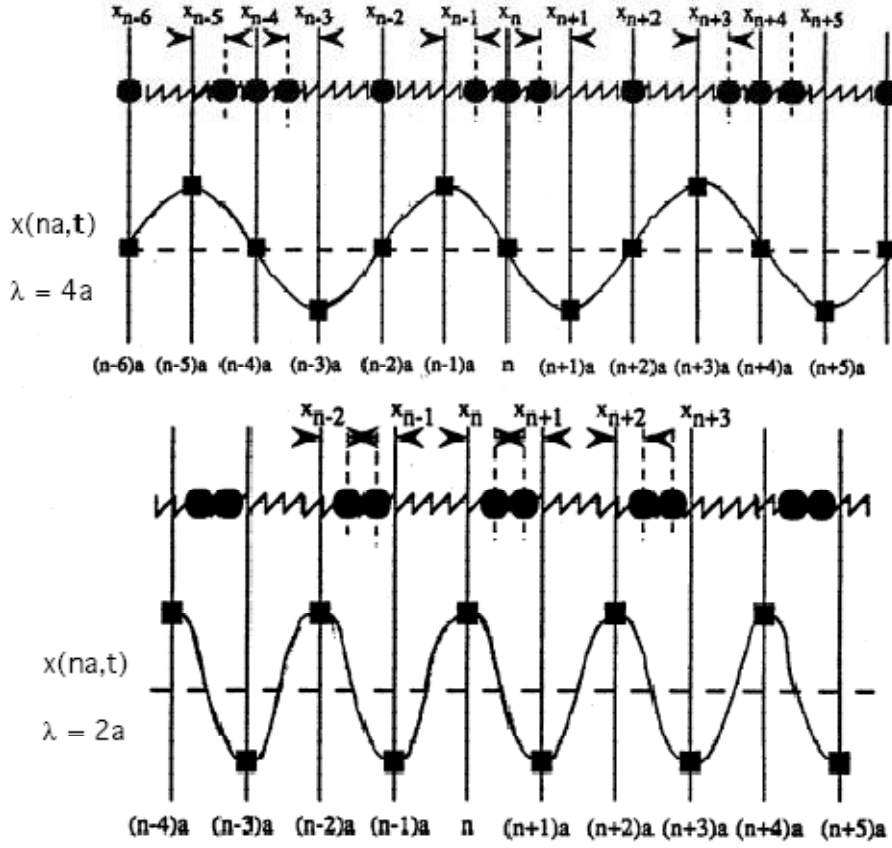


MIT Açık Ders Malzemeleri
<http://ocw.mit.edu>

5.62 Fizikokimya II
2008 Bahar

Bu materyallerden alıntı yapmak veya Kullanım Şartları hakkında bilgi almak için <http://ocw.mit.edu/terms> ve <http://tuba.acikders.org.tr> sitesini ziyaret ediniz.



$\lambda = 2a$ fiziksel olarak anlamlı, en kısa dalga boyudur; sürekli modelde λ 'nin kısıllığına sınır yoktur.

$$\text{dalga vektörü büyüklüğü } k = \frac{2\pi}{\lambda} = q$$

[Fononların değil fotonların dalga vektörü ve kuvvet sabiti için k 'yi muhafaza edin]

AMAÇ: λ ve q 'nun izin verilen değerlerini saptamak istiyoruz ancak fononlar,

$$v = \frac{c}{\lambda} \quad 2\pi v = \omega = cq \quad (\text{fotonlar})$$

olduğu fotonlara benzemezler.

PROBLEM: fononlar için, genelde

$$\omega \neq cq$$

olup özellikle büyük q (kısa dalgaboyu)'da ω ile q doğrusal değişmez.

DİSPERSİYON BAĞINTISI

AMAÇ: fononlar için q 'nin izin verilen değerlerini ve ω ile q arasındaki bağıntıyı bulun.

