

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KATILARDA RAMAN PİKLERİNİN SICAKLIĞA BAĞLI OLARAK KAYMASI VE
GENİŞLEMESİ MODELLERİNDEKİ FARKLILIKLARIN İNCELENMESİ**

HAŞİM ZAHİD GÜVEN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK BÖLÜMÜ**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. RIZA DEMİRBİLEK**

İSTANBUL, 2015

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KATILARDA RAMAN PİKLERİNİN SICAKLIĞA BAĞLI OLARAK KAYMASI VE
GENİŞLEMESİ MODELLERİNDEKİ FARKLILIKLARIN İNCELENMESİ**

Haşim Zahid GÜVEN tarafından hazırlanan tez çalışması 15.05.2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Rıza DEMİRBİLEK
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Rıza DEMİRBİLEK
Yıldız Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Ercüment AKAT
Yeditepe Üniversitesi

Prof. Dr. Merih SERİN

Yıldız Teknik Üniversitesi

ÖNSÖZ

Bu çalışma Raman spektrumunda çizgi genişlemesinin anlaşılmasına çalışılması ile başlamıştır. Literatürde görülmüş türki anharmonik katkılardan kaynaklı çizgi genişlemesini açıklayan iki tane ayrı denklem kullanılmaktadır. Bu çalışma içerisinde kristallerde titreşimlerin, klasik ve kuantum fiziksel olarak incelenmesi ve anharmonikliği açıklayan modeller ışığında kullanılan denklemlerin arasındaki farklılığının analizi yapılmıştır.

Bu çalışmada her türlü fedakarlık ve yardımı yapan saygı değer hocam Rıza Demirbilek'e, arkadaşım Sinan İngin'e ve yakın aileme teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım.

Mayıs, 2015

Haşim Zahid Güven

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	viii
ÇİZELGE LİSTESİ	x
ÖZET	xi
ABSTRACT	xii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	3
1.3 Hipotez	3
BÖLÜM 2	
KRİSTALLER	4
2.1 Kristallerin Genel Özellikleri	4
2.2 Klasik Titreşim Denklemleri	6
2.3 Kuantum Mekaniksel Yaklaşım	13
2.4 Raman ve Rayleigh Saçılması	17
BÖLÜM 3	
ANHARMONİKLİK	34
3.1 Harmonik Modelin Yetersizlikleri	34
3.2 Kristalde Nötron Saçılması	37
3.3 Cowley Modeli	54
3.4 Klemens Modeli	58
3.5 Modellerin Karşılaştırılması	63
3.6 Çizgi Genişlemesi ve Frekansların Sıcaklığa Bağlılığı	64
3.7 Deneysel Veriler: CsCdCl ₃ ve CsCdBr ₃	68
BÖLÜM 4	
SONUÇ VE ÖNERİLER	74

KAYNAKLAR	76
ÖZ GEÇMİŞ	78

SİMGE LİSTESİ

$\hbar$:	İndirgenmiş Plank sabiti
c :	Işık hızı
σ :	Moleküler sabit
$\mathbf{r}$:	Konum vektörü
r :	Konum
$\mathbf{R}$:	Konum vektörü
ϵ :	Enerji sabiti
Φ :	Potansiyel enerji
u_n :	n'inci atmonun konumu
$\tilde{u}_k$:	k'inci atomun ortalama konumu
ω :	Frekans
$\mathbf{k}$:	Dalga vektörü
k :	Dalga sayısı
$\mathbf{K}$:	Ters uzayda dalga boyu
m :	Kütle
$m()$:	Dipol momentin beklenen değeri
M :	Kullanım yerine göre kütle veya Debye-Waller faktörü
K :	Yay sabiti
H :	Hamiltonyen
$\dot{\mathbf{u}}$:	İvme vektörü
∇ :	Gradyen operatörü
t :	Zaman
$\delta_{vv'}$:	Kroniker deltası
$\delta(x)$:	Dirac deltası
q :	Genelleştirilmiş konum
p :	Genelleştirilmiş momentum
$\mathbf{M}$:	Dipol moment vektörü
$\mathbf{m}$:	Zamana bağlı değişen dipol moment vektörünün genliği
$\mathbf{E}$:	Elektrik alan vektörü
E :	Enerji
W :	İş
∂ :	Kullanımına göre kısmi türev yada sapma
P :	Olasılık
ϵ_l :	l'ninci seviyenin enerji öz değeri
$P_{\alpha\beta}^{vv'}$:	Polarizasyon tensörü
$R_{\alpha\beta}^{ll}$:	Absorpsiyondan sorumlu tensör
$\Delta()$:	Seçim fonksiyonu

