta_{m,n}+$$

$$+\theta_m\delta_{m,n-1}+\theta_m\delta_{m,n+1}\Big\}=$$

$$=-\frac{d^2}{2a^3}\left(8\theta_n+\theta_{n+1}+\theta_{n-1}+\theta_{n-1}+\theta_{n+1}\right)$$

тј.

$$M_n = -\frac{d^2}{a^3}\left(4\theta_n + \theta_{n+1} + \theta_{n-1}\right) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (II\,2.6.)$$

Кинетичка енергија система је

$$T = \frac{1}{2}\sum_n J\dot{\theta}_n^2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (II\,2.7.)$$

где је J момент инерције система.

Хамилтонијан система је

$$H = T + V = \frac{1}{2}\sum_n J\dot{\theta}_n^2 + \frac{d^2}{2a^3}\sum_n\left[4\theta_n^2 + \theta_n(\theta_{n+1} + \theta_{n-1})\right] \quad (II\,2.8.)$$

На основу другог Њутновог закона је

$$J\ddot{\theta}_n = M_n$$

па имамо

$$J\ddot{\theta}_n = -\frac{d^2}{a^3}\left(4\theta_n + \theta_{n+1} + \theta_{n-1}\right) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (II\,2.9.)$$

Потражимо периодично решење система једначина (II 2.9.) у облику

$$\theta_n = \theta_k \cdot e^{ikna - i\omega_k t} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (II\,2.10.)$$

Тада је

$$\ddot{\theta}_n = -\omega_k^2\theta_n \ ; \ \theta_{n+1} = e^{ika}\theta_n \ ; \ \theta_{n-1} = e^{-ika}\theta_n$$

и имамо

$$-J\omega_k^2 = -\frac{d^2}{a^3}\left(4 + e^{ika} + e^{-ika}\right)$$

тј.

$$\omega_k^2 = \frac{2d^2}{Ja^3}\left(2 + \cos ka\right) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (II\,2.11.)$$

Закон дисперзије за оптичке фононе је:

$$\omega_{(ka)} = \frac{d}{a}\sqrt{\frac{2}{Ja}}\sqrt{2 + \cos ka}$$

или

$$\omega(ka) = \Omega\sqrt{2+\cos ka} \quad ; \quad \Omega = \frac{d}{a}\sqrt{\frac{2}{Ja}} \quad \ldots\ldots (II\,2.12.)$$

Испитивање ове функције показује да је :

$$\omega(0) = \Omega\sqrt{3}$$

$$\omega(\pm\pi) = \Omega$$

$$\omega(\pm\tfrac{\pi}{2}) = \Omega\sqrt{2}$$

$$\frac{d\omega(ka)}{d(ka)} = -\frac{\Omega \sin ka}{2\sqrt{2+\cos ka}}$$

Из услова за екстремум $\sin ka = 0$, види се да за $ka = 0$ и $ka = \pm\pi$ функција има екстремне вредности. Користећи други извод

$$\frac{d^2\omega(ka)}{d(ka)^2} = -\frac{\Omega}{4}\,\frac{\sin^2 ka + 2\cos^2 ka + 4\cos ka}{(2+\cos ka)^{\frac{3}{2}}}$$

добијамо да за :

$$ka = 0$$

$$\frac{d^2\omega(ka)}{d(ka)^2} = -\frac{3\Omega}{2\cdot\sqrt{27}} < 0$$

па је

$$\omega(0) = \max\omega(ka)$$

а за

$$ka = \pm\pi$$

$$\frac{d^2\omega(ka)}{d(ka)^2} = \frac{3\Omega}{2} > 0$$

па је

$$\omega(\pm\pi) = \min\omega(ka)$$

Сада можемо наћи и превојне тачке, из услова да је

$$\frac{d^2\omega(ka)}{d(ka)^2} = 0$$

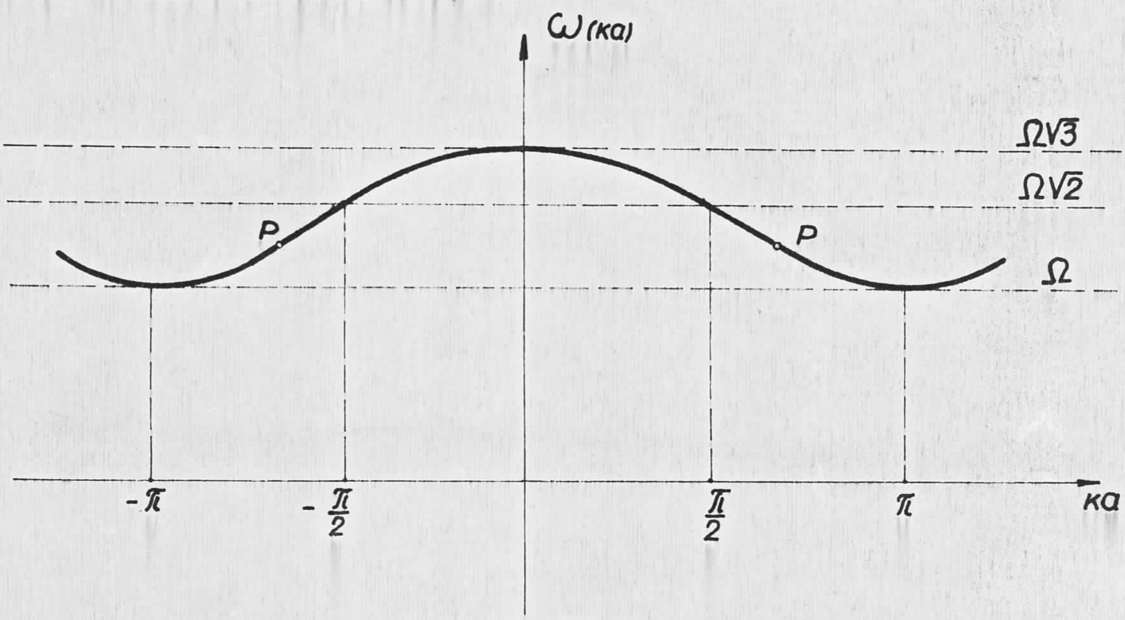
следи

$$\sin^2 ka + 2\cos^2 ka + 4\cos ka = 0$$

односно

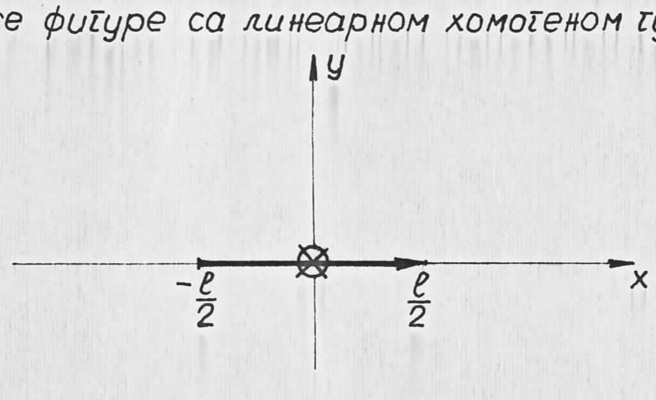
$$ka = \pm \arccos(-2+\sqrt{3})$$

и угао је у другом квадранту. Функција $\omega(ka)$ има превој у $P[\pm\arccos(-2+\sqrt{3}),\ \Omega\sqrt[4]{3}]$



слика (II 2.2.)