Fonon aşağıdaki gibi tanımlanır

$$x(na, t) = A \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} \underset{\substack{\text{örgü aralığı} \\ \uparrow}}{na} - \omega t\right) = A \cos(qna - \omega t)$$

tamsayı : konum sayısı

Sabit faz noktası $n(t)a = \frac{\omega t}{q}$ göre hareket eder, böylece *faz hızı* ω/q 'dur.

Örgüdeki n .nci atom için hareket eşitliği

$$f = ma = m \frac{d^2 x(na, t)}{dt^2} \quad m = \text{atom kütlesi}$$

Harmonik potansiyel için atomlar arasındaki kuvvet

$$f = -k\Delta x$$

Hooke kanunu kuvveti

NOT: [Bu k , kuvvet sabitidir, dalga vektörü değil]

Sadece en yakın komşu etkileşimlerini dahil ederek n 'inci atoma etkiyen kuvvet

$$\begin{aligned} f &= -k(x_n - x_{n+1}) + -k(x_n - x_{n-1}) \\ &= kx_{n+1} + kx_{n-1} - 2kx_n \end{aligned}$$

Böylece

$$m \frac{d^2 x(na, t)}{dt^2} = kx_{n+1} + kx_{n-1} - 2kx_n$$

$$\begin{aligned} m \frac{d^2 \cos(qna - \omega t)}{dt^2} &= k \cos(qna + qa - \omega t) + k \cos(qna - qa - \omega t) \\ &\quad - 2k \cos(qna - \omega t) \end{aligned}$$

$$\cos \alpha + \cos \beta = 2 \cos\left(\frac{\alpha + \beta}{2}\right) \cos\left(\frac{\alpha - \beta}{2}\right)$$

$$\begin{aligned} -m\omega^2 \cos(qna - \omega t) &= 2k \cos(qna - \omega t) \cos(qa) - 2k \cos(qna - \omega t) \\ &= 2k \cos(qna - \omega t) [\cos(qa) - 1] \end{aligned}$$

$$-m\omega^2 = 2k \cos(qa) - 2k$$

$$\omega^2 = \frac{2k}{m} [1 - \cos(qa)]$$

$$\omega = \left[\frac{2k}{m} (1 - \cos qa) \right]^{1/2}$$

DİSPERSİYON BAĞINTISI (q'ya karşı ω)

q'NUN İZİN VERİLEN DEĞERLERİ

uzun zincir-N çok büyük-zincir uçları, kollektif modları bozar – uçlarla ilgili kaygılanmayın – onları birleştirin (periyodik sınır koşulu) zira matematik elverişlidir

$$x(na, t) = x(na + Na, t)$$

q'nun izin verilen değerleri, bu sınır koşulundan gelecektir

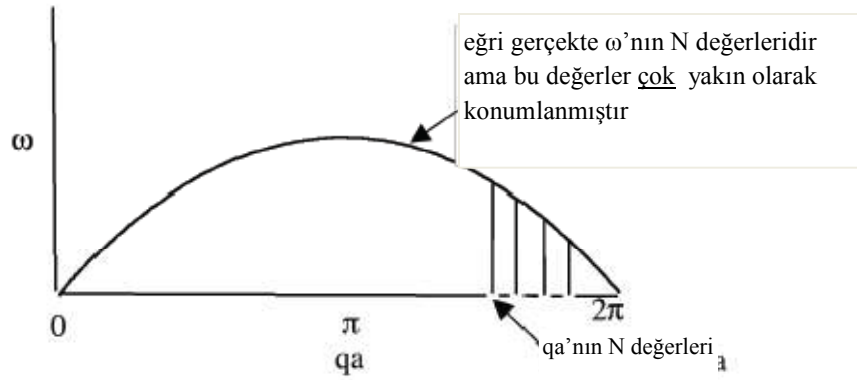
$$\cos(qna - \omega t) = \cos(qna - \omega t + qNa)$$

Bu, bir çevrim için veya daha sonraki tam sayılı çevimler için doğru olacaktır – 1 çevrim = 2π böylece

