

# Eksperimentalna istraživanja fononskih pobuđenja

« Fizika čvrstog stanja »

Ivo Batistić

Fizički odsjek, PMF  
Sveučilište u Zagrebu

predavanja 2014/2015 (zadnja inačica 6. veljače 2015.)

# Pregled predavanja

Infracrvena spektroskopija

Ramanova spektroskopija

Neutronska spektroskopija

Dodatci

# Eksperimentalna istraživanja fononskih pobuđenja

Fononska (i druga) pobuđenja mogu se eksperimentalno istražiti pomoću raspršenja zraka čestica ili svjetlosti na tijelima.

Među velikim brojem različitih metoda navedimo samo neke:

- ▶ Infracrvena (IR) spektroskopija: apsorpcija/transmisija EM zračenja
- ▶ Ramanova spektroskopija: neelastično raspršenje EM zračenja
- ▶ Neutronske raspršenje: neelastično raspršenje neutrona

# Infracrvena spektroskopija

# EM zračenje u sredstvu

Neka zraka svjetlosti koja pada na površinu kristala.

- ▶ Jedan dio zračenja se reflektira, a drugi dio prolazi kroz kristal.
- ▶ Prolazna zraka na svom putu može stvarati pobuđenja i tako gubiti svoj intenzitet. Ako su takovi procesi mogući  $\Rightarrow$  dio prolazne zrake se apsorbira u kristalu.

Za EM zračenje unutar tijela vrijedi:

$$\vec{k}^2 = \epsilon(\omega) \frac{\omega^2}{c^2}$$

Gušenje (apsorpcija) postoji ako  $\vec{k}$  ima imaginarnu komponentu koja dolazi od imaginarnog dijela dielektrične funkcije  $\epsilon(\omega)$ :

$$n(\omega) = n' + i n'' \quad (\text{indeks loma}) \quad \text{i} \quad \epsilon(\omega) = \epsilon' + i \epsilon''$$

Pri tome je veza između dielektrične funkcije i indeksa loma:

$$\begin{aligned}\epsilon' &= n'^2 - n''^2 \\ \epsilon'' &= 2n' n''\end{aligned}$$

# EM zračenje u sredstvu

Tada je su realni i imaginarni dio valnog broja:

$$k' = \frac{\omega}{c} n' = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\omega}{c} \sqrt{|\epsilon| + \epsilon'}$$

$$k'' = \frac{\omega}{c} n'' = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\omega}{c} \sqrt{|\epsilon| - \epsilon'}$$

$$|\epsilon| = \sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2}$$

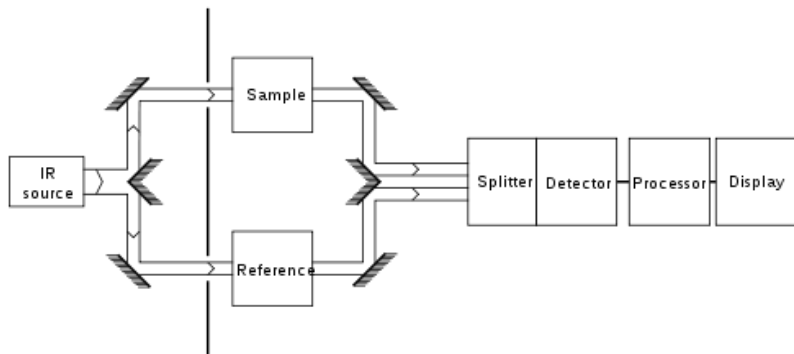
Imaginarni dio valnog broja  $k''$  postoji samo ako postoji imaginarni dio dielektrične funkcije. Imaginarni dio dielektrične funkcije opisuje apsorpciju zračenja u sredstvu.

Treba naglasiti radi se o **vrlo malim valnim brojevima**:

$$|k| \sim \frac{\omega_{ph}}{c} \approx 0.$$

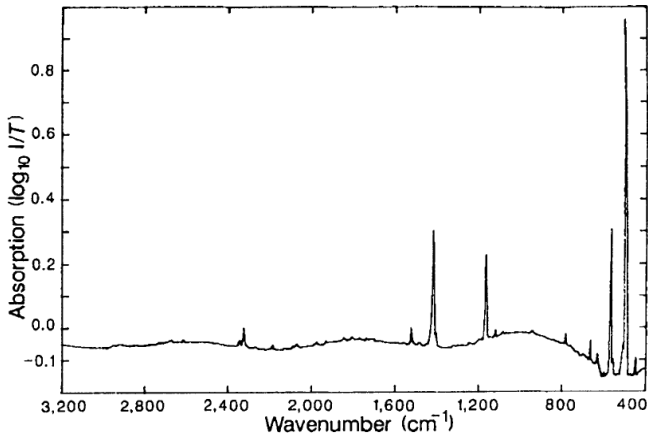
EM zračenje može pobuđivati samo one fonone koji induciraju električni dipolni moment. Za takva fononska pobuđenja kažemo da su **infracrveno aktivna**.

# Schema uređaja za mjerenje infracrvene apsorpcije



Schema uređaja za mjerenje infracrvene apsorpcije. Ulazna zraka se razdvaja na dva dijela, jedan koji sadrži podatke o zruci koja je prošla kroz kristal i čiji je jedan dio apsorbiran te drugi dio koji sadrži podatke o reflektiranom dijelu zrake.

# Primjer: infracrvena apsorpcija C<sub>60</sub> molekula



Infracrveni spektar 2  $\mu\text{m}$  debelog sloja krutog C<sub>60</sub> na silicijumovoj podlozi. Vrhovi u spektru odgovaraju IR aktivnim fononskim pobuđenjima C<sub>60</sub> molekule. Iz rada W. Krätschmer et al., *Nature* **347** (1990) 354.



## Primjer: IR apsorpcija dvoatomnog lanca

Promatramo lanac koji ima dvije vrste iona različitih naboja u jediničnoj ćeliji. Pretpostavit ćemo da su pomaci atoma samo u jednom smjeru (smjer električnog polja EM vala). Sličan primjer već smo imali kada smo govorili o optičkim titranjima.