Ако дипол представимо као линеарну фигуру дужине $\ell = \frac{d}{e}$ онда је момент инерције у односу на осу која пролази кроз центар масе фигуре са линеарном хомогеном густином ρ.



слика (II 2.3.)

$$J \equiv J_c = \rho \int_{-\frac{\ell}{2}}^{\frac{\ell}{2}} x^2 dx = \frac{\rho}{3}\left[\frac{\ell^3}{8} - \frac{(-\ell)^3}{8}\right] = \frac{1}{12}\rho\ell^3$$

Даље можемо писати

$$J=\frac{1}{12}\rho\ell\ell^2=\frac{1}{12}M\frac{d^2}{e^2}$$; M - маса молекула

Значи, уз ову претпоставку

$$J=\frac{1}{12}\,\frac{Md^2}{e^2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (\text{II}\,2.13.)$$

па је:

$$\Omega=2\frac{e}{a}\sqrt{\frac{6}{Ma}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (\text{II}\,2.14.)$$

и

$$\left[\omega_{(ka)}\right]_{max}=\Omega\sqrt{3}=6\frac{e}{a}\sqrt{\frac{2}{Ma}}$$

За $a=5\cdot 10^{-8}\,cm$; $M\approx 10^{-22}\,gr$

$$\left[\omega_{(ka)}\right]_{max}\sim 3\cdot 10^{13}\,sec^{-1}$$

и

$$\left[\varepsilon_{(ka)}\right]_{max}=\hbar\left[\omega_{(ka)}\right]_{max}=3\cdot 10^{-14}\,erg\sim 200\,K_Б \ldots (\text{II}\,2.15.)$$

На крају, покушајмо да дијагонализујемо хамилтонијан (II 2.8.). Систем једначина (II 2.9.) задовољава линеарна комбинација решења типа (II 2.10.) тј.

$$\hat{\theta}_n=\sum_k \theta_k\left(b_k\cdot e^{ikna-i\omega_k t}+b_k^+ e^{-ikna+i\omega_k t}\right) \ldots (\text{II}\,2.16.)$$

где су θ_k парне функције таласног вектора k, а b_k и b_k^+ су Бозе оператори.

Израчунајмо прво кинетичку енергију

$$\hat{T}=\frac{1}{2}\sum_{n}J\dot{\hat{\theta}}_n^2=-\frac{1}{2}\sum_{kgn}\theta_k\theta_g\omega_k\omega_g\Big\{\big(b_k e^{ikna-i\omega_k t}+b_k^{+}e^{-ikna+i\omega_k t}\big)\cdot$$

$$\cdot\big(b_g\cdot e^{igna-i\omega_g t}-b_g^{+}e^{-ikna+i\omega_g t}\big)\Big\}=\sum_{kg}\frac{J\theta_k\theta_g\omega_k\omega_g}{2}\cdot$$

$$\cdot\Big\{b_k b_g^{+}e^{-it(\omega_k-\omega_g)}\sum_{n}e^{ina(k-g)}+b_k^{+}b_g e^{it(\omega_k-\omega_g)}\sum_{n}e^{-ina(k-g)}-$$

$$-b_k b_g e^{-it(\omega_k+\omega_g)}\sum_{n}e^{ina(k+g)}-b_k^{+}b_g^{+}e^{it(\omega_k+\omega_g)}\sum_{n}e^{-ina(k+g)}\Big\}$$

Пошто је

$$\sum_{n}e^{\pm ina(k\pm g)}=N\delta_{k\pm g}$$

имамо

$$T=\sum_{k}\frac{J\theta_k^2\omega_k^2N}{2}\big(b_k b_k^{+}+b_k^{+}b_k-b_k b_{-k}e^{-2it\omega_k}-b_{-k}^{+}b_k^{+}e^{2it\omega_k}\big)\quad(\text{II}\,2.17)$$

Сада ћемо израчунати потенцијалну енергију

$$\hat{V}=\frac{d^2}{2a^3}\sum_{n}\big[4\hat{\theta}_n^2+\theta_n(\hat{\theta}_{n+1}+\hat{\theta}_{n-1})\big]=$$

$$=\frac{d^2}{2a^3}\sum_{n}\hat{\theta}_n\big[4\hat{\theta}_n+\hat{\theta}_{n+1}+\hat{\theta}_{n-1}\big]$$

на основу (II 2.9.) је

$$4\hat{\theta}_n+\hat{\theta}_{n+1}+\hat{\theta}_{n-1}=\frac{Ja^3}{d^2}\ddot{\hat{\theta}}_n$$

па можемо писати

$$\hat{V}=-\frac{J}{2}\sum_{n}\hat{\theta}_n\ddot{\hat{\theta}}_n$$

Пошто је на основу (II 2.16.)

$$\ddot{\hat{\theta}}_n=-\sum_{k}\theta_k\omega_k^2\big(b_k e^{ikna-i\omega_k t}+b_k^{+}e^{-ikna+i\omega_k t}\big)$$

следи

$$\hat{V}=\sum_{kg}\frac{J\theta_k\theta_g\omega_k^2}{2}\Big\{b_k b_g^+ e^{-it(\omega_k-\omega_g)}\sum_n e^{ina(k-\varepsilon)}+b_k^+ b_g^+ e^{it(\omega_k-\omega_g)}\sum_n e^{-ina(k-g)}+$$

$$+b_k b_g e^{-it(\omega_k+\omega_g)}\sum_n e^{ina(k+g)}+b_k^+ b_g^+ e^{it(\omega_k+\omega_g)}\sum_n e^{-ina(k+g)}\Big\}$$

Коначно

$$\hat{V}=\sum_k\frac{J\theta_k^2\omega_k^2 N}{2}\left(b_k b_k^+ + b_k^+ b_k + b_k b_{-k} e^{-2it\omega_k} + b_{-k}^+ b_k^+ e^{2it\omega_k}\right). \quad (II\,2.18.)$$

Тада је

$$\hat{H}=\hat{T}+\hat{V}=\sum_k NJ\omega_k^2\theta_k^2\left(b_k b_k^+ + b_k^+ b_k\right) \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ (II\,2.19.)$$

Одавде следи да b и b^+ морају бити Бозе оператори, а не Фе - рми оператори јер у овом другом случају би $\hat{H}\to H=const$, што не одговара реалним експерименталним подацима.

