

# Mehki optični fononi

(Naloga iz Fizike trdne snovi)

(Poročilo pripravil: Matjaž Gomilšek, dne 11.7.2011)

## 1. Naloga

(Mihály, naloga 2.15)

Obravnavamo linearno (1D) verigo sestavljeno iz  $N$  identičnih električno polarizabilnih molekul, ki so trdno fiksirane na medsebojni mrežni razdalji  $a$ . Molekule imajo notranjo prostostno stopnjo (električni dipolni moment izhajajoč iz polarizacije molekule pod vplivom električnega polja), z gibalno enačbo:

$$\frac{\partial^2 \vec{p}}{\partial t^2} = -\omega_0^2 \vec{p} + \alpha \omega_0^2 \vec{E}$$

kjer je  $\vec{p}$  električni dipolni moment molekule,  $\omega_0$  je karakteristična frekvenca za spremembo polarizacije molekule,  $\vec{E}$  je električno polje na mestu molekule,  $\alpha$  pa je polarizabilnost molekule. Posamezna molekula v verigi čuti električno polje vseh ostalih molekul.

Predpostavi, da so električni dipolni momenti vseh molekul vzporedni z verigo (longitudinalna polarizacija), da ni zunanega električnega polja (torej, da izhaja celotno električno polje le iz dipolnih momentov molekul v verigi), da je sistem pri ničelni temperaturi in da so kvantni pojavi zanemarljivi. Upoštevaj periodične robne pogoje. Izračunaj in nariši disperzijsko krivuljo  $\omega(k)$  za polarizacijske valove (t.i. *optični fononi*) v takšni verigi. Posebej obravnavaj še obnašanje  $\omega(k=0)$  v odvisnosti od polarizabilnosti molekul  $\alpha$ .

## 2. Rešitev

### a) Izvor gibalne enačbe

Preden nadaljujemo si pogledjmo fizikalen pomen gibalne enačbe:

$$\frac{\partial^2 \vec{p}}{\partial t^2} = -\omega_0^2 \vec{p} + \alpha \omega_0^2 \vec{E}$$

za električni dipolni moment posamezne molekule. V poenostavljenem klasičnem modelu molekule si lahko predstavljamo, da opisujemo električni dipolni moment gibljivega točkastega naboja velikosti  $e_p$  vezanega na mirujoč naboj velikosti  $-e_p$ . Električni dipolni moment takšnega sistema je  $\vec{p} = e_p \vec{r}$ , kjer je  $\vec{r}$  relativen položaj gibljivega naboja ( $+e_p$ ) glede na mirujoč naboj ( $-e_p$ ). Za  $\vec{r}$  velja 2.

Newtonov zakon (gibljiv naboj čuti silo  $\vec{F}$ ):

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = \vec{F} = \vec{F}_{vez.} + e_p \vec{E}$$

kjer je  $\vec{E}$  električno polje na mestu molekule (iz tega polja je izvzeto električno polje mirujočega naboja!),  $\vec{F}_{vez.} = -\vec{\nabla}V_{vez.}$  pa je vezavna sila, kjer  $V_{vez.}$  pa predstavlja vezavni potencial med gibljivim in mirujočim nabojem. Če predpostavimo izotropen odziv polarizacije (torej izotropen  $V_{vez.}$ ) ter da je ravnovesna polarizacija molekule (ki je sorazmerna ravnovesnemu odmiku gibljivega naboja od mirujočega naboja v molekulu) pri ničelnem električnem polju enaka nič, lahko razvijemo  $V_{vez.}$  v Taylorjevo vrsto po razdalji mirujočega naboja  $r = |\vec{r}|$  kot:

$$V_{vez.} = V_0 + \frac{1}{2}m\omega_0^2 r^2 + \dots$$

Za majhne odmike  $\vec{r}$  gibljivega naboja, kar ustreza majhnim vrednostim električnega dipolnega momenta  $\vec{p}$ , velja torej harmonski približek za vezavni potencial:  $V_{vez.} \approx V_0 + \frac{1}{2}m\omega_0^2 r^2$  iz česar sledi gibalna enačba za gibljiv naboj:

$$\frac{d^2\vec{r}}{dt^2} = \frac{\vec{F}}{m} = -\omega_0^2\vec{r} + \frac{e_p}{m}\vec{E}$$