**Postoji razlika:** ioni su izloženi dodatnoj sili koja dolazi od EM zračenja (tj. lokalnog električnog polja  $E_{loc}$ ).

Jednadžbe gibanja su:

$$M_1 \ddot{u}_n = -K(2u_n - v_n - v_{n-1}) + qE_{loc}(n, t)$$

$$M_2 \ddot{v}_n = -K(2v_n - u_{n+1} - u_n) - qE_{loc}(n, t)$$

Pretpostavili smo da su naboji iona  $\pm q$ .

# Primjer: IR apsorpcija dvoatomnog lanca

Neka je EM zračenje monokromatsko frekvencije usporedive s fononskim frekvencijama:

$$k = \frac{\omega_{ph}}{c} \approx 0$$

Zračenje će pobuditi samo fononska titranja valne duljine  $k \approx 0$  pa se prostorna ovisnost deformacije rešetke može zanemariti:

$$\begin{aligned}M_1 \ddot{u} &= -2K(u - v) + qE_{loc}(t) \\M_2 \ddot{v} &= -2K(v - u) - qE_{loc}(t)\end{aligned}$$

Za monokromatsko električno polje:

$$E_{loc}(t) = E_{loc} e^{i\omega t}$$

tražimo rješenje:

$$\begin{pmatrix} u(t) \\ v(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} U \\ V \end{pmatrix} e^{i\omega t}$$

## Primjer: IR apsorpcija dvoatomnog lanca

Amplitude titranja zadovoljavaju sustav jednažbi:

$$\begin{aligned}U(2K - M_1\omega^2) + V(-2K) &= +qE_{loc}(t) \\V(-2K) + V(2K - M_2\omega^2) &= -qE_{loc}(t)\end{aligned}$$

Električno polje pomiče ione različitih naboja u različite smjerove.



Električno polje inducira dipolni moment u jediničnoj ćeliji:

$$p = q(U - V) = q^2 \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \frac{1}{\omega_{TO}^2 - \omega} E_{loc}$$

gdje je:

$$\omega_{TO}^2 = K \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) = \frac{K}{M_R} \quad (M_R = \text{reducirana masa})$$

frekvencija optičkih fononskih titranja u granici  $k \rightarrow 0$ . S indeksom  $TO$  naznačili smo da su to **transverzalna optička titranja**, u smjeru električnog polja koje jest transverzalno (okomito na  $k$ ).

# Primjer: IR apsorpcija dvoatomnog lanca

Inducirani dipolni moment doprinosi polarizabilnosti:

$$P = Np = \frac{Nq^2}{M_R(\omega_{TO}^2 - \omega^2)} E_{loc} = N\alpha(\omega) E_{loc}$$

Lokalno električno polje u kristalu s kubičnom simetrijom:

$$\begin{aligned}\vec{E}_{loc} &= \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} \\ \vec{D} &= \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_r \epsilon_0 \vec{E}\end{aligned}$$

pa je:

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{N\alpha(\omega)}{3\epsilon_0} \quad (\text{Clausius-Mossottijeva relacija})$$

gdje je

$$\alpha(\omega) = \frac{q^2}{M_R(\omega_{TO}^2 - \omega^2)} \quad (\text{polarizabilnost jedinične ćelije})$$

# Polarizabilnost

Izraze za polarizabilnost i dielektričnu funkciju treba modificirati uzimajući u obzir kauzalnost. Odgovor sustava ne smije se dogoditi prije nego što se pojavi električnog polja koje je induciralo odgovor. Općenito:

$$p(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \alpha(t-t') E(t')$$

pri tome je:

$$\alpha(t-t') = \begin{cases} \neq 0 & t > t' \\ \equiv 0 & t < t' \end{cases}$$

To se postiže dodavanjem infinitezimalno malog imaginarnog dijela polu polarizabilnosti

$$\frac{q^2}{M_R(\omega_{TO}^2 - \omega^2)} \longrightarrow \frac{q^2}{M_R [\omega_{TO}^2 - (\omega + i\eta)^2]}$$

Polarizabilnost ima polove u donjem dijelu kompleksne  $\omega$  ravnine:

$$\omega = \pm\omega_{TO} - i\eta$$

Ako fononsko titranje ima gušenje, imaginarni dio pola ima na konačnu vrijednost proporcionalnu konstanti gušenja.

# Polarizabilnost

Ako postoji više IR aktivnih fononskih titranja tada svaki od njih doprinosi polarizabilnosti. Općenito, može se zapisati:

$$\begin{aligned}\alpha(\omega) &= \sum_{\lambda} \frac{e^2 f_{\lambda}}{M_{\lambda}(\omega_{\lambda}^2 - (\omega + i\eta)^2)} \\ &= \sum_{\lambda} f_{\lambda} \frac{e^2}{2M_{\lambda}\omega_{\lambda}} \left[ \frac{1}{\omega_{\lambda} - i\eta_{\lambda} - \omega} + \frac{1}{\omega_{\lambda} + i\eta_{\lambda} + \omega} \right]\end{aligned}$$

Imaginarni dio je:

$$\alpha''(\omega) = \sum_{\lambda} f_{\lambda} \pi \frac{e^2}{2M_{\lambda}\omega_{\lambda}} [\delta(\omega - \omega_{\lambda}) - \delta(\omega + \omega_{\lambda})]$$

u granici kada svi  $\eta_{\lambda} \rightarrow 0+$ .

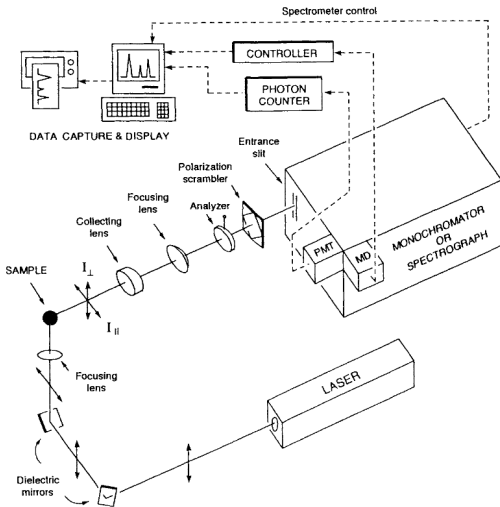
Polovi u polarizabilnosti (i dielektričnoj funkciji) znače postojanje imaginarnog dijela koji ima oštar vrh ( $\delta$ -funkcija) na frekvenciji jednakoj realnom dijelu pola, tj.  $\omega_{TO}$  ili  $\omega_{\lambda}$ . To su vrhovi koji se vide u mjerenjima apsorpcije.