Пошто је

$$b_k b_k^+ = b_k^+ b_k + 1$$

то је

$$\hat{H}=\sum_k 2NJ\omega_k^2\theta_k^2\left(b_k^+ b_k+\frac{1}{2}\right)=\sum_k\frac{2NJ\omega_k}{\hbar}\theta_k^2\left(b_k^+ b_k+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_k$$

Одредимо θ_k, тако да буде

$$\theta_k^2=\frac{\hbar}{2NJ\omega_k} \quad ; \quad \theta_k=\sqrt{\frac{\hbar}{2NJ\omega_k}}$$

па су коначни резултати:

$$\hat{H}=\sum_k\left(b_k^+ b_k+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_k \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ (II\,2.20.)$$

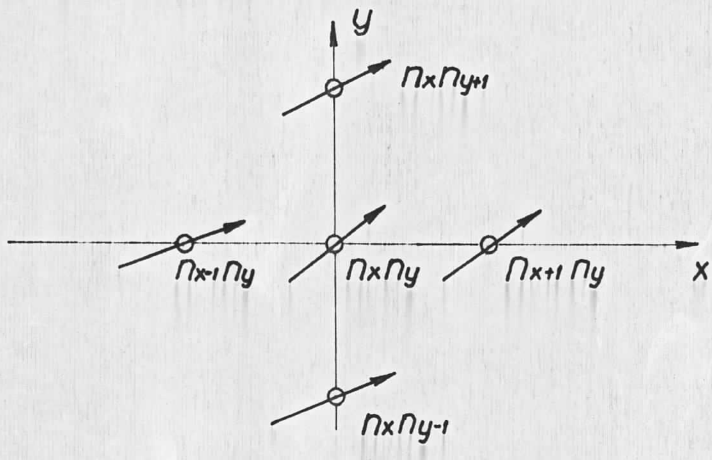
$$\hat{\theta}_k=\sum_k\sqrt{\frac{\hbar}{2NJ\omega_k}}\left(b_k e^{ikna-i\omega_k t}+b_k^+ e^{-ikna+i\omega_k t}\right) \quad . \ . \ . \ . \ (II\,2.21.)$$

$$\omega_k=\frac{d}{a}\sqrt{\frac{2}{Ja}}\sqrt{2+\cos ka} \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ (II\,2.22.)$$

$$\omega_\kappa = \Omega\,(2+\cos\kappa a)^{\frac{1}{2}} \;\; ; \;\; \Omega = 2\,\frac{e}{a}\sqrt{\frac{6}{Ma}} \quad \ldots\ldots \quad (\text{II}\,2.22.)$$

II3. Ангуларни фонони у дводимензионалној решетци

Ротације дипола у простој квадратној мрежи у равни доводе до следеће слике :



слика (II3.1.)

Углове ћемо сматрати за векторе пошто је θ угао у xoy равни. $\vec{\theta}_{n_x n_y}$ је $\perp$ на равни XOY па га можемо сматрати за скалар, па под $\theta_{n_x n_y}$ треба подразумевати $|\vec{\theta}_{n_x n_y}|$. Увешћемо ознаке :

$$n_x n_y \equiv 00$$

$$n_{x+1} n_y = 10 \qquad n_x n_{y+1} = 01$$

$$n_{x-1} n_y = -10 \qquad n_x n_{y-1} = 0-1$$

па можемо писати

$$\vec{R}_{00;10} = a\vec{i} \ ; \ \vec{R}_{00;-10} = -a\vec{i} \ ; \ \vec{R}_{00;01} = a\vec{j} \ ; \ \vec{R}_{00;0-1} = -a\vec{j}$$

$$\vec{d}_{00} = d(\vec{i}\cos\theta_{00} + \vec{j}\sin\theta_{00})$$

$$\vec{d}_{10} = d(\vec{i}\cos\theta_{10} + \vec{j}\sin\theta_{10})$$

$$\vec{d}_{01} = d(\vec{i}\cos\theta_{01} + \vec{j}\sin\theta_{01})$$

$$\vec{d}_{-10} = d(\vec{i}\cos\theta_{-10} + \vec{j}\sin\theta_{-10})$$

$$\vec{d}_{0-1} = d(\vec{i}\cos\theta_{0-1} + \vec{j}\cdot\sin\theta_{0-1})$$

Интеракције су следеће:

$$W_{00;10} = \frac{d^2}{a^3}\left[\cos(\theta_{00}-\theta_{10}) - 3\cos\theta_{00}\cos\theta_{10}\right]$$

$$W_{00;-10} = \frac{d^2}{a^3}\left[\cos(\theta_{00}-\theta_{-10}) - 3\cos\theta_{00}\cos\theta_{-10}\right]$$

$$W_{00;01} = \frac{d^2}{a^3}\left[\cos(\theta_{00}-\theta_{01}) - 3\sin\theta_{00}\sin\theta_{01}\right]$$

$$W_{00;0-1} = \frac{d^2}{a^3}\left[\cos(\theta_{00}-\theta_{0-1}) - 3\sin\theta_{00}\cdot\sin\theta_{0-1}\right]$$

На основу

$$\cos(x+y) = \cos x\cos y - \sin x\sin y$$

$$\cos(x-y) = \cos x\cos y + \sin x\sin y$$

следи

$$\sin x\sin y = \frac{1}{2}\left[\cos(x-y) - \cos(x+y)\right]$$

$$\cos x\cos y = \frac{1}{2}\left[\cos(x+y) + \cos(x-y)\right]$$

па је:

$$W_{00;10} = -\frac{d^2}{2a^3}\left[3\cos(\theta_{00}+\theta_{10}) + \cos(\theta_{00}-\theta_{10})\right]$$

$$W_{00;-10} = -\frac{d^2}{2a^3}\left[3\cos(\theta_{00}+\theta_{-10}) + \cos(\theta_{00}-\theta_{-10})\right]$$

$$W_{00;01} = \frac{d^2}{2a^3}\left[3\cos(\theta_{00}+\theta_{01}) - \cos(\theta_{00}-\theta_{01})\right]$$

$$W_{00;0-1} = \frac{d^2}{2a^3}\left[3\cos(\theta_{00}+\theta_{0-1}) - \cos(\theta_{00}-\theta_{0-1})\right]$$

Коначно, можемо писати потенцијалну енергију као:

$$W = \frac{1}{2}\sum_{n_x n_y}\left(W_{n_x n_y;n_x+1 n_y} + W_{n_x n_y;n_x-1 n_y} + W_{n_x n_y;n_x n_y+1} + W_{n_x n_y;n_x n_y-1}\right)$$

$$W=-\frac{d^2}{4a^3}\sum_{n_x n_y}\{3\cos(\theta_{n_x n_y}+\theta_{n_{x+1} n_y})+\cos(\theta_{n_x n_y}-\theta_{n_{x+1} n_y})+$$

$$+3\cos(\theta_{n_x n_y}+\theta_{n_{x-1} n_y})+\cos(\theta_{n_x n_y}-\theta_{n_{x-1} n_y})+$$

$$-3\cos(\theta_{n_x n_y}+\theta_{n_x n_{y+1}})+\cos(\theta_{n_x n_y}-\theta_{n_x n_{y+1}})-$$

$$-3\cos(\theta_{n_x n_y}+\theta_{n_x n_{y-1}})+\cos(\theta_{n_x n_y}-\theta_{n_x n_{y-1}})\}$$

Развићемо косинусне функције у ред, и добијамо:

$$W=W_0+V \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (\text{II } 3.1.)$$

где је

$$W_0=-\frac{Nd^2}{a^3} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (\text{II } 3.2.)$$