β :	Örgünün karşılıklı sıcaklığı
Ψ_n :	n kuantum sayısına sahip dalga fonksiyonu
X :	Konum konfigrasyonu
λ :	Pertürbasyon sabiti
$V()$:	Potansiyel
$n()$:	Dağılım fonksiyonu
n_α :	α koordinatındaki normal vektör
τ :	Durulma zamanı (Yaşam ömrü)
$\ddot{x}$:	x'e göre ikinci türev
$\hat{x}$:	x operatörü
$[\hat{A}\hat{B}]$:	A ve B operatörlerinin komütasyonu
$\langle X \rangle$:	X'in beklenen değeri
$X\rangle$:	X dalga fonksiyonu

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1.1	Uzaysal dizilimine göre katılar.....	4
Şekil 2.1.2	Lennard-Jones Potansiyeli grafiği.....	5
Şekil 2.2.1	Yay sabitleri ve atom kütleleri aynı olan bir zincir. Resimde görüldüğü üzere (a) denge halinde bir örgü, (b) titreşim halinde bir örgü.....	7
Şekil 2.2.2	İki atomlu farklı yay sabitli bir zincir. Görüldüğü üzere (a) da örgü durgun iken, (b) de ise titreşim halinde.....	8
Şekil 3.1.1	Etkileşen fononlar. Yukarıda kübik etkileşmeler, aşağıda kaudratik etkileşmeler.....	35
Şekil 3.2.1	Solda olan (a) improper diyagram, sağda olan (b) proper diyagram.....	44
Şekil 3.2.2	Birinci mertebeden $O(\lambda^2)$ katkıları.....	46
Şekil 3.2.3	İkinci mertebeden $O(\lambda^2)$ katkıları.....	46
Şekil 3.3.1	Raman saçılmasında katkısı olan diyagramlar. Diyagram (a) tek fonon etkileşmesi, (b) iki fononun ayrı ayrı olduğu etkileşme, (c) ve (d) tek ve iki fononun içerdiği etkileşmenin aynı anda olduğu anharmonik etkileşmeler, (e) ve (f) anlık fononlar sebebiyle saçılma şiddeti değişmiş etkileşimler [12].....	54
Şekil 3.6.1	Silikon 'da Raman aktif LO modunun çizgi pozisyonunun sıcaklığa bağlılığı. Noktalar deneysel veriler, kalın çizgi Denklem (3.6.10)'nun $C=5,28$, $D=-2.96$ 'da ki çizimi, kesikli Klemens modeline göre Denklem (3.6.4)'ün çizimi[17].....	66
Şekil 3.7.1	CsCdCl_3 kristalinin sıcaklığa bağlı Raman emisyon spektrumu [36].....	68
Şekil 3.7.2	CsCdBr_3 kristalinin sıcaklığa bağlı Raman emisyon spektrumu [36].....	68
Şekil 3.7.3	CsCdCl_3 kristalinin sıcaklığa bağlı çizgi genişlemesi [36].....	69
Şekil 3.7.4	CsCdBr_3 kristalinin sıcaklığa bağlı çizgi genişlemesi [36].....	69
Şekil 3.7.5	CsCdBr_3 kristalinde A1g bandında yüksek sıcaklıklı verilerden yararlanılarak formüllere göre çizilen çizgi genişlikleri. Kırmızı olan Denklem 3.6.12a, Mavi olan Denklem 3.6.15, Noktalar ise deneysel değerler [36].....	70
Şekil 3.7.6	CsCdBr_3 kristalinde A1g bandında düşük sıcaklıklı verilerden yararlanılarak formüllere göre çizilen çizgi genişlikleri. Yukarıdan aşağıya sırası ile $\Gamma_0 : 0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$, Noktalar ise deneysel değerler [36].....	71