Če celotno enačbo pomnožimo še z  $e_p$  in iz parametrov tega modela definiramo koeficient  $\alpha = \frac{e_p^2}{\omega_0^2 m}$  dobimo ravno gibalno enačbo iz navodil:

$$\frac{\partial^2\vec{p}}{\partial t^2} = \frac{e_p\vec{F}}{m} = -\omega_0^2\vec{p} + \alpha\omega_0^2\vec{E}$$

Tako dobimo celostno fizikalno interpretacijo gibalne enačbe za dipolni moment molekule, ki pravi, da je desna stran gibalne enačbe do konstantnega predfaktorja enaka sili, ki bi jo v našem modelu čutil gibljiv naboj, ter spoznamo meje veljavnosti te gibalne enačbe, ki so določene z zadostno majhnostjo električnega dipolnega momenta  $\vec{p}$ , saj bi za večje  $\vec{p}$  morali upoštevati v vezavnem potencialu poleg harmonskega člana upoštevati še nadaljne, anharmonične, člene. To razumevanje bo pomembno v zadnjem delu naloge.

Preostane nam le še upravičiti izjavo, da je  $\alpha$  ravno polarizabilnost molekule. Do tega spoznanja pa pridemo, če vstavimo v gibalno enačbo nastavek konstantne polarizacije  $\vec{p} = konst.$ , v katerem primeru dobimo znano zvezo iz definicije polarizabilnosti  $\alpha$ :

$$\vec{p} = \alpha\vec{E}$$

## b) Izpeljava disperzijske zveze

Najprej zapišimo gibalno enačbo za polarizacije  $n$ -te molekule v verigi (v harmonskem približku) malce bolj natančno:

$$\frac{\partial^2\vec{p}_n}{\partial t^2} = -\omega_0^2\vec{p}_n + \alpha\omega_0^2\vec{E}_n \quad ; \quad \forall n \in \{0, 1, \dots, N-1\}$$

Električno polje  $\vec{E}_n$  na mestu  $n$ -te molekule sestavimo kot vsoto električnih polj električnih dipolnih momentov vseh ostalih molekul v verigi. Električno polje posameznega električnega dipola velikosti  $\vec{p}$  je podano z znano enačbo:

$$\vec{E}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}|^3} (3(\vec{p} \cdot \hat{r})\hat{r} - \vec{p}) \quad ; \quad \hat{r} = \frac{\vec{r}}{|\vec{r}|}$$

Če predpostavimo longitudinalne polarizacije vseh molekul ( $\vec{p}_n = p_n \hat{e}_x$ , kjer je  $\hat{e}_x$  enotski vektor vzdolž verige) in odsotnost zunanega električnega polja, lahko zapišemo lokalno električno polje na mestu  $n$ -te molekule kot:

$$\vec{E}_n = E_n \hat{e}_x = \hat{e}_x \sum_{\substack{m=0 \\ m \neq n}}^{N-1} \frac{p_m}{2\pi\epsilon_0|\Delta x_{n,m}|^3} \quad ; \quad |\Delta x_{n,m}| = a \cdot \min\{|m-n|, N-|m-n|\}$$

Tukaj označuje  $\Delta x_{n,m}$  (najkrajšo!) razdaljo med  $n$ -to in  $m$ -to molekulo v verigi, pri čemer smo morali upoštevati periodične robne pogoje (torej, da je veriga molekul na nek način »sklenjena v obroček«).

