

11. Klasická teória kmitov mriežky

Harmonická aproximácia

Študujeme kmity kryštálu, ktorého bunky Bravaisovej mriežky budeme označovať indexom n a typ atómu v bunke budeme označovať indexom s . Predpokladajme, že minimum energie sa realizuje pre polohy iónov $\mathbf{R}_{ns}^0$. Predpokladajme ďalej, že pre každú konfiguráciu iónov $\mathbf{R}_{ns} = \mathbf{R}_{ns}^0 + \mathbf{u}_{ns}$ vieme v adiabatickom priblížení vypočítať energiu kryštálu $U(\{\mathbf{R}_{ns}\})$. Z predpokladu rovnovážnosti konfigurácie $\mathbf{R}_{ns}^0$ vyplýva, že Taylorov rozvoj $U(\{\mathbf{R}_{ns}\})$ okolo rovnovážnej polohy neobsahuje lineárne mocniny výchyliek $\mathbf{u}_{ns}$:

$$U(\{\mathbf{R}_{ns}\}) = U(\{\mathbf{R}_{ns}^0\}) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U}{\partial R_{ns}^\alpha \partial R_{n's'}^\beta} u_{ns}^\alpha u_{n's'}^\beta + \dots$$

(indexy α, β označujú kartézské súradnice vektora výchyliek $\mathbf{u}_{ns}$). Priblíženie, v ktorom sa obmedzíme na členy druhého rádu v $\mathbf{u}_{ns}$ nazývame harmonickým priblížením, pretože, ako uvidíme, v tomto priblížení možno kmity kryštálu rozložiť na sadu nezávislých harmonických oscilátorov.

Kmity jednorozmerného kryštálu

Namiesto všeobecnej analýzy kmitov kryštálu sa v nasledujúcich paragrafoch obmedzíme na štúdium dvoch jednoduchých modelov. Začneme s najjednoduchším modelom lineárnej reťazky atómov s hmotnosťou M v rovnovážnych vzdialenostiach a . Budeme predpokladať extrémne krátkodosahové sily medzi atómami:

$$U = \frac{K}{2} \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2,$$

t.j. potenciálna energia kryštálu závisí iba od vzdialeností najbližších susedov. Newtonova pohybová rovnica pre n -tý atóm má potom tvar

$$M\ddot{u}_n = K(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n),$$

t.j. zväzuje pohyb n -tého atómu s pohybom všetkých ostatných atómov.

Realistické kryštály majú konečné rozmery a očakávame, že spektrum kmitov mriežky je iné v blízkosti povrchov a iné v objeme kryštálu, t.j. ďaleko od povrchov. V tejto prednáške nás zaujímajú objemové vlastnosti. Preto budeme postupovať podobne ako pri analýze elektrónového plynu: v kryštáli budeme študovať kmity $N \gg 1$ atómov, pričom budeme predpokladať, že výchylky atómov spĺňajú periodické okrajové podmienky:

$$u_{n+N} = u_n$$

Hľadáme riešenie pohybových rovníc v tvare $u_n(t) = u e^{ikna - i\omega t}$. Pripomíname pritom, že periodická okrajová podmienka je splnená, ak $e^{ikNa} = 1$, čiže pre

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

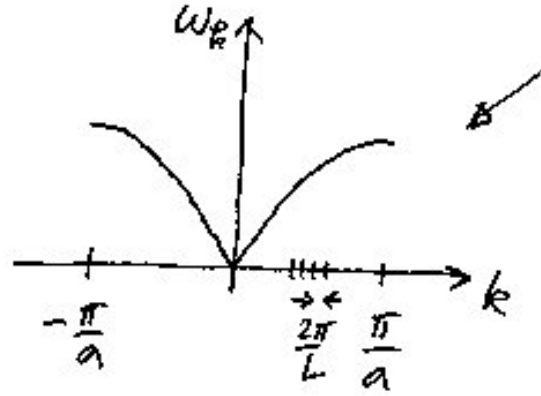
kde m je celé číslo. Naviac, ľahko sa presvedčíme, že pri posunutí vlnového vektora k o ľubovoľný násobok $2\pi/a$ sa pole výchyliek $u_n(t)$ nezmení. Preto pri analýze nášho N -atómového reťazca sa môžeme obmedziť na k vektory v intervale s dĺžkou $2\pi/a$. Obvykle sa volí symetrický interval okolo $k = 0$, t.j. $\langle -\pi/a, \pi/a \rangle$. V tomto intervale sa nachádza N dovolených k -bodov, teda počet módov je rovnaký ako počet atómov, ak aj má byť.