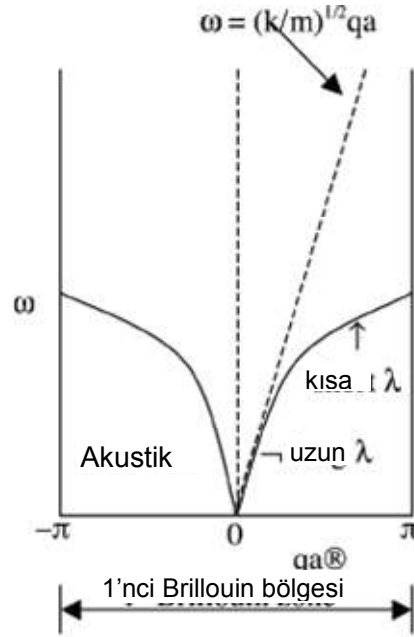
$$qNa = p2\pi \quad p = 1, 2, \dots, N \quad \text{olmak üzere}$$

$$qa = p \frac{2\pi}{N}$$

qa'nın izin verilen değerleri, ~ 0 'dan 2π 'ye kadar neredeyse sürekli olarak değişir zira N çok büyüktür.



DİSPERSİYON EĞRİSİ genellikle $qa = -\pi$ 'den $+\pi$ 'ye kadar grafiğe geçirilir.



$qa \rightarrow 0$ (çok uzun λ) iken w 'nun sınırı

$$\omega = \left[\frac{2k}{m} (1 - \cos qa) \right]^{1/2}$$

$$\cos qa \cong 1 - \frac{1}{2} (qa)^2 + \dots \quad qa \rightarrow 0 \text{ olduğunda } 0$$

$$\omega \cong \left(\frac{k}{m} \right)^{1/2} |qa| \quad \text{küçük } |q| \text{ da } qa \text{ da lineer } |q|.$$

Küçük (q)'da *akustik dalgalarımız* var: ω , q 'da lineer olduğunda, ω/q ses hızıdır.

$\omega/q = c$ olduğu ışık dalgasına benzer. Tüm ω 'lar aynı hıza sahiptir. Bir seri ω 'lardan oluşan bozulma, örgüde dağılmadan hareket eder.

Kısa λ ($qa \Rightarrow \pi$)'da, dalgaboyu örgü aralığı ile kıyaslanabilir olur ve ω 'nın q ile lineer değişimi bozulur. Buna *dispersiyon* diyoruz, zira bir seri ω 'dan oluşan bozunma, örgü içinde ilerlerken dağılır.

$qa = \pi$ 'de

$$\frac{2\pi}{\lambda}a = \pi$$

bu nedenle $\lambda = 2a$ —fiziksel olarak gerçek en küçük dalgaboyudur

$$\omega = \left[\frac{2k}{m}(1 - \cos qa) \right]^{1/2} = 2 \left(\frac{k}{m} \right)^{1/2} \quad (qa = \pi, \cos \pi = -1)$$

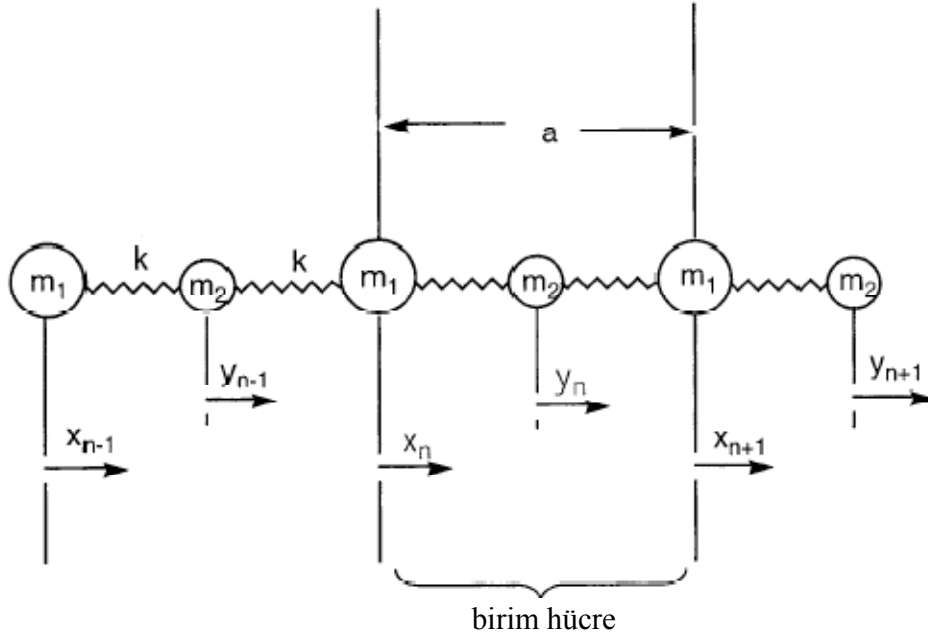
$c = \omega(q)/q$, q 'dan bağımsız değildir.