# Ramanova spektroskopija

# Ramanovo raspršenje EM zračenja

Uzorak se izlaže monokromatskom EM valu.

Radi se spektralna analiza raspršenog zračenja: intenzitet kao funkcija frekvencije.





# Ramanovo raspršenje

Intenzitet (udarni presjek) može se izračunati računom smetnje iz hamiltonijana međudjelovanja elektromagnetskih valova i tvari:

$$H_{int} = \underbrace{-q \int d\vec{r} \vec{J}_p \cdot \vec{A}}_{\text{doprinosi tek u 2. redu r.s.}} + \frac{q^2}{2m} \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \vec{A}^2$$

## Pojednostavljeni poluklasični G. Placzekov pristup:

- ▶ Upadna zraka inducira dipolni moment:

$$\mathbf{p}_i(t) = \sum_j \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \alpha_{ij}(t-t') \epsilon_0 \mathbf{E}_j(t')$$

- ▶ Inducirani dipol dipol oscilira i tako zrači. Za upadni monokromatski val i izotropnu sredinu intenzitet zračenja je:

$$I(\omega) = \frac{1}{32\pi^2 \epsilon_0 c^3} \overline{|\ddot{\mathbf{p}}|^2} \sim \omega^4 |\alpha(\omega)|^2 |\vec{E}_0|^2$$

# Ramanovo raspršenje

- ▶ Najintenzivnije zračenje je na frekvenciji upadnog vala.
- ▶ Međutim, procesi emisije ili apsorpcije fonona mogu dovesti do zračenja na manjim ili višim frekvencijama.

U eksperimentima se koristi zračenje čije su valne duljine puno veće od međuatomskih razmaka:

$$k = \frac{\omega}{c}, k' = \frac{\omega'}{c} \ll \frac{2\pi}{a} \quad \Rightarrow \quad k, k' \approx 0$$

Impuls emitiranog/apsorbiranog fonona također je zanemarivo mali:

$$|\vec{k}' - \vec{k}| \approx 0$$

**U daljnjim razmatranjima Ramanovog raspršenja pretpostavlja se da je deformacija rešetke prostorno neovisna!**

# Ramanovo raspršenje

Polarizabilnost ovisi o deformaciji rešetke. Ako je deformacija mala, polarizabilnost se može razviti u red potencija po deformaciji:

$$\alpha(t, \vec{u}) \approx \alpha_0(t) + \sum_{i=x,y,z} u_i(t) \frac{\partial \alpha}{\partial u_i(t)} + \dots$$

Vremenska ovisnost deformacije sadrži doprinose različitih fononskih titranja:

$$\vec{u}(t) \sim \sum_{\lambda} \vec{e}_{\lambda} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_{\lambda}}} \left( a_{\lambda} e^{-i\omega_{\lambda}t} + a_{\lambda}^{\dagger} e^{+i\omega_{\lambda}t} \right)$$

To znači da električni dipolni moment ima dodatnu vremensku ovisnost:

$$\vec{p}(t) \sim \vec{p} e^{-i\omega t} + \sum_{\lambda} \underbrace{\vec{A}_{\lambda} a_{\lambda} e^{-i(\omega+\omega_{\lambda})t}}_{\lambda \text{ EM val apsorbira fonon}} + \underbrace{\vec{A}_{\lambda} a_{\lambda}^{\dagger} e^{-i(\omega-\omega_{\lambda})t}}_{\lambda \text{ EM val emitira fonon}}$$

Koeficijenti  $\vec{A}_{\lambda}$  su članovi u razvoju dipolnog momenta  $\vec{p}$  po deformaciji.

# Ramanovo raspršenje

Procesi u kojima se apsorbira ili emitira fonon imaju intenzitete:

$$I(\omega + \omega_\lambda) \sim (\omega + \omega_\lambda)^4 \overline{|\langle f|a_\lambda|i \rangle|^2}$$

$$I(\omega - \omega_\lambda) \sim (\omega - \omega_\lambda)^4 \overline{|\langle f|a_\lambda^\dagger|i \rangle|^2}$$

Srednja vrijednost operatora  $A$  se izračunava:

$$\overline{|\langle f|A|i \rangle|^2} = \sum_i p_i \sum_f \langle i|A^\dagger|f \rangle \langle f|A|i \rangle$$

sumiranjem po mogućim konačnim stanjima  $|f \rangle$  i usrednjenjem po početnom stanju  $|i \rangle$  koje ima vjerojatnost  $p_i$ .

# Ramanovo raspršenje

Tako se dobiva:

$$I(\omega + \omega_\lambda) \sim (\omega + \omega_\lambda)^4 (n_\lambda) \quad (\text{anti-Stokes, apsorpcija})$$

$$I(\omega - \omega_\lambda) \sim (\omega - \omega_\lambda)^4 (n_\lambda + 1) \quad (\text{Stokes, emisija})$$

gdje je:

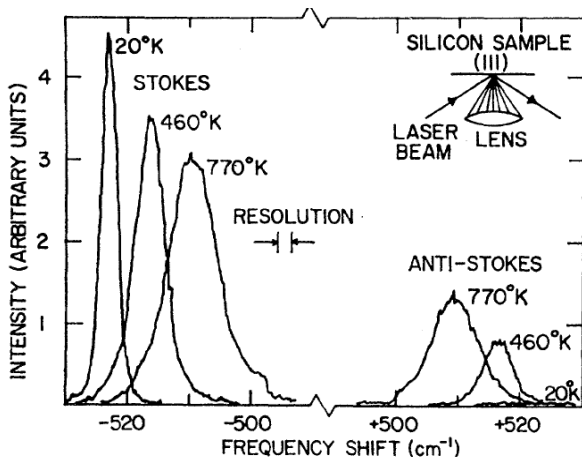
$$n_\lambda = \frac{1}{e^{\hbar\omega_\lambda/k_B T} + 1}$$

srednji broj fononskih pobuđenja na danoj temperaturi.