Dosadením ansatzu pre $u_n(t)$ do pohybových rovníc sa ľahko presvedčíme, že všetky rovnice sú splnené, ak pre dané k zvolíme frekvenciu kmitov

$$\omega(k) = \sqrt{\frac{2K}{M}(1 - \cos ka)}$$

V limite dlhých vĺn $k \rightarrow 0$ sa tento výsledok redukuje na lineárny disperzný zákon pre zvukové vlny $\omega(k) = v_0 k$, kde $v_0 = a\sqrt{K/M}$ je rýchlosť zvuku. Ak vytvoríme vlnový balík z vĺn okolo vlnového vektora k , potom tento balík sa cez kryštál šíri grupovou rýchlosťou

$$v(k) = \frac{\partial \omega}{\partial k} = \frac{v_0 \sin ka}{\sqrt{2(1 - \cos ka)}}$$



Všimnime si, že rýchlosť je funkciou vlnového vektora a napr. na hranici Brillouinovej zóny, t.j. pri $k = \pi/a$, je rýchlosť vln nulová.

Kmity jednorozmerného kryštálu s dvojatómovou bázou

Študujme ďalej kmity reťazky atómov typov 1 a 2 s hmotnosťami M_1 a M_2 . Nech mriežková konštanta je opäť a a nech atóm jedného typu má za najbližších susedov atómy opačného typu vo vzdialenostiach $a/2$. Označme výchylky atómov typu 1 a 2 v elementárnej bunke n ako u_n a v_n . Predpokladajme, že potenciálna energia kryštálu opäť závisí iba od vzdialeností najbližších susedov:

$$U = \frac{K}{2} \sum_n [(v_n - u_n)^2 + (u_{n+1} - v_n)^2]$$

Newtonove pohybové rovnice pre atómy v elementárnej bunke n potom sú

$$\begin{aligned} M_1 \ddot{u}_n &= K(v_n + v_{n-1} - 2u_n) \\ M_2 \ddot{v}_n &= K(u_n + u_{n+1} - 2v_n) \end{aligned}$$

Riešenie hľadáme opäť v tvare rovinných vln, $u_n = u e^{ikna - i\omega t}$ a $v_n = v e^{ikna - i\omega t}$. Nekonečný systém zviazaných pohybových rovníc sa tak redukuje na systém dvoch lineárnych rovníc pre dve neznáme amplitúdy u, v :

$$\begin{pmatrix} M_1 \omega^2 - 2K, & (1 + e^{-ika})K \\ (1 + e^{ika})K, & M_2 \omega^2 - 2K \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = 0$$

Netriviálne riešenie potom existuje iba ak determinant matice je nulový, t.j. pre frekvencie ω spĺňajúce rovnicu $M_1 M_2 \omega^4 - 2K(M_1 + M_2)\omega^2 + 2K^2(1 - \cos ka) = 0$. Riešenia tejto rovnice sú

$$\frac{\omega^2(k)}{\Omega^2} = 1 \pm \sqrt{1 - \alpha(1 - \cos ka)}, \quad \text{kde} \quad \Omega^{-2} = \frac{M_1 M_2}{K(M_1 + M_2)}, \quad \alpha = \frac{2M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2}$$

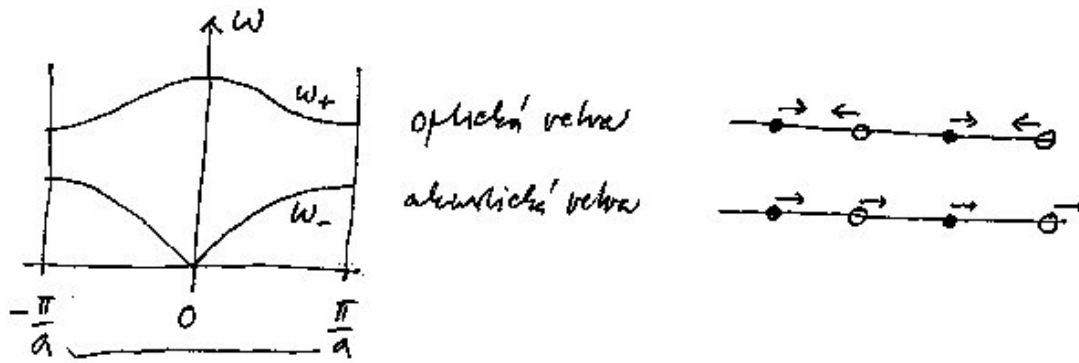
Teda spektrum pozostáva z dvoch vetiev. Analyzujme najprv dlhovlnnú limitu. Dolná vetva má charakter zvukových vln, $\omega_-(k) = v_0 k$, a preto sa nazýva akustickou vetvou. V tomto móde sú výchylky oboch podmriežok vo fáze, $v \approx u$, preto vzdialenosti atómov sú málo modulované a frekvencia módu je nízka. Frekvencia hornej vetvy je $\omega_+(k) = \Omega \sqrt{2}$. V tomto móde kmitajú atómy v protifáze, $v \approx -u M_1/M_2$, preto vzdialenosti atómov sú silno modulované a frekvencia módu je vysoká. Ak náboj na atómoch typu 1 a 2 je opačný, potom takéto kmity možno vybudíť elektromagnetickým poľom a preto sa tento mód nazýva optickým módom.