а

$$V=\frac{d^2}{4a^3}\sum_{n_x n_y}(2\theta^2_{n_x n_y}+2\theta^2_{n_{x+1} n_y}+2\theta^2_{n_{x-1} n_y}-\theta^2_{n_x n_{y-1}}+2\theta_{n_x n_y}\theta_{n_{x+1} n_y}+$$

$$-\theta^2_{n_x n_{y-1}}+2\theta_{n_x n_y}\theta_{n_{x-1} n_y}-4\theta_{n_x n_y}\theta_{n_x n_{y+1}}-4\theta_{n_x n_y}\theta_{n_x n_{y-1}})$$

Пошто је $n \sim 10^8$ практично бесконачно у првих пет чланова прећи ћемо респективно са $n_{x+1}\to m_x$, $n_{y+1}\to m_y$, $n_{x-1}\to m_x$ $n_{y-1}\to m_y$. У осталим $n_x\to m_x$, $n_y\to m_y$. Коначно добијамо:

$$V=\frac{d^2}{2a^3}\sum_{m_x m_y}[2\theta^2_{m_x m_y}+\theta_{m_x m_y}(\theta_{m_{x+1} m_y}+\theta_{m_{x-1} m_y}-$$

$$-2\theta_{m_x m_{y+1}}-2\theta_{m_x m_{y-1}})] \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (\text{II } 3.3.)$$

Момент који делује на молекул на месту $n_x n_y$ је:

$$M_{n_x n_y}=-\frac{\partial V}{\partial\theta_{n_x n_y}}=-\frac{d^2}{2a^3}\sum_{n_x n_u}\{4\theta_{m_x m_y}\delta_{m_x n_x}\delta_{m_y n_y}+$$

$$+(\theta_{m_{x+1} m_y}+\theta_{m_{x-1} m_y}-2\theta_{m_x m_{y+1}}-2\theta_{m_x m_{y-1}})\delta_{m_x n_x}\delta_{m_y n_y}+$$

$$+\theta_{m_x m_y}(\delta_{m_x, n_{x-1}}\delta_{m_y n_y}+\delta_{m_x, n_{x+1}}\delta_{m_y n_y}-2\delta_{m_x n_x}\delta_{m_y, n_{y-1}}+$$

$$-2\delta_{m_x n_x}\delta_{m_y n_{y+1}})\}$$

$$M_{n_x n_y} = -\frac{d^2}{2a^3}\left(4\Theta_{n_x n_y} + \Theta_{n_{x+1} n_y} + \Theta_{n_{x-1} n_y} - 2\Theta_{n_x n_{y+1}} - 2\Theta_{n_x n_{y-1}} + \right.$$

$$\left. + \Theta_{n_{x-1} n_y} + \Theta_{n_{x+1} n_y} - 2\Theta_{n_x n_{y-1}} - 2\Theta_{n_x n_{y+1}}\right)$$

$$M_{n_x n_y} = -\frac{d}{a^3}\left(2\Theta_{n_x n_y} + \Theta_{n_{x+1} n_y} + \Theta_{n_{x-1} n_y} - 2\Theta_{n_x n_{y+1}} - 2\Theta_{n_x n_{y-1}}\right) \quad . (II\,3.4.)$$

Даље је:

$$J\ddot{\Theta}_{n_x n_y} = M_{n_x n_y}$$

$$J\ddot{\Theta}_{n_x n_y} = -\frac{d^2}{a^3}\left(2\Theta_{n_x n_y} + \Theta_{n_{x+1} n_y} + \Theta_{n_{x-1} n_y} - 2\Theta_{n_x n_{y+1}} - 2\Theta_{n_x n_{y-1}}\right) \quad . (II\,3.5.)$$

Претпоставимо периодично решење

$$\Theta_{n_x n_y} = \Theta_{K_x K_y}\, e^{ia(n_x K_x - n_y K_y) - i\omega(K_x K_y)t} \quad \dots\dots\dots (II\,3.6.)$$

где је

$$\left.\begin{aligned} \ddot{\Theta}_{n_x n_y} &= -\omega^2_{(K_x K_y)}\,\Theta_{n_x n_y} \\ \Theta_{n_{x+1} n_y} &= e^{iaK_x}\,\Theta_{n_x n_y} \\ \Theta_{n_{x-1} n_y} &= e^{-iaK_x}\,\Theta_{n_x n_y} \\ \Theta_{n_x n_{y+1}} &= e^{iaK_y}\,\Theta_{n_x n_y} \\ \Theta_{n_x n_{y-1}} &= e^{-iaK_y}\,\Theta_{n_x n_y} \end{aligned}\right\} \quad \dots\dots\dots\dots\dots (II\,3.7.)$$

После замењивања у (II 3.5.) добијамо следеће:

$$-J\omega^2_{(K_x K_y)} = -\frac{d^2}{a^3}\left[2 + 2\cos K_x a - 4\cos K_y a\right]$$

тј.

$$\left.\begin{aligned} \omega_{(K_x K_y)} &= \Omega\sqrt{1 + \cos K_x a - 2\cos K_y a} \\ \Omega &= \sqrt{\frac{2d^2}{Ja^3}} = \frac{d}{a}\sqrt{\frac{2}{Ja}} \end{aligned}\right\} \quad \dots\dots (II\,3.8.)$$

Испитајмо $\omega(k_x k_y)$ за мале таласне векторе

$$\omega(k_x k_y)_{k_x,k_y\approx 0} = \Omega\sqrt{1+1-\tfrac{1}{2}k_x^2a^2-2+k_y^2a^2}$$

користећи формулу $\vec{k}=k(\vec{i}\cos\varphi+\vec{j}\sin\varphi)$ добијамо:

$$\omega(k)=\Omega\sqrt{-\frac{1}{2}k^2a^2\cos^2\varphi+k^2a^2\sin^2\varphi}$$

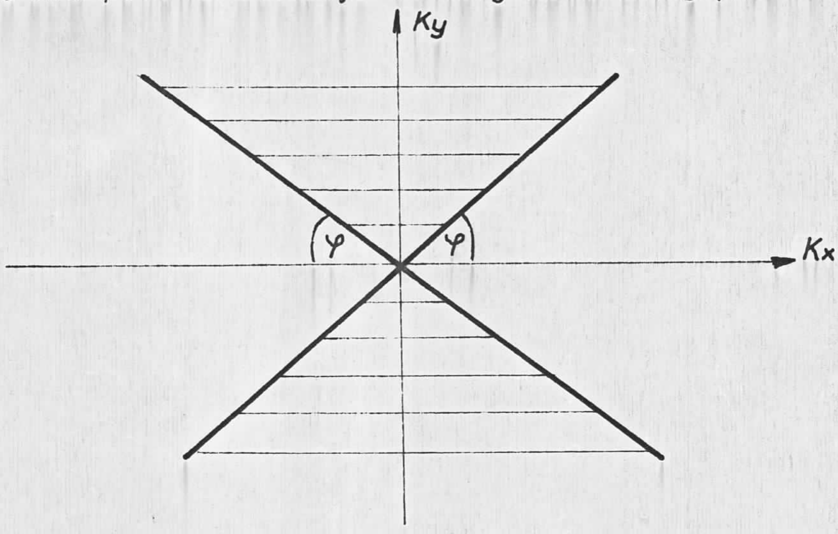
односно, после извесног свођења добијамо:

$$\omega(k)=\frac{\Omega ka}{\sqrt{2}}\sqrt{3\sin^2\varphi-1}\quad \dots\dots\dots\dots \quad (\text{II } 3.9.)$$