Usporedba intenziteta:

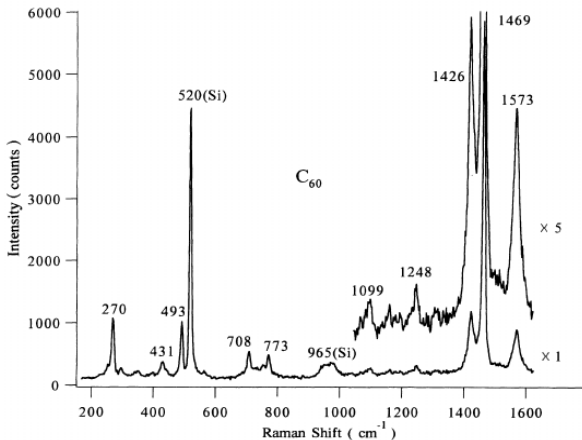
$$\frac{I_{\text{Stokes}}}{I_{\text{anti-Stokes}}} = \left( \frac{\omega - \omega_\lambda}{\omega + \omega_\lambda} \right)^4 \exp\left( \frac{\hbar\omega_\lambda}{k_B T} \right)$$

# Primjer: Ramanovo raspršenje na siliciju



Temperaturna ovisnost Ramanovog raspršenja na siliciju. Uzeto iz rada T.R. Hart at al., Phys. Rev. **B** 1 (1970) 638. Konačna širina linija koja se povećava s temperaturom povezana je uz vrijeme života fononskih pobuđenja.

# Primjer: Ramanovo raspršenje na C<sub>60</sub>



Ramanovo raspršenje na C<sub>60</sub>. Uzeto iz rada P. Zhou et al., Phys. Rev. **B 46** (1992) 2595.

# Ramanovo raspršenje

- ▶ U kristalima s centralnom simetrijom (inverzijom) razvoj polarizabilnosti po deformaciji sadrži samo simetrična fononska pobuđenja - ona koja ne mijenjaju predznak kada  $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ .
- ▶ S druge strane, IR aktivni fononi su samo oni kojima deformacija mijenja predznak prilikom inverzije koordinatnog sustava.
- ▶ U kristalima s centralnom simetrijom fononi su ili IR aktivni ili Raman aktivni. IR i Raman se međusobno nadopunjavaju.
- ▶ Mogući su procesi u kojima dolazi do stvaranja ili poništenja dvaju fononskih pobuđenja. U tim slučajevima nema ograničenja na male valne brojeve. Ovi procesi se vide kao široka pozadina (bez istaknutih vrhova) u spektru  $I(\omega)$ ,



# Rezonantno Ramanovo raspršenje

Lokalizirana fononska i elektronska pobuđenja je teško detektirati jer je njihova koncentracija mala.  $\Rightarrow$  Mali se njihovi doprinosi u IR ali također i u Ramanovom raspršenju.

Često su lokalizirana fononska pobuđenja povezana s lokaliziranim elektronskim stanjima. Mijenjajući frekvenciju upadnog EM vala moguće je pogoditi frekvenciju pobuđivanja lokaliziranog elektronskog stanja. Tada će doći **rezonantnog Ramanovog raspršenja**, vrlo jakog pojačanja raspršenja na lokaliziranim fononskim titranjima.

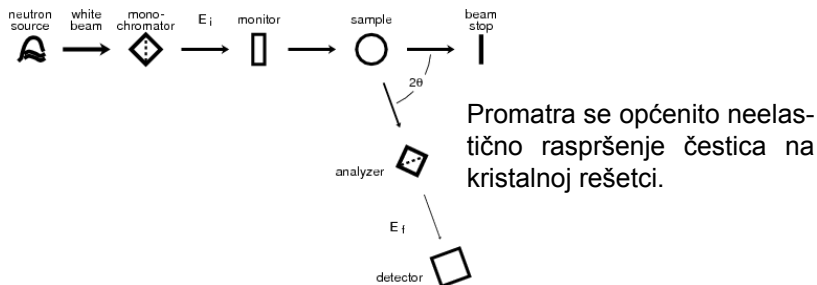
Rezonantno Ramanovo raspršenje se dobiva u drugom redu računa smetnje u energiji međudjelovanja:

$$H_{int} = -q \int d\vec{r} \vec{J}_p \cdot \vec{A} + \frac{q^2}{2m} \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \vec{A}^2$$

kada se pojavljuju se članovi ovisni o frekvenciji ulaznog EM vala.

# Neutronska spektroskopija

# Udarni presjek u neutronsom raspršenju



- ▶ Upadni snop je valnog broja  $\vec{k}$ , a raspršena zraka  $\vec{k}'$
- ▶ Početno stanje kristala  $|i\rangle$ , energije  $e_i$  se mijenja u konačno stanje  $|f\rangle$ , energije  $e_f$ .

Udarni presjek u 1. Bornovoj aproksimaciji:

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} = \frac{k'}{k} \left( \frac{M}{2\pi} \right)^2 | \langle \vec{k}', f | H_{int} | \vec{k}, i \rangle |^2 \delta(\omega + e_i - e_f)$$

# Udarni presjek

Ulazni snop čestica i raspršena zraka opisani su ravnim valovima:

$$\langle \vec{r} | \vec{k} \rangle = e^{i\vec{r} \cdot \vec{k}} \quad \langle \vec{r} | \vec{k}' \rangle = e^{i\vec{r} \cdot \vec{k}'}$$

Raspršenje se događa na identičnom skupu čestica (čvorišta kristalne rešetke) koje međudjeluju s česticama iz snopa potencijalom  $V(\vec{r})$ . Hamiltonijan međudjelovanja:

$$H_{int} = \sum_j V(\vec{r} - \vec{R}_j)$$

Tada je:

$$\begin{aligned} \langle \vec{k}', f | H_{int} | \vec{k}, i \rangle &= \langle f | \int d\vec{r} e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}} H_{int} | i \rangle \\ &= \left( \sum_j \langle f | e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{R}_j} | i \rangle \right) \cdot \underbrace{\int d\vec{r} e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}} V(\vec{r})}_{V_{\vec{k} - \vec{k}'}} \end{aligned}$$