Şekil 3.7.7	CsCdCl ₃ kristalinde A _{1g} bandında yüksek sıcaklıklı verilerden yararlanılarak formüllere göre çizilen çizgi genişlikleri. Kırmızı olan Denklem 3.6.12a, Mavi olan Denklem 3.6.15, Noktalar ise deneysel değerler [36].....	71
Şekil 3.7.8	CsCdCl ₃ kristalinde A _{1g} bandında düşük sıcaklıklı verilerden yararlanılarak formüllere göre çizilen çizgi genişlikleri. Kırmızı olan Denklem 3.6.12a, Mavi olan Denklem 3.6.15, Noktalar ise deneysel değerler [36].....	72

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.3.1	Literatürde ölçülmüş titreşim frekansları ile Cowley Modelinin öngördüğü titreşim frekanslarının karşılaştırması. Deney yapılan kristal NaI [12]	56
Çizelge 3.3.2	Literatürde ölçülmüş titreşim frekansları ile Cowley Modelinin öngördüğü titreşim frekanslarının karşılaştırması. Deney yapılan kristal KBr [12].....	56
Çizelge 3.5.1	Literatürdeki farklı çalışmaların Cowley ve Klemens modeline göre verdiği sonuçlar[16].....	62
Çizelge 3.6.1	Çizgi genişliği denklemini farklı alan çalışmalar.....	68

KATILARDA RAMAN PİKLERİNİN SICAKLIĞA BAĞLI OLARAK KAYMASI VE GENİŞLEMESİ MODELLERİNDEKİ FARKLILIKLARIN İNCELENMESİ

Haşim Zahid GÜVEN

Fizik Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Rıza Demirbilek

Bu çalışmada kristallerde Raman piklerinin sıcaklığa bağlı olarak kayması ve genişlemesi modelleri ele alınmıştır. Bu modellerin kullanımı sonucunda literatürde farklı kullanım denklemleri olduğu görülmüştür. Bunun için genel olarak kristallerdeki titreşimler hem klasik hem de kuantum fiziksel olarak incelenmiş buradan da anharmoniklik konusu gözden geçirilmiştir. Anharmonik konusunda iki tane model söz konusudur: Bunlar Cowley modeli ve Klemens modelidir.

Bu iki modele Balkanski'nin ve Menendez'in yaptığı modifikasyonlar anlatılmış ve piklerin sıcaklığa bağlılığı yeniden ele alınmıştır. Bu çalışmada, teorik olarak Balkanski'nin türettiği denklem geçerliliğini korumakla beraber, bu denkleme bir sabit ekleme sureti ile yapılan ekin gereksiz olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Raman, Raman frekans kayması, Raman çizgi genişlemesi, Klemens Model, Cowley Model.

ABSTRACT

INVESTIGATION DIFFIRANCES OF TEMPRATURE DEPENDENT BROADENING AND FREQUANCY SHIFTS MODELS ON RAMAN SCATTERING

Haşim Zahid GÜVEN

Department of Physics

MSc. Thesis

Adviser: Assoc. Prof. Dr. Rıza DEMİRBİLEK

In this study, models of temperature dependent frequency shifts and line widths in crystals were handled. As a result of using this models, different equations were seen in the literature. For understanding the difference between these equations, first equations of vibrations on crystals were considered classically and quantum mechanically same time than subject of anharmonicity were handled. There are two models explaining anharmonicity in crystals. These are Cowley model and Klemens model.

Some Addition made by Balkanski and Menendez to those two models were explained and temperature dependence of peaks were handled. In this study, equations derived by Balkanski are seen still valid; however, using derived new equation which reproduced by adding a constant to Balkanski equation was seen as unnecessary.

Keywords: Raman, Raman frequency shift, Raman linebroadening, Klemens model, Cowley model.