DEBYE MODELİ İLE KIYASLAMA

Debye modelinde, $\omega \propto \lambda^{-1}$ 'dir. Debye modeli, düşük T 'de mükemmel sonuçlar vermiştir ($C_v \propto T^3$). Düşük T 'de sadece düşük- ω 'lı fononlar uyarılır. Dispersiyon eğrisine göre $\omega \propto q$ olan düşük frekans aralığındadır, bu nedenle Debye modelinin yararı beklenir. Daha yüksek T 'de, Debye modeli o kadar iyi değildir zira dispersiyon eğrisi, $\omega \neq \text{sabit} \cdot q$ formundadır.

1B'LU DİATOMİK MOLEKÜL ZİNCİRİ

Zincirde iki farklı atomun bulunması, *akustik fononlara* ilaveten optik fononları doğurur. k kuvvet sabiti ile harmonik olarak etkileşen m_1 ve m_2 kütleli atomların ardışık yer aldığı 1B'lu zinciri düşünün.



$x_n \equiv$ n'nci m_1 atomunun yer deęiřtirmesi

$y_n \equiv$ n'nci m_2 atomunun yer deęiřtirmesi

AMAÇ: diatomik molekül zinciri için dispersiyon bağıntısını bulunuz

n'nci m_1 atomuna etkiyen kuvvet

$$f = -k(x_n - y_n) + -k(x_n - y_{n-1}) = ky_n + ky_{n-1} - 2kx_n$$

Hareket eşitliği

$$m_1 \frac{d^2 x_n}{dt^2} = k(y_n + y_{n-1} - 2x_n)$$

n'nci m_2 atomu için

$$f = -k(y_n - x_{n+1}) + -k(y_n - x_n) = kx_{n+1} + kx_n - 2ky_n$$

$$m_2 \frac{d^2 y_n}{dt^2} = k(x_{n+1} + x_n - 2y_n)$$

Şimdi $x_n(t)$ ve $y_n(t)$ için aşağıdaki öneriyi düşünün:

$$x_n = A e^{i(qna - \omega t)} \quad y_n = B e^{i(qna - \omega t)}$$

Bu, \cos 'ü kullanmaktan daha kolay olan \cos ve \sin 'in spesifik lineer bir kombinasyonudur.

Hareket eşitliklerine x_n ve y_n 'nin deneme formlarını yerleştirerek

$$\begin{aligned} k(1 + e^{-iqa})B + (\omega^2 m_1 - 2k)A &= 0 \\ k(1 + e^{iqa})A + (\omega^2 m_2 - 2k)B &= 0 \end{aligned}$$

Eğer A ve B katsayılarının determinanı = 0 ise önemli çözüm ortaya çıkar

$$\omega^2 = k \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \pm k \left[\frac{1}{m_1^2} + \frac{1}{m_2^2} + \frac{2}{m_1 m_2} \cos qa \right]^{1/2}$$