Ob danih predpostavkah lahko tako gibalno enačbo za polarizacije molekul prepisemo v naslednjo matrično obliko:

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{p} = -\omega_0^2 \mathbf{p} + \alpha \omega_0^2 \underline{\mathbf{E}} \mathbf{p} \quad ; \quad \begin{cases} (\mathbf{p})_n = p_n \\ (\underline{\mathbf{E}})_{n,m} = \begin{cases} \frac{1}{2\pi\epsilon_0 a^3} \cdot \frac{1}{\min\{|m-n|, N-|m-n|\}} & ; \quad m \neq n \\ 0 & ; \quad m = n \end{cases} \end{cases}$$

Sistem enačb, ki ga dobimo, je torej linearen. Iz tega, in iz dejstva, da so robni pogoji periodični (z drugimi besedami, da velja diskreten analog Blochovega teorema, saj je sistem translacijsko invarianten, oz. še drugače, da je matrika  $\underline{\mathbf{E}}$  cirkulantna in jo tako diagonalizira diskretna Fourierova transformacija) sledi, da bo dober nastavek za posamezno (lastno) rešitev tega sistema kar raven val (*polarizacijski val* oz. *optični fonon* z valovnim številom  $k$ , krožno frekvenco  $|\omega|$  in (poljubno) kompleksno amplitudo  $p^*$ ):

$$(\mathbf{p})_n = p_n = p^* e^{ikan} e^{-i\omega t} \quad ; \quad ka = 2\pi \frac{l}{N} \quad ; \quad l \in \{0, 1, \dots, N-1\} \Leftrightarrow l \in \left\{ -\left\lfloor \frac{N-1}{2} \right\rfloor, \dots, \left\lfloor \frac{N-1}{2} \right\rfloor \right\}$$

Najprej si oglejmo člen  $\underline{\mathbf{E}} \mathbf{p}$  (s tem mimogrede preverimo še, če vektor  $\mathbf{p}$  res diagonalizira matriko  $\underline{\mathbf{E}}$  in s tem posledično, če je raven val res dober nastavek). Dobimo:

$$\underline{\mathbf{E}} \mathbf{p} = \left( \frac{1}{\pi\epsilon_0 a^3} \cdot C(ka) \right) \mathbf{p}$$

kar potrdi, da je vektor  $\mathbf{p}$  lasten vektor matrike  $\underline{\mathbf{E}}$ . Tu smo uvedli funkcijo  $C(ka)$ , ki je definirana kot:

$$C(ka) = \sum_{m=1}^{\lfloor \frac{N-1}{2} \rfloor} \frac{\cos(kam)}{m^3} + \begin{cases} \frac{4}{N^3} \cdot (-1)^l & ; \quad N \text{ sod} \\ 0 & ; \quad N \text{ lih} \end{cases}$$

Za funkcijo  $C(ka)$  obstaja analitičen izraz za vsak  $N$ , ki pa v polni obliki žal ne doprinese kaj veliko k razumevanju. Desna stran matrične oblike gibalne enačbe tako postane:

$$-\omega_0^2 \mathbf{p} + \alpha \omega_0^2 \underline{\mathbf{E}} \mathbf{p} = -\omega_0^2 \left( 1 - \frac{\alpha}{\pi\epsilon_0 a^3} \cdot C(ka) \right) \mathbf{p}$$

Lastna frekvenca  $\omega$  polarizacijskega vala (optičnega fonona) z valovnim številom  $k$  se torej izraža kot:

$$\omega = \pm\omega_0 \sqrt{1 - \frac{\alpha}{\pi\epsilon_0 a^3} \cdot C(ka)}$$

in je zaradi linearnosti gibalne enačbe neodvisna od kompleksne amplitude  $p^*$ , dokler ostanemo v režimu harmonskega približka za vezavni potencial, na katerem temelji naša gibalna enačba. Takoj lahko opazimo, da za  $\alpha \rightarrow 0$  gre  $\omega \rightarrow \pm\omega_0$ , kot bi pričakovali, saj primer  $\alpha = 0$  ustreza nesklapljenim harmonskim oscilatorjem. Za obnašanje disperzijske zveze pri  $\alpha \neq 0$  pa si moramo najprej pogledati nekaj o obnašanju funkcije  $C(ka)$ .