Значи, $\omega(k)$ је дефинисано за оне правце у равни XOY за које је

$$\sin^2\varphi \geqslant \frac{1}{3}\ ,\quad \sin\varphi \geqslant \pm\frac{1}{\sqrt{3}}$$

Следи, да ови фонони постоје само у зони k_x, k_y равни



слика (II 3.2)

Односно, за мале таласне векторе може се писати:

$$\omega(k)=ck\quad \dots\dots\dots\dots \quad (\text{II } 3.10.)$$

где је

$$c=c(\varphi)=a\sqrt{\frac{1}{Ja}(3\sin^2\varphi-1)}\quad \dots\dots\dots\dots \quad (\text{II } 3.11.)$$

„брзина звука". Брзина „ротационог звука" у функцији правца простирања таласа и креће се од 0 до $[C(\varphi)]_{max} = d\sqrt{\frac{2}{Ja}}$

$$C(\varphi) \in \left(0, d\sqrt{\frac{2}{Ja}}\right)$$

Ако заменимо J његовом вредношћу из (II 2.13.) имамо :

$$C(\varphi) = 2e\sqrt{\frac{3}{aM}\,(3\sin^2\varphi - 1)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (\text{II } 3.12.)$$

Тада је за :

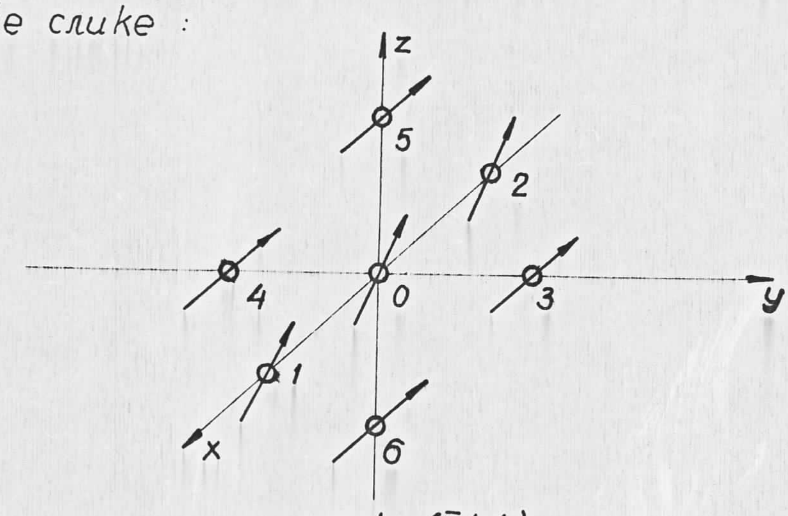
$$a = 5\cdot 10^{-8}\,cm \quad \text{и} \quad M \approx 10^{-22}\,gr$$

$$C_{max} = 2e\sqrt{\frac{6}{Ma}} = 10{,}56\cdot 10^{5}\,cm\,sec^{-1} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (\text{II } 3.13.)$$

Овом брзином талас се простире дуж K_y осе., јер тада $C(\varphi)$ има maximalnu вредност.

II 4. Антуларни фонони у простој кубној структури

Ротације дипола у простој кубној структури доводи до следеће слике :



слика (II 4.1.)

где је

$$\vec{R}_1 = a\vec{i}\ ;\ \vec{R}_2 = -a\vec{i}\ ;\ \vec{R}_3 = a\vec{j}\ ;\ \vec{R}_4 = -a\vec{j}\ ;\ \vec{R}_5 = a\vec{k}\ ;\ \vec{R}_6 = -a\vec{k}$$

Помераји се врше у YOZ равни па имамо :

$$d_0 = d(\vec{j}\sin\Theta_0 + \vec{k}\cos\Theta_0)$$

$$d_1 = d(\vec{j}\sin\Theta_1 + \vec{k}\cos\Theta_1)$$

$$d_2 = d(\vec{j}\sin\Theta_2 + \vec{k}\cos\Theta_2)$$

$$d_3 = d(\vec{j}\sin\Theta_3 + \vec{k}\cos\Theta_3)$$

$$d_4 = d(\vec{j}\sin\Theta_4 + \vec{k}\cos\Theta_4)$$

$$d_5 = d(\vec{j}\sin\Theta_5 + \vec{k}\cos\Theta_5)$$

$$d_6 = d(\vec{j}\sin\Theta_6 + \vec{k}\cos\Theta_6)$$

Интеракције су :

$$W_{01} = \frac{d^2}{a^3}\cos(\Theta_0 - \Theta_1)$$

$$W_{02} = \frac{d^2}{a^3}\cos(\Theta_0 - \Theta_2)$$

$$W_{03} = \frac{d^2}{a^3}\left[\cos(\Theta_0-\Theta_3) - 3\sin\Theta_0\sin\Theta_3)\right]$$

$$W_{04} = \frac{d^2}{a^3}\left[\cos(\Theta_0-\Theta_4) - 3\sin\Theta_0\sin\Theta_4\right]$$

$$W_{05} = \frac{d^2}{a^3}\left[\cos(\Theta_0-\Theta_5) - 3\cos\Theta_0\cos\Theta_5\right]$$

$$W_{06} = \frac{d^2}{a^3}\left[\cos(\Theta_0-\Theta_6) - 3\cos\Theta_0\cos\Theta_6\right]$$

Или

$$W_{01} = \frac{d^2}{2a^3}\, 2\cos(\Theta_0-\Theta_1)$$

$$W_{02} = \frac{d^2}{2a^3}\, 2\cos(\Theta_0-\Theta_2)$$

$$W_{03} = \frac{d^2}{2a^3}\left[3\cos(\Theta_0+\Theta_3) - \cos(\Theta_0-\Theta_3)\right]$$

$$W_{04} = \frac{d^2}{2a^3}\left[3\cos(\Theta_0+\Theta_4) - \cos(\Theta_0-\Theta_4)\right]$$

$$W_{05} = -\frac{d^2}{2a^3}\left[3\cos(\Theta_0+\Theta_5) + \cos(\Theta_0-\Theta_5)\right]$$

$$W_{06} = -\frac{d^2}{2a^3}\left[3\cos(\Theta_0+\Theta_6) + \cos(\Theta_0-\Theta_6)\right]$$

Укупна потенцијална енергија система је:

$$W = -\frac{d^2}{4a^3}\sum_{n_x n_y n_z}\Big\{3\cos(\Theta_0+\Theta_6) + \cos(\Theta_0-\Theta_6) + 3\cos(\Theta_0+\Theta_5) +$$

$$+\cos(\Theta_0-\Theta_5) - 3\cos(\Theta_0+\Theta_4) + \cos(\Theta_0-\Theta_4) - 3\cos(\Theta_0+\Theta_3) +$$

$$+\cos(\Theta_0-\Theta_3) - 2\cos(\Theta_0-\Theta_2) - 2\cos(\Theta_0-\Theta_1)\Big\}$$