# Udarni presjek

- ▶ Razlika početnog i konačnog valnog broja:  $\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}'$
- ▶ Početno stanje sustava nije poznato. U udarnom presjeku potrebno je uzeti sva moguća početna stanja  $|i\rangle$ , s termodinamičkom vjerojatnošću  $p_i$ .
- ▶ Konačno stanje sustava također nije poznato. U udarnom je presjeku potrebno je uzeti u obzir sva moguća konačna stanja.

$$\begin{aligned}\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} &= \frac{k'}{k} \left(\frac{M}{2\pi}\right)^2 \sum_{i,f} p_i |\langle \vec{k}', f | H_{int} | \vec{k}, i \rangle|^2 \delta(\omega + \mathbf{e}_i - \mathbf{e}_f) \\ &= \frac{k'}{k} \left(\frac{M}{2\pi}\right)^2 |V_{\vec{k}}|^2 \cdot \sum_{i,f} p_i \left( \sum_{j,l} \delta(\omega + \mathbf{e}_i - \mathbf{e}_f) \cdot \right. \\ &\quad \left. \langle i | e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_j} | f \rangle \langle f | e^{+i\vec{k}\cdot\vec{R}_l} | i \rangle \right)\end{aligned}$$

$\delta$ -funkcija se može prikazati pomoću integrala:

$$\delta(\omega + \mathbf{e}_i - \mathbf{e}_f) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i(\omega + \mathbf{e}_i - \mathbf{e}_f)t}$$

# Udarni presjek

čiji jedan dio može poslužiti kao vremenska ovisnost matričnog elementa:

$$\langle f | e^{+i\vec{k}\cdot\vec{R}_l(0)} | i \rangle e^{-i(\epsilon_i - \epsilon_f)t} = \langle f | e^{+i\vec{k}\cdot\vec{R}_l(t)} | i \rangle$$

Stoga je:

$$\begin{aligned} \sum_{i,f} p_i \left( \sum_{j,l} \langle i | e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_j} | f \rangle \langle f | e^{+i\vec{k}\cdot\vec{R}_l(t)} | i \rangle \right) \\ = \sum_{j,l} \langle e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_j(0)} e^{+i\vec{k}\cdot\vec{R}_l(t)} \rangle_T \end{aligned}$$

a udarni presjek:

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} = \underbrace{\frac{k'}{k} \left( \frac{M}{2\pi} \right)^2}_{A(\vec{k})} |V_{\vec{k}}|^2 \cdot \underbrace{\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_{j,l} \langle e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_j(0)} e^{+i\vec{k}\cdot\vec{R}_l(t)} \rangle_T}_{S(\omega, \vec{k})}$$

# Udarni presjek

- ▶ Veličina  $A(\vec{K})$  je **atomski faktor** koji opisuje raspršenje čestica na jednom čvorištu.
- ▶ Veličina  $S(\omega, \vec{K})$  je **strukturni faktor** koji sadrži sve bitne podatke o interferencijskim efektima - raspršenju na skupu čvorišta (kristalnoj rešetci).

Prostorna raspodjela točkastih čvorišta na kojima se raspršuju čestice je:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{R}_i)$$

a njen Fourierov transformat:

$$\rho_{\vec{k}} = \sum_i e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} = \int d\vec{r} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \rho(\vec{r})$$

Strukturni faktor se može zapisati kao:

$$S(\omega, \vec{K}) = \frac{1}{2\pi} \int d\vec{r} d\vec{r}' e^{i\vec{K} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')} \int dt e^{-i\omega t} \langle \rho(\vec{r}, 0) \rho(\vec{r}', t) \rangle_T$$

# Strukturni faktor na rešetki koja se giba

$$\begin{aligned} S(\omega, \vec{K}) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_{j,l} \langle e^{-i\vec{K}\cdot\vec{R}_j(0)} e^{+i\vec{K}\cdot\vec{R}_l(t)} \rangle_T \\ &= \sum_{j,l} e^{-i\vec{K}\cdot(\vec{R}_j^{(0)} - \vec{R}_l^{(0)})} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \langle e^{-i\vec{K}\cdot\vec{u}_j(0)} e^{+i\vec{K}\cdot\vec{u}_l(t)} \rangle_T \end{aligned}$$

gdje su položaji čvorišta u rešetki koja titra:

$$\vec{R}_i(t) = \vec{R}_i^{(0)} + \vec{u}_i(t)$$

prikazani preko ravnotežnog položaja  $\vec{R}_i^{(0)}$  i vektora pomaka  $\vec{u}_i(t)$ .



# Strukturni faktor na rešetki koja se giba

▶ POGLEDATI DETALJNIJI RAČUN

Kao konačni rezultat se dobiva:

$$S(\omega, \vec{K}) = \overbrace{S^{(0)}(\vec{K}) \delta(\omega)}^{\text{Braggovo elastično r.}} + \overbrace{S^{(1)}(\vec{K}, \omega)}^{\text{rasp. na 1 fononu}} + \overbrace{S^{(2)}(\vec{K}, \omega)}^{\text{rasp. na 2 fonona}} + \dots$$

gdje prvi član opisuje Braggovo elastično raspršenje:

$$S^{(0)}(\vec{K}) \delta(\omega) = e^{-2W} \left( \sum_{\vec{G}} \delta(\vec{K} - \vec{G}) \right) \delta(\omega)$$

čiji je intenzitet vrhova **reduciran** s Debye-Wallerovim faktorom ( $W$ ):

$$W = \sum_{\vec{q}, \lambda} \frac{1}{N} (\vec{K} \cdot \vec{e}_{\vec{q}, \lambda})^2 \frac{\hbar}{2M\omega_{\vec{q}, \lambda}} \left( n_{\vec{q}, \lambda} + \frac{1}{2} \right) \quad \text{Debye-Wallerov faktor}$$