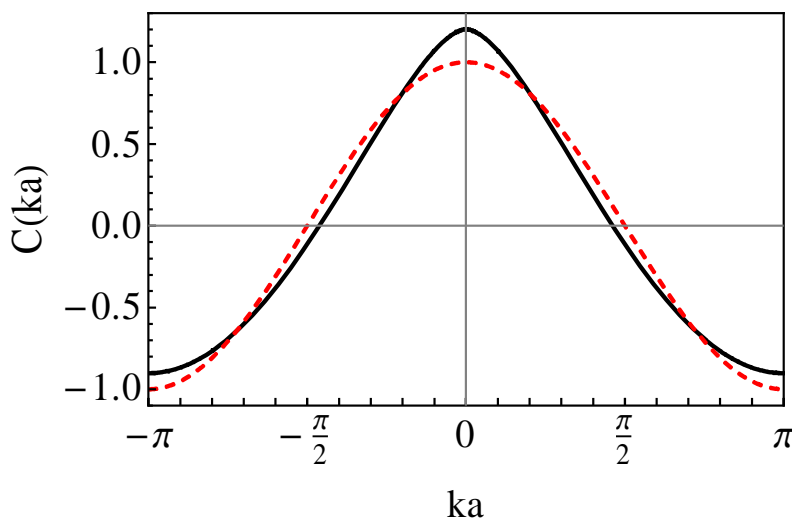
### c) Analiza disperzijske zveze

Funkcija  $C(ka)$  je podana z vrsto, katere zgornja meja je sorazmerna številu molekul v verigi  $N$ . Ker pa ta vrsta precej hitro konvergira, saj so njeni členi približno  $\propto \frac{1}{m^3}$  (zaradi hitrega  $\frac{1}{r^3}$  upadanja električnega polja dipola z razdaljo), lahko za dober približek pravi vrednosti  $C(ka)$  pri danem  $N$  uporabimo kar izraz za primer ko  $N \rightarrow \infty$ :

$$C(ka) \approx \lim_{N \rightarrow \infty} C(ka) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\cos(kam)}{m^3} = \frac{1}{2} (\text{Li}_3(e^{ika}) + \text{Li}_3(e^{-ika})) \in \mathbb{R}$$

kjer smo v zapisu uporabili funkcijo polilogaritem 3. reda (polilogaritem reda  $v$  je definiran kot:

$\text{Li}_v(z) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{z^k}{k^v}$ , v Mathematici ga predstavlja rutina PolyLog[v, z] in je posebna funkcija z veliko različnimi področji uporabe, fiziku najbolj dostopno pa nastopa kot analitična rešitev integralov v katerih nastopa polinom obtežen z Fermi-Diracovo ali Bose-Einsteinovo porazdelitveno funkcijo; nastopa torej povsod kjer želimo izračunati termodinamsko povprečje kakšne količine v fermionskem ali bozonskem kvantnem sistemu, npr. pri obravnavi polprevodnikov brez uporabe posebnih približkov k integralom, ki tam nastopajo). Nas zanima obnašanje funkcije  $C(ka)$  znotraj prve Brillouinove cone, torej za  $ka \in [-\pi, \pi]$  (zunaj prve Brillouinove cone se funkcija nadaljuje periodično):