Развићемо косинусне функције у ред и вратити се на старо обележавање, па имамо:

$$W \equiv V = \frac{d^2}{4a^3} \sum_{n_x n_y n_z} \{ 2\theta^2_{n_x n_y n_{z-1}} + 2\theta^2_{n_x n_y n_{z+1}} - \theta^2_{n_x n_{y-1} n_z} - \theta^2_{n_x n_{y+1} n_z} -$$

$$-\theta^2_{n_{x+1} n_y n_z} - \theta^2_{n_{x-1} n_y n_z} + 2\theta_{n_x n_y n_z} \theta_{n_x n_y n_{z+1}} + 2\theta_{n_x n_y n_z} \theta_{n_x n_y n_{z+1}} +$$

$$+4\theta_{n_x n_y n_z} \theta_{n_x n_{y-1} n_z} - 4\theta_{n_x n_y n_z} \theta_{n_x n_{y+1} n_z} + 2\theta_{n_x n_y n_z} \theta_{n_{x+1} n_y n_z} +$$

$$+2\theta_{n_x n_y n_z} \theta_{n_{x-1} n_y n_z} \}$$

Пошто је $n \sim 10^8$ практично бесконачно у првих 6 чланова прећи ћемо респективно са

$$n_{x+1} \to m_x \qquad n_{x-1} \to m_x \qquad n_x \to m_x$$

$$n_{y+1} \to m_y \qquad n_{y-1} \to m_y \qquad n_y \to m_y$$

$$n_{z+1} \to m_z \qquad n_{z-1} \to m_z \qquad n_z \to m_z$$

У осталим

$$n_x \to m_x$$

$$n_y \to m_y$$

$$n_z \to m_z$$

па добијамо

$$V \equiv W = \frac{d^2}{4a^3} \sum_{m_x m_y m_z} \{ 2\theta^2_{m_x m_y m_z} + 2\theta^2_{m_x m_y m_z} - \theta^2_{m_x m_y m_z} - \theta^2_{m_x m_y m_z}$$

$$-\theta^2_{m_x m_y m_z} - \theta^2_{m_x m_y m_z} + 2\theta_{m_x m_y m_z} (\theta_{m_x m_y m_{z-1}} + \theta_{m_x m_y m_{z+1}} -$$

$$-2\theta_{m_x m_{y-1} m_z} - 2\theta_{m_x m_{y+1} m_z} + \theta_{m_{x+1} m_y m_z} + \theta_{m_{x-1} m_y m_z}) \}$$

односно

$$V = \frac{d^2}{2a^3} \sum_{m_x m_y m_z} \{ \theta_{m_x m_y m_z} (\theta_{m_x m_y m_{z+1}} + \theta_{m_x m_y m_{z-1}} - 2\theta_{m_y m_x m_z} -$$

$$-2\theta_{m_x m_{y-1} m_z} + \theta_{m_{x+1} m_y m_z} + \theta_{m_{x-1} m_y m_z}) \} \quad \ldots\ldots \quad (II\ 4.1.)$$

Момент који делује на молекул на месту $n_x n_y n_z$ је:

$$M_{n_x n_y n_z} = -\frac{\partial V}{\partial \theta_{n_x n_y n_z}} = -\frac{d^2}{2a^3}\sum_{m_x m_y m_z}\Big\{\big(\theta_{m_x m_y m_{z+1}} + \theta_{m_x m_y m_{z-1}} -$$

$$-2\theta_{m_x m_{y+1} m_z} - 2\theta_{m_x m_{y-1} m_z} + \theta_{m_{x+1} m_y m_z} + \theta_{m_{x-1} m_y m_z}\big)\delta_{m_x n_x}\delta_{m_y n_y}\delta_{m_z n_z}$$

$$+\theta_{m_x m_y m_z}\big(\delta_{m_x, n_x}\delta_{m_y, n_y}\delta_{m_z, n_{z-1}} + \delta_{m_x n_x}\delta_{m_y n_y}\delta_{m_z, n_{z+1}} -$$

$$-2\delta_{m_x n_x}\delta_{m_y, n_{y-1}}\delta_{m_z n_z} - 2\delta_{m_x n_x}\delta_{m_y, n_{y+1}}\delta_{m_z n_z} + \delta_{m_x, n_{x-1}}\delta_{m_y n_y}\delta_{m_z n_z} +$$

$$+\delta_{m_x, n_{x+1}}\delta_{m_y n_y}\delta_{m_z n_z}\big)\Big\}$$

или

$$M_{n_x n_y n_z} = -\frac{d^2}{a^3}\sum_{n_x n_y n_z}\big(\theta_{n_{x+1} n_y n_z} + \theta_{n_{x-1} n_y n_z} - 2\theta_{n_x n_{y+1} n_z} - 2\theta_{n_x n_{y-1} n_z} +$$

$$+\theta_{n_x n_y n_{z+1}} + \theta_{n_x n_y n_{z-1}}\big) \quad \ldots\ldots\ldots (\text{II } 4.2.)$$

Даље је

$$J\ddot{\theta}_{n_x n_y n_z} = M_{n_x n_y n_z}$$

$$J\ddot{\theta}_{n_x n_y n_z} = -\frac{d^2}{a^3}\sum_{n_x n_y n_z}\big(\theta_{n_{x+1} n_y n_z} + \theta_{n_{x-1} n_y n_z} - 2\theta_{n_x n_{y+1} n_z} - 2\theta_{n_x n_{y-1} n_z} +$$

$$+\theta_{n_x n_y n_{z+1}} + \theta_{n_x n_y n_{z-1}}\big) \quad \ldots\ldots\ldots (\text{II } 4.3.)$$

Претпоставимо периодично решење у облику:

$$\theta_{n_x n_y n_z} = \theta_{k_x k_y k_z}\cdot e^{ia(n_x k_x + n_y k_y + n_z k_z) - i\omega(k_x k_y k_z)t} \quad \ldots (\text{II } 4.4.)$$

па је:

$$\left.\begin{aligned} \ddot{\theta}_{n_x n_y n_z} &= -\omega^2_{(k_x k_y k_z)}\,\theta_{n_x n_y n_z} \\ \theta_{n_{x+1} n_y n_z} &= e^{iak_x}\theta_{n_x n_y n_z} \\ \theta_{n_{x-1} n_y n_z} &= e^{-iak_x}\theta_{n_x n_y n_z} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots (\text{II } 4.5.)$$

$$\left.\begin{aligned}\Theta_{n_x n_{y+1} n_z} &= e^{iak_y}\Theta_{n_x n_y n_z}\\ \Theta_{n_x n_{y-1} n_z} &= e^{-iak_y}\Theta_{n_x n_y n_z}\\ \Theta_{n_x n_y n_{z+1}} &= e^{iak_z}\Theta_{n_x n_y n_z}\\ \Theta_{n_x n_y n_{z-1}} &= e^{-iak_z}\Theta_{n_x n_y n_z}\end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots (\text{II } 4.5.)$$

Заменом (II 4.5.) у (II 4.3.) добијамо следеће:

$$-\omega^2_{(k_x k_y k_z)} = -\frac{d^2}{a^3}\left[2\cos k_x a - 4\cos k_y a + 2\cos k_z a\right]$$