# Debye-Wallerov faktor

Debye-Wallerov faktor se može aproksimirati kao:

$$\begin{aligned}W &= \sum_{\vec{q}, \lambda} \frac{1}{N} (\vec{K} \cdot \vec{e}_{\vec{q}, \lambda})^2 \frac{\hbar}{2M\omega_{\vec{q}, \lambda}} \left( n_{\vec{q}, \lambda} + \frac{1}{2} \right) \\&= \frac{V}{N} \sum_{\lambda} \int d\vec{q} \underbrace{(\vec{K} \cdot \vec{e}_{\vec{q}, \lambda})^2}_{\approx (1/3)K^2} \frac{\hbar}{4M\omega_{\vec{q}, \lambda}} \coth \left( \frac{\hbar\omega_{\vec{q}, \lambda}}{2k_B T} \right) \\&\approx \frac{K^2}{12N} \int_0^{\infty} d\omega D(\omega) \frac{\hbar}{M\omega} \coth \left( \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)\end{aligned}$$

Što u izotropnom sredstvu svodi se na:

$$2W = \frac{K^2}{3} \langle \vec{u}^2(n) \rangle$$

# Debye-Wallerov faktor

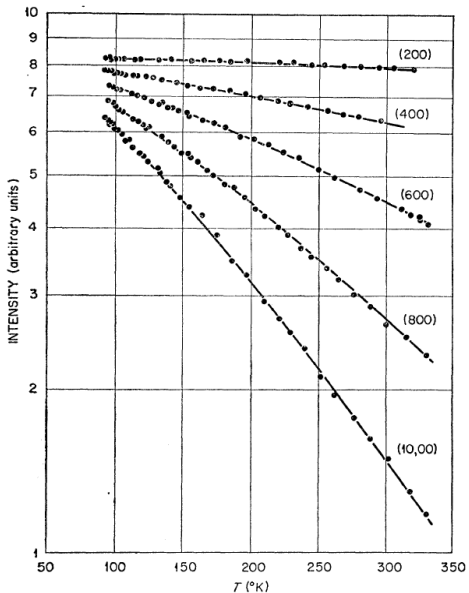
U Debyeovoj aproksimaciji:

$$2W = \begin{cases} \frac{3}{2} \frac{\hbar^2 \bar{K}^2}{2M} \frac{1}{k_B \Theta_D} \left[ 1 + \frac{2\pi^2}{3} \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^2 \right] & \text{za } T \ll \Theta_D \\ 6 \frac{\hbar^2 \bar{K}^2}{2M} \frac{1}{k_B \Theta_D} \left[ \frac{T}{\Theta_D} + \frac{1}{36} \frac{\Theta_D}{T} \right] & \text{za } T \gg \Theta_D \end{cases}$$

- ▶ Debye-Wallerov (DW) faktor u području niskih temperatura je zanemarivo mali.
- ▶ U području visokih temperatura ( $T \gg \Theta_D$ ) linearno raste s temperaturom.
- ▶ Za 1d- i 2d-sustav Debye-Wallerov divergira. U 1d-rešetci nema dugodosežnog uređenja. Nema  $\delta$ -funkcija u strukturnom faktoru.

# Debye-Wallerov faktor

Temperaturna ovisnost Braggovih vrhova u aluminiju. Posuđeno iz R.M. Nicklow i R.A. Young, Phys.Rev. **152** (1966) 591.



# Neelastična raspršenja

Prvi dio neelastičnog raspršenja u struktornom faktoru

$$S(\omega, \vec{K}) = \overbrace{S(\vec{K}) \delta(\omega)}^{\text{Braggovo elastično r.}} + \overbrace{S^{(1)}(\vec{K}, \omega)}^{\text{rasp. na 1 fononu}} + \overbrace{S^{(2)}(\vec{K}, \omega)}^{\text{rasp. na 2 fonona}} + \dots$$

dan je s:

$$S^{(1)}(\vec{K}, \omega) = e^{-2W} \sum_{\vec{q}, \lambda} \frac{1}{N} (\vec{K} \cdot \vec{e}_{\vec{q}, \lambda})^2 \frac{\hbar}{2M\omega_{\vec{q}, \lambda}} \left[ \underbrace{(n_{\vec{q}, \lambda} + 1) \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} e^{+i\omega_{\vec{q}, \lambda} t}}_{\delta(\omega - \omega_{\vec{q}, \lambda}) \text{ emisija fonona}} \overbrace{\left( \sum_{j,l} e^{-i\vec{K} \cdot (\vec{R}_j^{(0)} - \vec{R}_l^{(0)})} e^{+i\vec{q} \cdot (\vec{R}_j^{(0)} - \vec{R}_l^{(0)})} \right)}^{\sim \sum_{\vec{G}} \delta(\vec{K} - \vec{G} - \vec{q})} \right. \\ \left. + n_{\vec{q}, \lambda} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} e^{-i\omega_{\vec{q}, \lambda} t} \overbrace{\left( \sum_{j,l} e^{-i\vec{K} \cdot (\vec{R}_j^{(0)} - \vec{R}_l^{(0)})} e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{R}_j^{(0)} - \vec{R}_l^{(0)})} \right)}^{\sim \sum_{\vec{G}} \delta(\vec{K} - \vec{G} + \vec{q})} \right]$$

što opisuje procese apsorpcije i emisije jednog fonona.

# Neelastična raspršenja

Neelastični dio strukturnog faktora opisuje procese emisije i apsorpcije fonona. U slučaju jednofononskih procesa zakoni sačuvanja su zadovoljeni.

- ▶ Emisija jednog fonona:

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G} - \vec{q} \quad \text{i} \quad \epsilon_f = \epsilon_i - \omega_{\vec{q},\lambda}$$

- ▶ Apсорpcija jednog fonona:

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G} + \vec{q} \quad \text{i} \quad \epsilon_f = \epsilon_i + \omega_{\vec{q},\lambda}$$

(Napomena:  $\omega = \epsilon_f - \epsilon_i$  i  $\vec{K} = \vec{k}' - \vec{k}$ ).