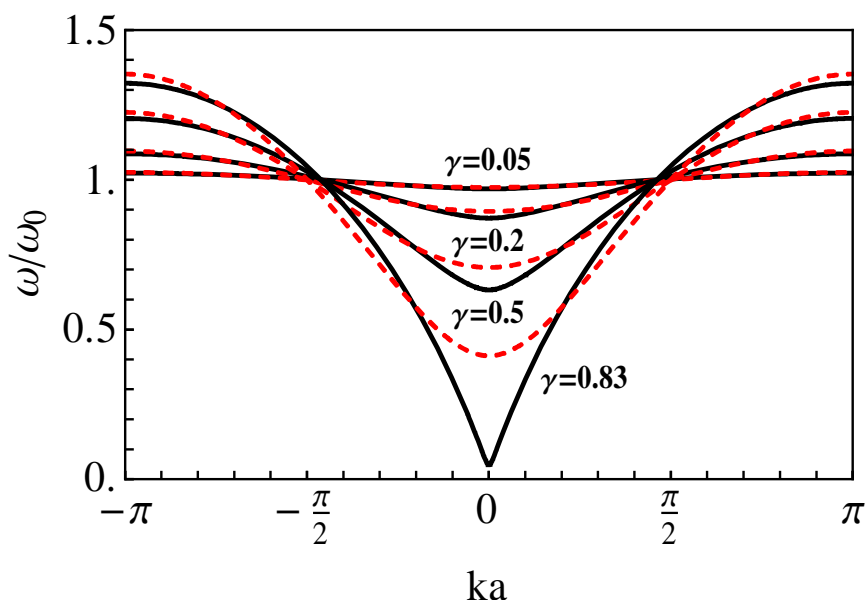
Slika 1. Funkcija  $C(ka)$  znotraj prve Brillouinove cone (črno) in njen približek prvega reda: funkcija  $\cos(ka)$  (rdeče, črtkano).

Opazimo: funkcija  $C(ka)$  je simetrična okrog  $k = 0$  kjer ima tudi maksimum, z večanjem  $|k|$  monotono pada, preide ničlo še pri  $|ka| < \frac{\pi}{2}$  in končno doseže minimum na robu prve Brillouinove cone pri  $ka = \pm\pi$ . Na prvi pogled je podobna kosinusu  $\cos(ka) \approx C(ka)$ , kar je tudi prvi in največji člen v vsoti iz definicije funkcije  $C(ka)$ , vendar je  $C(ka)$  okrog maksimuma ožja in po vrednosti večja, okrog minimuma pa širša in po absolutni vrednosti manjša od kosinusa. Vrednost funkcije  $C(ka)$  v maksimumu je:  $C(0) = \zeta(3) \approx 1.202$  v minimumu pa:  $C(\pm\pi) = -\frac{3}{4}\zeta(3) \approx 0.902$ , kjer je  $\zeta(v) = \text{Li}_v(1)$  Riemannova zeta funkcija reda  $v$ .

Disperzijska zveza za longitudinalne polarizacijske velove oz. optične fonone povezana s funkcijo  $C(ka)$  na zelo preprost način:

$$\omega(k) = \pm\omega_0\sqrt{1 - \gamma \cdot C(ka)} \quad ; \quad \gamma = \frac{\alpha}{\pi\epsilon_0 a^3}$$

kjer smo uvedli brezdimenzijsko polarizabilnost  $\gamma$ , zato zlahka prenesemo spoznanja o obnašanju funkcije  $C(ka)$  na obnašanje disperzijske zveze  $\omega(k)$ .



Slika 2. Disperzijska zveza s pravo funkcijo  $C(ka)$  (črno) in s približkom  $C(ka)$  z funkcijo  $\cos(ka)$  (rdeče, črtkano).

Vidimo, da ima disperzijska zveza minimum (za  $\alpha > 0$ ) pri  $k = 0$ , kjer doseže vrednost:  $\omega(k = 0) = \omega_0\sqrt{1 - \gamma \cdot \zeta(3)}$ , in maksimum pri  $ka = \pm\pi$ , kjer doseže vrednost  $\omega(k = 0) = \omega_0\sqrt{1 + \gamma \cdot \frac{3}{4}\zeta(3)}$ . Z večanjem brezdimenzijske polarizabilnosti  $\gamma$  se maksimum večja, minimum disperzijske zveze pa niža in vse bolj približuje nič. Pojavu približevanja minimuma disperzijske zveze ničelni frekvenci s povečevanjem danega parametra (v tem primeru brezdimenzijske polarizabilnosti  $\gamma$ ) pravimo *mehčanje* lastnih načinov (v tem primeru optičnih fononov, ki jim tako za  $\alpha > 0$  pravimo *mehki optični fononi*) in je tipičen prvi pokazatelj bližine faznega prehoda (v tem primeru, kot bomo videli, prehoda v feroelektrično fazo).