одакле је

$$\left.\begin{aligned}\omega_{(k_x k_y k_z)} &= \Omega\sqrt{\cos k_x a - 2\cos k_y a + \cos k_z a}\\ \Omega &= \sqrt{\frac{2d^2}{Ja^3}} = \frac{d}{a}\sqrt{\frac{2}{Ja}}\end{aligned}\right\} \quad \ldots (\text{II } 4.6.)$$

Испитајмо $\omega_{(k_x k_y k_z)}$ за мале таласне векторе

$$\omega_{\substack{(k_x k_y k_z)\\ k_x k_y k_z \approx 0}} = \Omega\sqrt{1-\frac{1}{2}k_x^2a^2 - 2 + k_y^2a^2 + 1 - \frac{1}{2}k_z^2a^2}$$

$$= \Omega\sqrt{-\frac{1}{2}k_x^2a^2 + k_y^2a^2 - \frac{1}{2}k_z^2a^2}$$

за

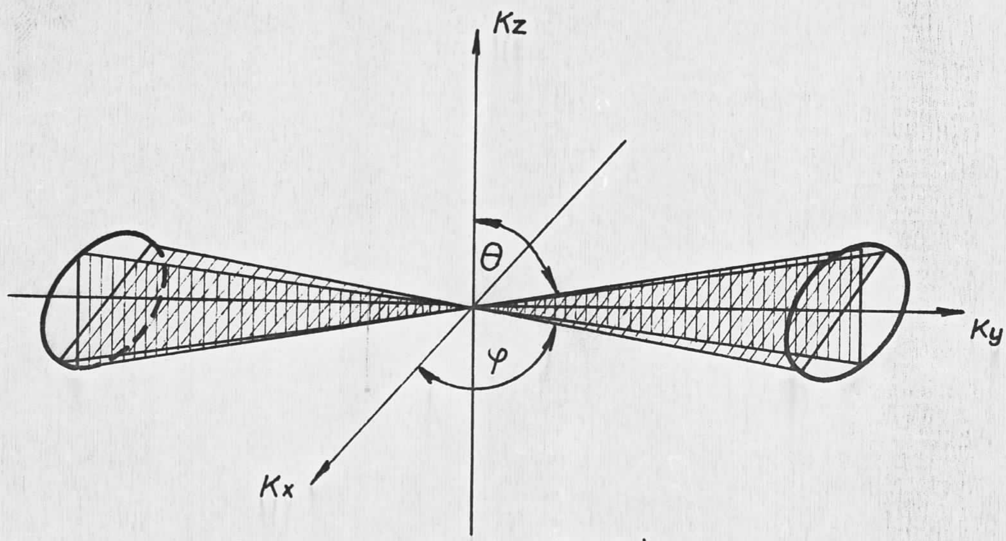
$$\vec{k} = k\left(\vec{i}\cos\varphi\sin\theta + \vec{j}\sin\varphi\sin\theta + \vec{k}\cos\theta\right)$$

имамо, да је:

$$\omega_{(k)} = \frac{\Omega k a}{\sqrt{2}}\sqrt{(3\sin^2\varphi\sin^2\theta - 1)} \quad \ldots\ldots\ldots (\text{II } 4.7.)$$

Значи, $\omega_{(k)}$ је дефинисано за оне правце у простору за које је

$$\sin^2\varphi \geq \frac{1}{3} \quad \text{и} \quad \sin^2\theta \geq \frac{1}{3}$$



слика (II 4.2.)

II 5. Унутрашња енергија и специфична топлота C на ниским температурама

У претходним разматрањима испитивали смо термодинамичка својства идеалног кристала. Разматрали смо граничне услове на ниским и на високим температурама и дали смо интерполациону Debajevu формулу, која веома добро описује оба ова случаја. Овде ћемо показати како се молекуларни кристали понашају на ниским температурама.

Унутрашња енергија система је :

$$U=\sum_i \varepsilon_i N_i \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (II\,5.1.)$$

где је :

$$\varepsilon_i=\hbar\,\omega(ka) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (II\,5.2.)$$

а) За просту квадратну мрежу у равни, унутрашња енергија има облик, користећи (II 3.9.) и Boltzmann-ovu расподелу

$$U=\sum_k \frac{\Omega ka}{\sqrt{2}}\sqrt{3\sin^2\varphi-1}\; e^{-\frac{\frac{\Omega ka}{\sqrt{2}}\sqrt{\sin^2\varphi-1}}{\theta}} \quad \ldots (II\,5.3.)$$

Ако пређемо са суме на интеграл и узмемо двоструку вредност добићемо следеће,

$$U=\frac{2Na^2}{(2\pi)^2}\int_0^{k_{max}} k\,dk\int_{\arcsin\frac{1}{\sqrt{3}}}^{\pi-\arcsin\frac{1}{\sqrt{3}}} d\varphi\,\frac{\Omega ka}{\sqrt{2}}\sqrt{3\sin^2\varphi-1}\; e^{-\frac{\frac{\Omega ka}{\sqrt{2}}\sqrt{\sin^2\varphi-1}}{\theta}} \quad (II\,5.4.)$$

Уводимо смену

$$ka=\varrho$$

па је

$$k\,dk=\frac{1}{a^2}\,\varrho\,d\varrho$$

односно

$$U=\frac{N\Omega}{2^{\frac{3}{2}}\pi^2}\int\limits_{\arcsin\frac{1}{\sqrt{3}}}^{\pi-\arcsin\frac{1}{\sqrt{3}}} d\varphi\sqrt{3\sin^2\varphi-1}\int\limits_0^{\varrho_{max}}\varrho^2 d\varrho\, e^{-\frac{\frac{\Omega}{\sqrt{2}}\sqrt{3\sin^2\varphi-1}}{\Theta}\cdot\varrho} \quad . \quad . \quad (\mathrm{II}\,5.5.)$$

Увођењем нове смене

$$\frac{\Omega}{\sqrt{2}}\ \frac{\sqrt{3\sin^2\varphi-1}}{\Theta}\cdot\varrho=x \qquad \Theta\to 0 \quad x_{max}\to\infty$$

добијамо

$$U=\frac{N\Theta^3}{\pi^2\Omega^2}\int\limits_{\arcsin\frac{1}{\sqrt{3}}}^{\pi-\arcsin\frac{1}{\sqrt{3}}} d\varphi\,\frac{1}{3\sin^2\varphi-1}\int\limits_0^{\infty}x^2e^{-x}dx$$

где је

$$\int\limits_0^{\infty}x^2e^{-x}dx=J_2$$

Користећи образац за решавање оваквих интеграла

$$J_n=\int\limits_0^{\infty}x^ne^{-x}dx=nJ_{n-1}$$

имамо да је:

$$J_2=2J_1=2J_0=2$$

и коначно, добијамо:

$$U=\frac{2N\Theta^3}{\pi^2\Omega^2}\int\limits_{\arcsin\frac{1}{\sqrt{3}}}^{\pi-\arcsin\frac{1}{\sqrt{3}}}\frac{d\varphi}{3\sin^2\varphi-1}$$

Пошто је добијени интеграл веома тешко решити обележимо га са $P=const$, јер он функционално не зависи од температуре Θ, која нас интересује, па је

$$U=\frac{2N\Theta^3}{\pi^2\Omega^2}\cdot P \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (\mathrm{II}\,5.6.)$$