Oba procesa se pojavljuju s termodinamičkim vjerojatnostima čiji je omjer:

$$\frac{\rho_{\text{emisija}}}{\rho_{\text{apsorpcija}}} = e^{\frac{\hbar\omega_{\vec{q},\lambda}}{k_B T}}$$

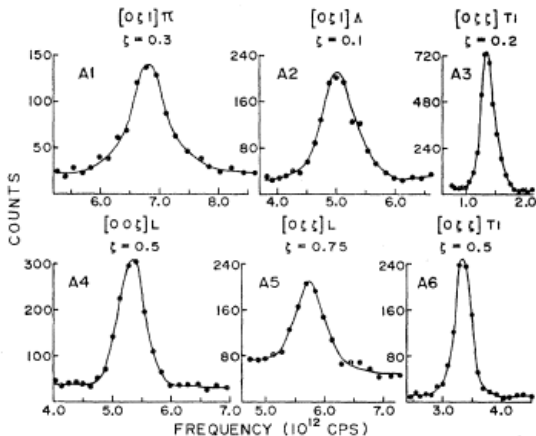
# Neelastična raspršenja

Imajući u vidu periodičnost fononske frekvencije u recipročnom prostoru, kombinirane jednačbe sačuvanja mogu se zapisati:

$$\frac{\hbar^2}{2M} k'^2 = \frac{\hbar^2}{2M} k^2 \pm \hbar\omega_\lambda \left( \frac{\vec{k}' - \vec{k}}{\hbar} \right)$$

- ▶ U eksperimentu su valni vektor ulaznog snopa čestica poznati.
- ▶ Za danu frekvenciju  $\omega_{\vec{q},\lambda}$ , jedina nepoznata veličina su tri komponente valnog broja raspršenih čestica.
- ▶ Gornja jednačba povezuje tri komponente valnog broja raspršenih čestica. **Radi se površini u 3d prostoru valnih brojeva.**
- ▶ Ako bi se fiksirao smjer izlaznih (raspršenih) čestica, gornja jednačba ima rješenje samo za jednu izlaznu energiju odnosno jedan iznos izlaznog valnog broja. (Tj. jedna energija po fononskoj grani.) To odgovara vrhovima ( $\delta$ -funkcijama) u  $S^{(1)}(\vec{K}, \omega)$ .
- ▶ Iz energije izlaznih čestica u određenom smjeru moguće se rekonstruirati kako fononska frekvencija ovisi o valnom broju.

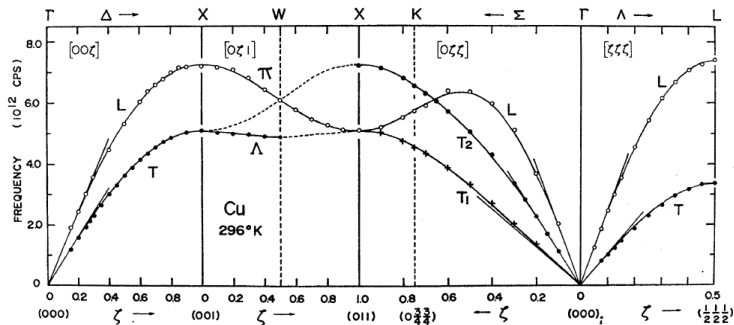
# Primjer: Cu



Neutronsko raspršenje na bakru. Vrhovi u energiji izlaznih neutrona za valne brojeve u (100) ravni u recipročnom prostoru. Posuđeno iz E.C. Svensson at al., Phys.Rev. **155** (1967) 619.

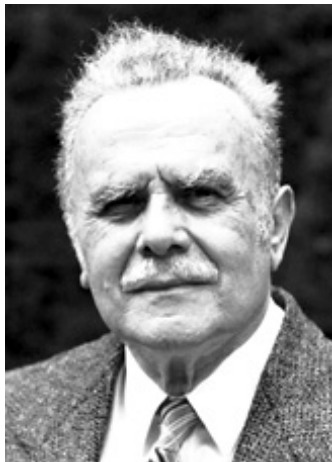


# Primjer: Cu



Fononski spektar bakra izmjeren neutronske raspršenjem i usporedba s teorijskim modelom. Posuđeno iz E.C. Svensson et al., Phys.Rev. **155** (1967) 619.

# Nobelove nagrade 1994 za razvoj neutronske spektroskopije



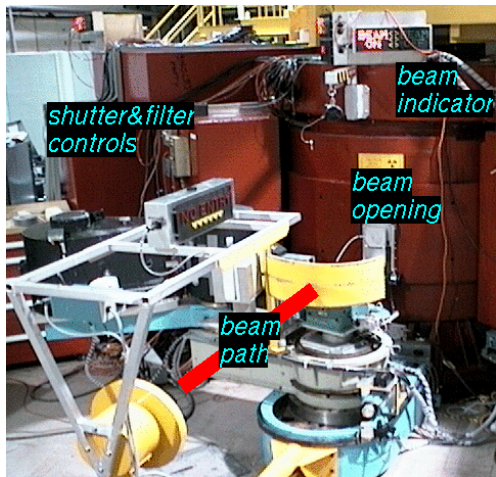
Bertram N. Brockhouse

[http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1994/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1994/)



Clifford G. Shull

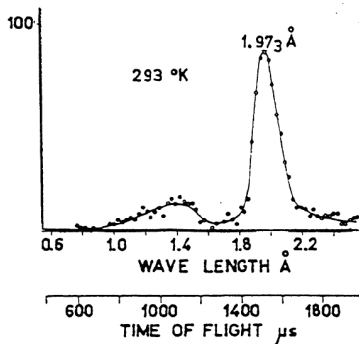
# Neutronski spektrometar s trostrukom osi



Neutronski spektrometar s trostrukom osi u *National Institute of Standards and Technology*.

# Neelastično neutronske raspršenje

- ▶ U raspršenjima u kojima sudjeluje više fonona ne postoji ograničenje kojim se može izdvojiti jedna frekvencija (ili nekoliko frekvencija) za jedan smjer raspršenih čestica.
- ▶ Raspršenje s višestrukom emisijom/apsorpcijom fonona stvara široku pozadinu u energijskom spektru raspršenih čestica.
- ▶ Na toj širokoj pozadini superponirani su vrhovi koji odgovaraju emisiji/apsorpciji samo jednog fonona.