Z večanjem polarizabilnosti, vendar še preden minimum disperzijske zveze doseže ničlo, postaja disperzijska zveza mehkih optičnih fononov (okrog minimuma pri  $k = 0$ ) na pogled vedno bolj

podobna zvezi:  $\omega = c|k|$  (ki velja npr. za akustično mehansko valovanje kristalov blizu  $k = 0$ , ter za elektromagnetno valovanje v praznem prostoru).

#### d) Prehod v feroelektrično fazo

Če je polarizabilnost večja od kritične vrednosti polarizabilnosti  $\alpha_c$ :

$$\gamma > \gamma_c = \frac{1}{\zeta(3)} \approx 0.832 \quad \Leftrightarrow \quad \alpha > \alpha_c = \pi \varepsilon_0 a^3 \zeta(3) \approx 3.776 \cdot \varepsilon_0 a^3$$

bi iz gibalne enačbe dobili lastno frekvenco  $\omega(k = 0)$ , ki je imaginarna. To pomeni, da, vsaj v harmonskem približku k gibalni enačbi (torej za majhne električne dipolne momente), s časom amplituda »nihanja« električnega dipolnega momenta z  $k = 0$  (konstantna polarizacija vzdolž verige) eksponentno raste (oz. teoretično, lahko tudi eksponento pada).

Fizikalna interpretacija takšne situacije je naslednja: desna stran gibalne enačbe, ki je sorazmerna sili, ki jo čuti gibljiv naboj v našem modelu, je za  $\alpha > \alpha_c$  pri  $k = 0$  pozitivno število (krat električni dipolni moment  $\vec{p}_n$ ), kar pomeni, da takrat sila zaradi lokalnega električnega polja  $\vec{E}_n$  (ki želi odtrgati gibljiv naboj v stran od mirujočega naboja) premaga harmonično vezavno silo, ki bi vezala gibljiv naboj na mirujoč naboj. Z drugimi besedami, gibljiv električni naboj postane prost (in začne prenašati neto električni tok – veriga začne prevajati), saj ga sila lokalnega električnega polja odtrga v stran od mirujočega naboja; v približku harmonskega vezavnega potenciala.

Vendar pa je bil harmonski vezavni potencial zgolj približek, ki je veljal zgolj za majhne odmike gibljivega naboja od mirujočega naboja, kar pa v primeru  $\alpha > \alpha_c$  in  $k = 0$  gotovo ne drži. In sicer, če upoštevamo še naslednji člen v Taylorjevem razvoju vezavnega potenciala  $V_{vez.}$ , ki je tipično oblike:  $\frac{1}{4} \lambda^2 \omega_0^2 r^4$  (tipično z  $\lambda^2 > 0$ , da je stanje (bolj) vezano – sicer smo še vedno v režimu električnega prevajanja verige) dobimo popravljeno gibalno enačbo, ki velja tudi za nekoliko večje polarizacije, ki pa ni več linearna:

$$\frac{\partial^2 \vec{p}_n}{\partial t^2} = -\omega_0^2 \vec{p}_n - \lambda^2 \omega_0^2 |\vec{p}_n|^2 \vec{p}_n + \alpha \omega_0^2 \vec{E}_n \quad ; \quad \forall n \in \{0, 1, \dots, N-1\}$$

Za  $\lambda^2 > 0$  obstaja sedaj za  $\alpha > \alpha_c$  (in sicer le za  $\alpha > \alpha_c$ )  $k = 0$  rešitev z  $\omega = 0$  (torej spontana in konstantna longitudinalna polarizacija vseh molekul), ki ima vrednost električnega dipolnega momenta posamezne molekule ( $\vec{p}_0 = p_0 \hat{e}_x$ ):

$$p_0 = \pm \frac{1}{\lambda} \sqrt{\frac{\alpha}{\alpha_c} - 1}$$

Za  $\alpha < \alpha_c$  rešitev s konstantno polarizacijo ne obstaja. Tako vidimo, da smo za  $\alpha > \alpha_c$  prešli v področje nove termodinamske faze verige dipolov, in sicer smo prešli iz paraelektrične v *feroelektrično* fazo (pri  $\alpha > \alpha_c$  se je pojavila neničelna spontana polarizacija molekul). Odvisnost ravnovesne polarizacije od  $\alpha$  je tukaj korenske oblike (torej s kritičnim eksponentom 0.5).