а специфична топлота, $C = \frac{\partial U}{\partial \theta}$ је:

$$C = \frac{6N\theta^2}{\pi^2 \Omega^2} P \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (II\,5.7)$$

b) За просту кубну тродимензионалну решетку унутрашња енергија има облик, користећи (II 4.7.) и Boltzmann-ову расподелу

$$U = \sum_{K} \frac{\Omega K a}{\sqrt{2}} \sqrt{(3\sin^2\varphi \sin^2\theta - 1)}\; e^{-\frac{\frac{\Omega K a}{\sqrt{2}}\sqrt{(3\sin^2\varphi\sin^2\theta-1)}}{\theta}} \quad . \; . \; (II\,5.8.)$$

Ако и овде пређемо са суме на интеграл и узмемо двоструку вредност добићемо следеће

$$U = 2\frac{Na^3}{(2\pi)^3}\int_{\varphi_1}^{\varphi_2} d\varphi \int_{\theta_1}^{\theta_2} \sin\theta\, d\theta \int_0^{K_{max}} \frac{\Omega K a}{\sqrt{2}} \sqrt{(3\sin^2\varphi\sin^2\theta-1)}\, \cdot$$

$$\cdot\, e^{\frac{\frac{\Omega K a}{\sqrt{2}}\sqrt{(3\sin^2\varphi\sin^2\theta-1)}}{\theta}} \cdot K^2 dK \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (II\,5.9.)$$

Уведимо смену

$$Ka = g$$

одакле је

$$K^2 dK = \frac{1}{a^3} g^2 dg$$

сада имамо да је

$$U = \frac{N\Omega}{2^{\frac{3}{2}}\pi^3}\int_{\varphi_1}^{\varphi_2} d\varphi \int_{\theta_1}^{\theta_2} \sin\theta\, d\theta \int_0^{g_{max}} \sqrt{(3\sin^2\varphi\sin^2\theta-1)}\, \cdot$$

$$\cdot\, e^{-\frac{\frac{\Omega}{\sqrt{2}}\sqrt{(3\sin^2\varphi\sin^2\theta-1)}}{\theta} g} \cdot g^3 dg \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (II\,5.10.)$$

Увођењем следеће смене

$$\frac{\Omega}{\sqrt{2}} \frac{\sqrt{(3\sin^2\varphi\sin^2\theta-1)}}{\theta} \cdot g = x \;; \quad \theta \to 0 \quad x_{max} \to \infty$$

добијамо

$$U=\frac{N\Theta^4}{\sqrt{2}\,\pi^3\Omega^3}\int_{\varphi_1}^{\varphi_2}d\varphi\int_{\theta_1}^{\theta_2}\sin\theta\, d\theta\,(3\sin^2\varphi\sin^2\theta-1)^{-\frac{3}{2}}\int_0^{\infty}e^{-x}x^3dx$$

где је $\int_0^{\infty}e^{-x}x^3dx=6$ и пошто је добијени двоструки интеграл веома тешко решити обележимо га са $D=const$, јер он функционално не зависи од температуре Θ, која је за нас интересантна, па је:

$$U=\frac{6N\Theta^4}{\sqrt{2}\,\pi^3\Omega^3}\cdot D \quad \text{. . . . .} \quad (II\,5.11)$$

а специфична топлота, $C=\frac{\partial U}{\partial \Theta}$ је:

$$C=\frac{24N\Theta^3}{\sqrt{2}\,\pi^3\Omega^3}\cdot D \quad \text{. . . . .} \quad (II\,5.12)$$

Закључак:

Резултати овог рада могу се укратко резимирати на следећи начин:

а) У кристалима са простом кубном структуром, у којима постоји дипол-диполна интеракција између молекула, одређено је оса оријентације дипола. Под осом оријентације подразумева се онај правац у коме су оријентисани сви диполи који даје минимум потенцијалне енергије кристала. У простом једнодимензионом ланцу атома оса оријентације лежи у правцу ланца; У дводимензионалној мрежи оса може да лежи било где у равни кристала, а у простом кубном тродимензионалном кристалу оса има произвољан правац.

б) Уз претпоставку да се одступања од осе оријентације врше само у једној равни, нађени су закони дисперзије ангуларних фонона за кубне структуре свих димензионалности. У једнодимензионој структури учестаност ангуларних фонона је реална за све могуће вредности таласног вектора и ова учестаност је оптичког типа, што значи да када $k \to 0$ $\omega(k) \to const \neq 0$. У дводимензионој мрежи побуђење је било акустичког типа $k \to 0$, $\omega(k) \to 0$, али је учестаност била реална само за одређене правце простирања поремећаја. Најинтересантнији је свакако случај тродимензионе структуре. Ако су сви диполи паралелно оријентисани, то значи у основном стању, потенцијална енергија дипол-диполне интеракције равна је 0, а то значи да кристал може да има диполе а да ипак они у основном стању не доводе до опсервабилних физичких ефеката. Чињеница да су молекули кристала диполи физички се може регистровати тек онда, када се диполи „заклате", тј. када дође до одступања у њиховом правцу оријентације. Тада се појављују ангуларни фонони, који су акустичног типа ($k \to 0, \omega(k) \to 0$), и који имају реалне учестаности само у одређеним конусима у простору. Овај случај „ницања" ефеката дипол-диполне интеракције, тек онда када се наруши оријентација, могао би да објасни до сада не објашњене феномене у фероелектрицима померајног типа. За њих се зна да су им молекули диполи, али пошто је у основном стању укупна дипол-диполна интеракција равна 0, до сада нису прављени покушаји да се ове појаве у фероелектрицима тумаче на бази ефеката који потичу од дипол-диполне интеракције.

c) На бази резултата за учестаности ангуларних фонона, израчунати су унутрашња енергија и специфична топлота за дво и тродимензиону структуру. Унутрашње енергије пропорционалне су: трећем степену апсолутне температуре за дводимензиону структуру, и четвртом степену за тродимензиону структуру. У овом смислу ангуларни фонони су слични обичним трансферзалним фононима, али треба нагласити да је њихов термодинамички допринос мањи него код трансферзалних фонона, јер се због постојања области ангуларних учестаности унутрашња енергија не до - бија интеграцијом по целом простору.

Литература

1. А.С. ДАВЫДОВ ЖЭТФ (1951)

2. А.С. ДАВЫДОВ „ТЕОРИЯ ЭКСИТОНОВ", НАУКА МОСКВА (1968)

3. Л. ЛАНДАУ и Е. ЛИФШИЦ : СТАТИСТИЧКА ФИЗИКА, ПРЕВОД БЕОГРАД (1960)

4. Л. ЛАНДАУ и Е. ЛИФШИЦ : КВАНТНА МЕХАНИКА, ПРЕВОД БЕОГРАД (1966)

5. ДР. Б. МУШИЦКИ : УВОД У ТЕОРИЈСКУ ФИЗИКУ I и II, БЕОГРАД (1965)

6. CHARLES KITTEL : UVOD U FIZIKU ČVRSTOG STANJA, PREVOD BEOGRAD (1970)