YILDIZ TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

1.1 Literatür Özeti

Kristallerde ahenkli olmayan saçılmalar inceleyen çalışmalar, nötronların enerjilerinin örgü titreşim enerjilerine yakın olması sebebiyle 1930'ların ortalarında kristallerde nötron kırınımı deneyleri ile başlamıştır. Bu konuda yayın yapan ilk araştırmacıların arasında olan Weinstock (1944), nötronlarla kristaller arasındaki enerji alış verişini betimleyen saçılma etkin tesir kesitini türetmiştir [1]. Bu enerji alış verişini kuantum mekaniksel olarak "fonon" konsepti ile Tamm (1952) tarafından açıklanmıştır. Tamm' e göre salınıcı n . kuantum seviyesine kadar uyarılmış ise orada n tane fonon vardır. Ahenkli olmayan saçılmaların ilginç bir özelliği, saçılmanın frekans spektrumu ile kristalin frekans spektrumu arasındaki ilişkidir [2]. G. Placzek ve L. van Hove (1954) tarafından gösterilen bu ilişki, kristallerdeki saçılma tayfının nötron saçılma hesapları ile anlaşılmasının yolunu açmıştır [3]. Bu sebepten kristallerdeki anharmonikliği açıklayan modeller literatürde nötron saçılma deneylerinin teorik olarak modellenmesi ile başlarlar. Anharmoniklik ile ilgili ilk çalışmalar arasında olan L. van Hove'un çalışmaları (1961) neredeyse sıfır sıcaklıkta diferansiyel saçılma tesir kesiti denklemini türetmeye dayalıdır [4]. Kokedee (1962) ise bu çalışmaları sonlu sıcaklıklara genişletmiştir [5]. Öte yandan Baym (1961) diferansiyel saçılma tesir kesitini yer değiştirme-yer değiştirme korelasyon fonksiyonunun Fourier dönüşümü olarak ifade etmeye çalışarak *fonon propagatörü* yazmaya çalışmıştır [6]. Ancak yaptığı çalışmada anharmonik kristaller için yaklaşık bir sonuç bulunmuş, Kashcheev ve Krivoglaз tarafından kübik anharmonik için çözülmeye çalışılmış ama tam çözümler elde edilememiştir [7].

Deneysel olarak ise Larsson ve arkadaşları tarafından alüminyumda fonon enerjilerinin anharmoniklik sebebiyle kaydığı gözlemlenmiştir [8]. Aynı zamanlarda buna benzer bir çalışma Brockhouse ve arkadaşları tarafından yapılarak Larsson ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalar doğrulanmıştır. [9].

Anharmonikliğin hesaplanması için temel sayılabilecek ilk net çözüm A. A. Maradudin ve A. E. Fein (1962) tarafından yapılmıştır [10]. Bu çözümler anharmonik katkıların zamana bağlı pertürbasyon teorisi ile diyagram tekniği yardımıyla çözülmesi prensibine dayalıdır. Bu çözümlerden ilhamla Cowley (1964) *Pseudo-harmonik modeli* önermiştir. Pseudo-Harmonik modelde, Maradudi'nin ve Baym'ın kullandığı yer değiştirme-yer değiştirme korelasyon fonksiyonu yerine polarizasyon tensörleri kabuk modeli ile birlikte kullanılmıştır. Dolayısı ile Pseudo-harmonik model, anharmonik Raman saçılmalarını betimleyen ilk model olarak düşünülebilir [11]. Öte yandan Klemens (1966) üç fonon etkileşmesine dayalı yeni bir model önermiştir [12].

Sıcaklığa bağlı anharmoniklik katkıları Klemens modelinin öngörülleri ile birlikte T. R. Hart ve arkadaşları (1970) tarafından ele alınmış ve Si kristalinde sıcaklığa bağlı piklerin Klemens'in teorisi ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir [13]. Hart'ın çalışmalarından sonra Klemens tarafından türetilen eşitlik basitliğinden dolayı anharmonikliğin sıcaklığa bağlılığı konusunda Klemens'in formülü kullanılmıştır.