– çözümler AKUSTİK FONONLAR

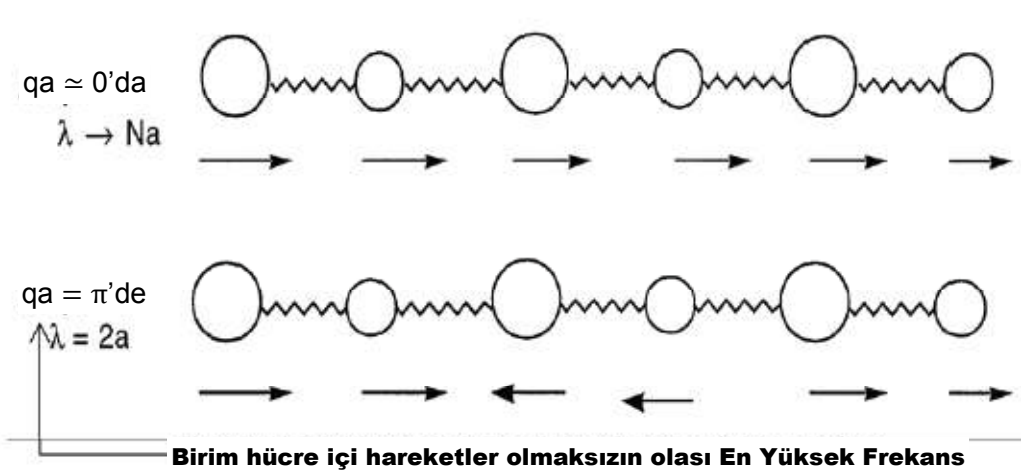
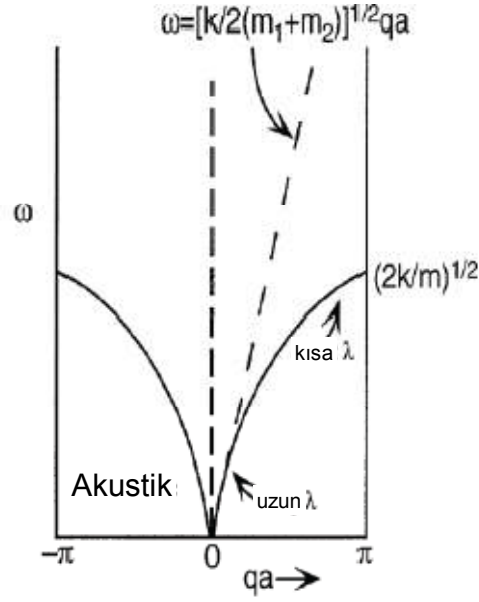
+ çözümler OPTİK FONONLAR

qa 'nın izin verilen değerleri $-\pi$ 'den π 'ye değişir (veya ~ 0 'dan 2π 'ye)

AKUSTİK MODLAR– DİATOMİK ZİNCİR (– çözüm)

$qa=0$ 'da $\omega=0$

$qa=\pi$ 'de $\omega = \left(\frac{2k}{m_1} \right)^{1/2} \quad (m_1 > m_2)$

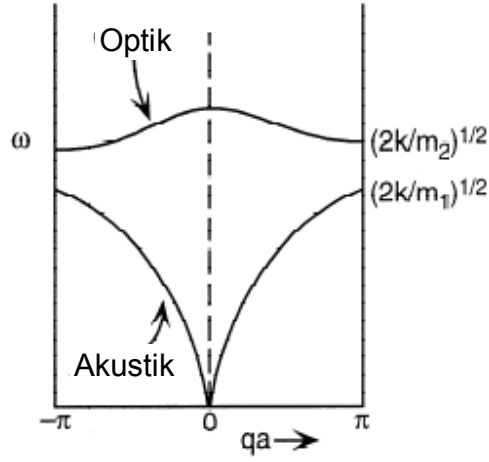


Akustik modlarda, her bir birim hücredeki iki atom aynı fazda hareket eder. $qa = \pi$ 'de her iki atom aynı fazda hareket eder, ancak faz bir birim hücreden bir sonraki birim hücreye değişir.