### 3. Zaključek

V tej nalogi smo obravnavali (longitudinalne) mehke optične fonone v 1D verigi polarizabilnih molekul. Izračunali smo disperzijsko zvezo mehkih optičnih fononov in obravnavali prehod iz paraelektrične v feroelektrično fazo pri spreminjanju polarizabilnosti molekul  $\alpha$ . Razširitev tega te obravnave bi bila še obravnava transverzalnih optičnih fononov (Mihály, naloga 2.16), pri katerih pa bi se v osnovi spremenil le člen  $\underline{E}p$  na:

$$\underline{E}p = -\frac{1}{2} \left( \frac{1}{\pi \epsilon_0 a^3} \cdot C(ka) \right) p$$

preostanek obravnave bi ostal enak. Za transverzalne optične fonone bi tako izpeljali, da se mehčanje lastnih načinov (približevanje lastne frekvence nihanja ničelni frekvenci) zgodi tokrat na robu prve Brillouinove cone, torej pri  $ka = \pm\pi$ , namesto pri  $k = 0$  kot pri longitudinalnih optičnih fononih. Disperzijska zveza bi bila:

$$\omega^{tr.}(k) = \pm \omega_0 \sqrt{1 + \frac{1}{2} \gamma \cdot C(ka)} \quad ; \quad \gamma = \frac{\alpha}{\pi \epsilon_0 a^3}$$

Iz te bi izpeljali drugačno kritično polarizacijo:

$$\gamma_c^{tr.} = \frac{8}{3\zeta(3)} = \frac{8}{3} \gamma_c^{long.} \approx 2.218$$

in dobili za  $\gamma > \gamma_c^{tr.}$  ob upoštevanju dodatnega člena v Taylorjevem razvoju vezavnega potenciala (z  $\lambda^2 > 0$ ) tokrat fazni prehod v *anfiferoelektrično* ureditev.

Naslednja razširitev bi pa bila še obravnava učinka neničelnega zunanje električnega polja. K vrednosti  $\vec{E}_n$  bi prišteli še člen  $\vec{E}_{zun.} \neq 0$ . Tako bi, v približku harmonskega vezavnega potenciala (ki je veljavel le za  $\gamma < \gamma_c$ ), dobili nehomogeno linearno enačbo. Tokrat bi dobili (neničelno) rešitev za polarizacijo posamezne molekule  $p$  z  $\omega = 0$  (konstantna polarizacija) za vsak  $k$ , ki bi bila (za longitudinalno električno polje in longitudinalno polarizacijo):

$$p = \left( \frac{\alpha}{\gamma \cdot C(ka) - 1} \right) E_{zun.} = \alpha_{eff.}^{long.}(k) E_{zun.}$$

in s tem dobili popravljeno (efektivno) longitudinalno polarizabilnost verige (za  $\alpha < \alpha_c^{long.}$ ):

$$\alpha_{eff.}^{long.}(k) = \frac{(+\alpha)}{\gamma \cdot C(ka) - 1}$$

Za efektivno transverzalno polarizabilnost pa (za  $\alpha < \alpha_c^{tr.}$ ):

$$\alpha_{eff.}^{tr.}(k) = \frac{(-\alpha)}{\frac{1}{2} \gamma \cdot C(ka) + 1}$$

Za  $k = 0$  pri longitudinalni in  $ka = \pm\pi$  pri transverzalni efektivni polarizabilnosti dobimo s tem ravno Curie-Weissov zakon (posledično:  $\alpha_{eff.}$  divergira pri  $\alpha = \alpha_c$ ), kjer igra  $\alpha$  vlogo temperature.