Ancak kristallerde her iki modelin de öngördüğü değerlerden farklı ölçümlerinde çıktığı literatürde görülebilir. Bu ölçümler Krishnan, Anastassakis, Borer, Temple ve Ray'in ölçümlerine bakılarak görülebilir [14-18]. Özellikle Menendez (1984) bu çalışmaları özetleyerek iki modelin karşılaştırmasını yapmıştır [19].

M. Balkanski, R. F. Wallis ve E. Haro (1983) Klemens' in modeline benzer bir şekilde modele dört fonon etkileşmelerini de eklemiş ve günümüze de kullanılmakta olan çizgi genişlemesi ve çizgi kayması eşitliklerini türetmişlerdir [20].

Anand ve arkadaşları ZnSe kristalinde 20K ile 200K arasında sıcaklığa bağlı, LO ve TO fononlar için yaptığı Raman saçılması ölçümünde, Balkanski' nin türettiği formülün başına bir sabit eklemek sureti ile biraz değişik olanını kullanmıştır [21]. Liu ve arkadaşları GaN ince filminde 78K ile 800K arasında sıcaklığa bağlı Raman saçılmalarının ölçümünde de Balkanski'nin türettiği formülü kullanmıştır [22]. Buna ek

olarak Xiongguang Fu ve arkadaşları ZnSe kristalinde 80K ile 290K arasında sıcaklığa bağlı Raman saçılması ölçümünde, Annand'ın kullandığı denklemi kullanmıştır [23]. Dolayısı ile literatürde yapılan çalışmalarda sıcaklığa bağlı anharmoniklik kaynaklı çizgi genişlemesi ölçümü konusunda bir birlerinden farklı iki tane denklem kullanılmaktadır.

1.2 Tezin Amacı

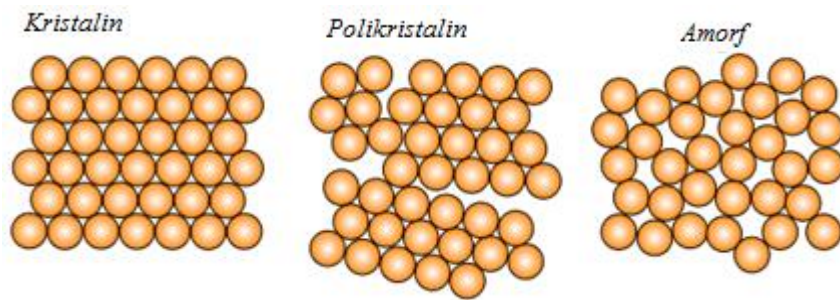
Bu tezin amacı Raman saçılmalarındaki anharmonik katkıların hesaplanma teknikleri ile birlikte kristallerdeki titreşim frekanslarındaki kaymaların ve çizgi genişlemelerinin sıcaklığa bağlılığının tarihsel gelişimi ile gözden geçirilmesidir.

1.3 Hipotez

Yaklaşık son 30 yıldan beridir yapılan çalışmalarda literatür kısmında anlatıldığı gibi, kristallerdeki Raman saçılmalarının sıcaklığa bağlı çizgi genişlemesi denklemi iki farklı şekilde kullanıldığı görülmektedir. Bu çalışma modellerin ortaya çıkışından itibaren konuyu inceleyip hesaplarını yeniden yaparak farklılığın nereden kaynaklandığını gösterecektir.

2.1 Kristallerin Genel Özellikleri

Katılar atomların düzenli diziliminden meydana gelir. Katılarda atomlar serbestçe hareket edemedikleri için dizilimlerini korurlar. Bu dizilimler simetrik olacağı gibi rastgele de olabilir. Bu dizilimler başlıca tek kristal, polikristalin ya da amorf olmak üzere üç ad altında toplanır. Eğer katının tamamında atomlar mikroskobik ölçeğe hep aynı şekilde dizilmiş ise bu yapıya kristalin, makroskopik ölçeklerde mikroskobik ölçeğe göre kısmi farklılıklar var ise bu yapıya polikristalin, eğer mikroskobik ölçeğe düzenli bir yapı yok ise bu yapıya amorf denir. Genellikle kristal dendiği zaman tamamen kristalin bir katı veya polikristalin bir katı anlaşılır.