Na hranici Brillouinovej zóny, t.j. pre $k = \pi/a$, sú frekvencie oboch módov $\sqrt{2K/M_1}$ a $\sqrt{2K/M_2}$. Zakázaný pás energií teda vymizne pre $M_1 = M_2$, ako aj má byť, pretože vtedy je náš problém ekvivalentný jednoduchej mriežke s mriežkovou konštantou $a/2$.

Trojrozmerné izotrópne kontinuum

Kmity v kontinuu možno popísať kombináciou pohybovej rovnice a Hookovho zákona:

$$\rho \ddot{u}_i = \partial_j \sigma_{ij}, \quad \sigma_{ij} = \lambda \delta_{ij} u_{ll} + 2\mu u_{ij}$$



Ak využijeme definíciu tenzora deformácie $u_{ij} = \frac{1}{2}(\partial_i u_j + \partial_j u_i)$, môžeme pohybovú rovnicu písať v tvare

$$\rho \ddot{\mathbf{u}} = (\lambda + \mu) \nabla(\nabla \cdot \mathbf{u}) + \mu \Delta \mathbf{u}$$

Riešenie hľadáme v tvare rovinnej vlny $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{U} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t}$. Po dosadení do pohybovej rovnice potom máme $\rho \omega^2 \mathbf{U} = (\lambda + \mu) \mathbf{q}(\mathbf{q} \cdot \mathbf{U}) + \mu \mathbf{q}^2 \mathbf{U}$. Pre každý vlnový vektor existujú tri lineárne nezávislé riešenia: jeden pozdĺžny mód $\mathbf{U} \parallel \mathbf{q}$ a dva priečne módy $\mathbf{U} \perp \mathbf{q}$. Frekvencia vlnenia je lineárnou funkciou vlnového vektora $\omega = v|\mathbf{q}|$, kde rýchlosti pozdĺžneho a priečného vlnenia sú dané vzťahmi

$$v_{\parallel} = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\rho}}, \quad v_{\perp} = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}}.$$

Pripomíname, že v tekutinách (t.j. kvapalinách a plynch) je šmykový modul $\mu = 0$, a preto v nich existuje len pozdĺžny zvuk.

Trojrozmerná mriežka s r atómami bázy

Teraz skúmajme kmity všeobecného kryštálu. Skúmajme kryštál s N Bravaisovými bunkami, teda s Nr atómami a $3Nr$ stupňami voľnosti. V takomto kryštáli potom bude N vlnových vektorov a preto na každý vlnový vektor musí pripadať $3r$ rôznych módov.¹ Preto bude existovať $3r$ vetiev disperzného zákona. Spomedzi týchto vetiev budú 3 vetvy zodpovedať akustickým módom (t.j. v dlhovlnnej limite budú totožné so zvukovými vlnami) a zvyšných $3r - 3$ vetiev budú optické módy, t.j. módy s konečnou frekvenciou pre $\mathbf{k} = 0$.

Rôzne vetvy vibračného spektra kryštálov budeme označovať indexom λ , ktorý teda nadobúda hodnoty $1, \dots, 3r$. Podobne ako pre elektróny, definujme hustotu stavov pre kmity mriežky ako počet stavov v jednotkovom objeme na jednotkový interval energie:

$$N(\omega) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda} \delta[\omega - \omega_{\lambda}(\mathbf{k})], \quad \int d\omega N(\omega) = \frac{3Nr}{\Omega}$$

V reálnych kryštáloch má funkcia $N(\omega)$ obvykle komplikovaný priebeh. Funkcia je nulová pre $\omega > \omega_{\max}$, kde $\omega_{\max}$ je maximálna frekvencia. V limite nízkych frekvencií, kedy k funkcii $N(\omega)$ prispievajú iba akustické vetvy, však možno nájsť nasledovný univerzálny výsledok:

$$N(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{\lambda} \int d^2 \mathbf{n} \int_0^{\infty} dk k^2 \delta[\omega - v_{\lambda}(\mathbf{n})k] = \frac{\omega^2}{(2\pi)^3} \sum_{\lambda} \int \frac{d^2 \mathbf{n}}{v_{\lambda}(\mathbf{n})^3} = \frac{\omega^2}{2\pi^2} \sum_{\lambda=1}^3 \left\langle \frac{1}{v_{\lambda}^3} \right\rangle = \frac{3\omega^2}{2\pi^2 v^3}$$

kde sme zaviedli strednú rýchlosť zvuku, stredovanú cez tri akustické vetvy a cez všetky smery $\frac{1}{v^3} = \frac{1}{3} \sum_{\lambda=1}^3 \left\langle \frac{1}{v_{\lambda}^3} \right\rangle$.

¹Predpokladáme, že $N \gg 1$ a preto nemusíme brať do úvahy, že medzi $3Nr$ módmí budú aj 3 módy zodpovedajúce čistým transláciám a 3 módy zodpovedajúce čistým rotáciám kryštálu ako celku. Tieto stupne voľnosti by sme nemali klasifikovať ako módy vlnenia.

²Na rozdiel od izotropného kontinua, v kryštáli rýchlosť zvuku vo všeobecnosti závisí od smeru šírenia.