Opaženi jednofononski vrhovi imaju konačnu širinu zbog konačnog vremena života fononskih pobuđenja.

# Dodatci

# Strukturni faktor

U proračunu strukturnog faktora potrebno je izračunati:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \langle e^{-i\vec{k}\cdot\vec{u}_j(0)} e^{+i\vec{k}\cdot\vec{u}_i(t)} \rangle_T$$

gdje su položaji čvorišta u rešetci koja titra:

$$\vec{R}_i(t) = \vec{R}_i^{(0)} + \vec{u}_i(t)$$

prikazani preko ravnotežnog položaja  $\vec{R}_i^{(0)}$  i vektora pomaka  $\vec{u}_i(t)$ :

$$\begin{aligned} \vec{u}_i(t) &= \sum_{\vec{q}} \frac{1}{\sqrt{N}} e^{+i\vec{q}\cdot\vec{R}_i^{(0)}} \vec{u}_{\vec{q}}(t) \\ &= \sum_{\vec{q}} \frac{\vec{e}_{\vec{q}}}{\sqrt{N}} e^{+i\vec{q}\cdot\vec{R}_i^{(0)}} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_{\vec{q}}}} \left( a_{\vec{q}} e^{-i\omega_{\vec{q}}t} + a_{-\vec{q}}^\dagger e^{+i\omega_{\vec{q}}t} \right) \end{aligned}$$

# Strukturni faktor na rešetki koja se giba

Vektor pomaka može se prikazati kao zbroj pomaka **nezavisnih** HO različitih valnih vektora  $\vec{q}$ . Operatori stvaranja i poništenja za različite valne vektore međusobno komutiraju pa srednju vrijednost možemo izračunavati za svaki valni vektor posebno:

$$\langle e^{-i\vec{K}\cdot\vec{u}_j(0)} e^{+i\vec{K}\cdot\vec{u}_l(t)} \rangle_T =$$

$$\prod_{\vec{q}} \left\langle \exp \left[ -i \frac{(\vec{K} \cdot \vec{e}_{\vec{q}})}{\sqrt{N}} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_{\vec{q}}}} e^{+i\vec{q}\cdot\vec{R}_j^{(0)}} (a_{\vec{q}} + a_{-\vec{q}}^\dagger) \right] \right\rangle$$

$$\exp \left[ -i \frac{(\vec{K} \cdot \vec{e}_{\vec{q}})}{\sqrt{N}} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_{\vec{q}}}} e^{+i\vec{q}\cdot\vec{R}_l^{(0)}} (a_{\vec{q}} e^{-i\omega_{\vec{q}}t} + a_{-\vec{q}}^\dagger e^{+i\omega_{\vec{q}}t}) \right] \Bigg\rangle_T$$

# Strukturni faktor na rešetki koja se giba

Doprinos i srednja vrijednost koja dolazi samo od jednog valnog broja ima opći oblik:

$$\langle \exp(-i\alpha a - i\beta a^\dagger) \exp(-i\gamma a - i\delta a^\dagger) \rangle = \exp\left(-(\alpha\beta + \gamma\delta)\left(n + \frac{1}{2}\right) + \alpha\delta(n+1) + \beta\gamma(n)\right)$$

gdje su:

$$\alpha = c e^{+i\vec{q}\cdot\vec{R}_j}$$

$$\beta = c e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}_j}$$

$$\gamma = c e^{+i\vec{q}\cdot\vec{R}_l} e^{-i\omega_{\vec{q}}t}$$

$$\delta = c e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}_l} e^{+i\omega_{\vec{q}}t}$$

$$c = \frac{(\vec{K}\cdot\vec{e}_{\vec{q}})}{\sqrt{N}} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_{\vec{q}}}}$$

$$n = \langle a^\dagger a \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_{\vec{q}}}{k_B T}} - 1}$$



# Strukturni faktor

Stoga kao konačni rezultat se dobiva:

$$\langle e^{-i\vec{k}\cdot\vec{u}_j(0)} e^{i\vec{k}\cdot\vec{u}_l(t)} \rangle_T = e^{-2W} e^{Q_{jl}(t)}$$

gdje su

$$W = \sum_{\vec{q},\lambda} \frac{1}{N} (\vec{k} \cdot \vec{e}_{\vec{q},\lambda})^2 \frac{\hbar}{2M\omega_{\vec{q},\lambda}} \left( n_{\vec{q},\lambda} + \frac{1}{2} \right) \quad \text{Debye-Wallerov faktor}$$

i

$$Q_{jl}(t) = \sum_{\vec{q},\lambda} \frac{1}{N} (\vec{k} \cdot \vec{e}_{\vec{q},\lambda})^2 \frac{\hbar}{2M\omega_{\vec{q},\lambda}} \left[ (n_{\vec{q},\lambda} + 1) e^{+i\vec{q}\cdot(\vec{R}_j^{(0)} - \vec{R}_l^{(0)})} e^{+i\omega_{\vec{q},\lambda}t} \right. \\ \left. + n_{\vec{q},\lambda} e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{R}_j^{(0)} - \vec{R}_l^{(0)})} e^{-i\omega_{\vec{q},\lambda}t} \right]$$

# Strukturni faktor

$$\begin{aligned} S(\omega, \vec{K}) &= \sum_{j,l} e^{-i\vec{K}\cdot(\vec{R}_j^{(0)} - \vec{R}_l^{(0)})} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \langle e^{-i\vec{K}\cdot\vec{u}_j(0)} e^{+i\vec{K}\cdot\vec{u}_l(t)} \rangle_T \\ &= \sum_{j,l} e^{-i\vec{K}\cdot(\vec{R}_j^{(0)} - \vec{R}_l^{(0)})} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} e^{-2W} e^{Q_{jl}(t)} \\ &= e^{-2W} \sum_{j,l} e^{-i\vec{K}\cdot(\vec{R}_j^{(0)} - \vec{R}_l^{(0)})} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \left( 1 + \underbrace{Q_{jl}(t) + \frac{1}{2}Q_{jl}^2(t) + \dots}_{\text{neelastični procesi}} \right) \end{aligned}$$

► POVRATAK NA NEELASTIČNO RASPRŠENJE