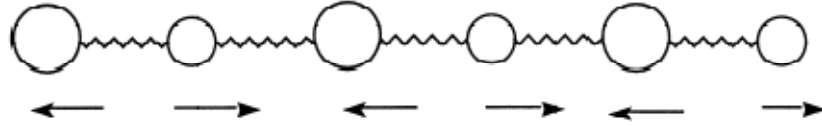
OPTİK MODLAR – DİATOMİK ZİNCİR (+ çözüm)

$$qa = 0 \text{ da} \quad \omega = \left[2k \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \right]^{1/2}$$

$$qa = \pi \text{ de} \quad \omega = \left(\frac{2k}{m_2} \right)^{1/2} \quad (m_1 > m_2)$$

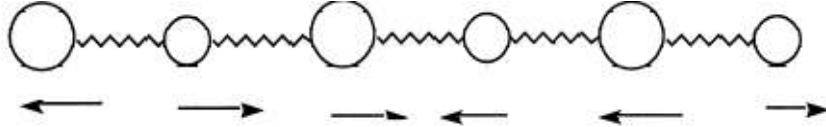


$qa = 0$ 'da



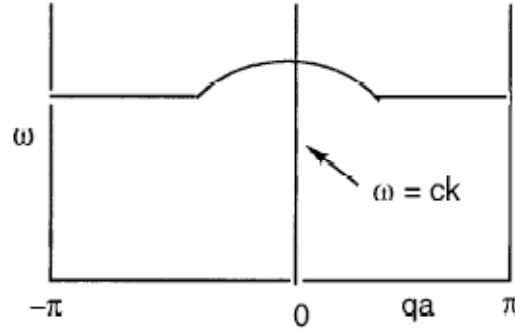
Her bir birim hücredeki atomlar aynı fazda hareket etmezler ancak her bir hücredeki fazlar eşdeğerdir.

$qa = \pi$ 'de



Her bir hücredeki atomlar aynı fazda değildir ve faz hücreden hücreye değişir

Optik fononlar – birim hücredeki 2 farklı atomun aynı fazda olmayan hareketi, dış bir osilasyon yapan elektrik alanı ile bağlanabilen, dinamik osilasyon yapan bir dipol momenti oluşturur – optik titreşimler IR aktiftir. Işık için dispersiyon eğrisinin [$v = ck/2\pi$] optik dispersiyon eğrisini kestiği noktadaki frekansta absorbe ederler. Bu özel noktada ışık frekansı ve titreşim frekansı çakışır ve keza ışık dalgaboyu ve titreşim dalgaboyu da çakışır! Bu nedenle IR ışığı kristale girdiğinde ve titreşimi uyardığında, titreşim ışıkla birlikte IR ışığı hızında kristalde ilerler! Ancak ışık dispersiyon eğrisi ile uyuşmayan diğer dalgaboylarında termal olarak uyarılmış optik fononlar kristal içerisinde ilerlemezler.



Fotonlar için $c = 3 \cdot 10^{10}$ cm/s ve fononlar için $c = 3 \cdot 10^5$ cm/s olduğundan, foton dispersiyon eğrisi, fonon dispersiyon eğrisini $qa \cong 0$ 'da keser.

Reststrahlen Absorbsiyonu

CsI	63 cm^{-1}	GaAs	263 cm^{-1}
KBr	114 cm^{-1}	LiH	588 cm^{-1}
NaCl	164 cm^{-1}	SiC	800 cm^{-1}

Bunlar $qa \approx 0$ 'da + çözüm için hesaplanan absorpsiyon frekanslarıdır.

3B KATI ÖRGÜLER

1 atom/birim hücre – 3 akustik mod branşı – 1 boylamsal ve 2, yer değiştirmenin dalga yönüne dik olduğu enine. Tüm kristallerin 3 akustik dalı vardır.

2 atom/birim hücre – 3 akustik mod ve 1'i boylamsal ve 2'si enine 3 optik mod.

Her fonon branşının N izin verilen dalga vektörü vardır.

3N toplam akustik fonon modu, 3N toplam optik fonon modu

Eğer birim hücre başına n atom ise, o halde $(3n - 3)$ optik fonon branşı.

3n toplam serbestlik derecesi, 3'ü akustik fonon olan.