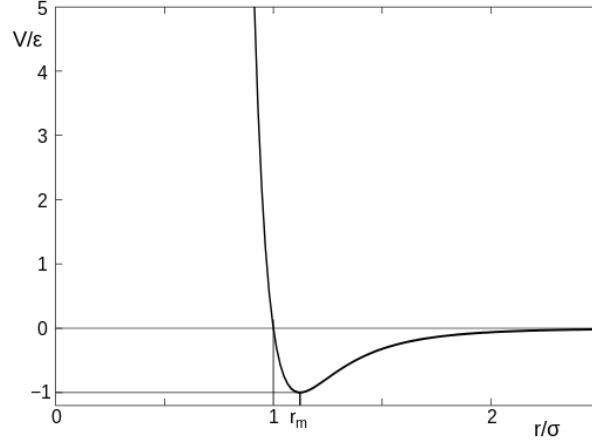


Şekil 2.1.1 Uzaysal dizilimine göre katılar

Bununla birlikte kristaller, kimyasal bağlara göre de incelenebilir. İyonik kristal, kovalent kristal, moleküler kristal ve metalik kristal gibi. Ancak bağ yapıları ne olursa olsun kristallerde atomlar, itici ve çekici kuvvetler tarafından dengededirler. Çekici kuvvetler elektrodinamik kaynaklı, itici kuvvetler de Pauli dışarlama ilkesi sonucu

ortaya çıkan kuvvetlerdir. Sonuç olarak atom bir potansiyel kuyusunda kısıtlanmış bir parçacık gibi davranır. Bunu betimlemeye Lennard- Jones potansiyeli güzel bir örnek olarak kullanılabilir:

$$\Phi(r) = -4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} \right] \quad (2.1.1)$$



Şekil 2.1.2 Lennard- Jones Potansiyeli grafiği

Denklem 2.1.1’de altıncı mertebeden olan üslü terim dipol- dipol çekiminden, on ikinci mertebeden olan üslü terim ise dışarlama ilkesi kaynaklı itmeden oluşur. Sonuç olarak atom Şekil 2.1.2’deki gibi bir kuyuda hapis kalacaktır. Tabi ki gerçekte Lennard- Jones’dan başka kuvvetler de yazılabilir. (Elektrostatik kuvvet, Heisenberg etkileşimleri gibi...) Ancak ister Lennard Jones Potansiyeli olsun, ister başka bir potansiyel, kristaldeki atomlar denge noktası civarında kalacaklardır. İleriki bölümlerde bu kuvveti oluşturan potansiyel incelenip belirli yaklaşımlarla titreşimler ele alınacaktır.

Örgüdeki atomların sahip olduğu potansiyel enerji $\Phi(r)$ olarak farz edilirse ve örgüde N tane atom varsa bu potansiyel enerji denge noktası a civarında Taylor serisine açılabilir [25]. Eğer atomların anlık konumları u_n olarak yazılırsa:

$$a \gg u_n ;$$

$$\Phi(a) = N\Phi + \sum_{s \geq 1} \frac{1}{s!} \frac{\partial^s \Phi}{\partial u^s} \sum_n (u_n - u_{n+1})^s \quad (2.1.2)$$

Böyle bir potansiyel enerjili atom $r = a$ noktasında dengede olduğundan ki bu durumda potansiyel enerji minimum olur, potansiyel enerjinin birinci türevi $r = a$

noktasında sıfır olacaktır. Dolayısı ile geriye sadece ikinci ve daha fazla mertebeden seri elemanları kalır. İşte bu ikinci mertebe seri elemanı karesel (kaudratik) potansiyele karşılık gelir. Yani yay potansiyeli... Bu terime bağlı çözümler yapılırsa yapılan, bu yaklaşım *harmonik yaklaşım* olarak adlandırılır. Üçüncü ve daha fazla mertebeli seri elemanlarına ise *anharmonik terimler* denir. Genellikle kristallerin içeresindeki atomların harmonik olarak etkileştikleri düşünülürse kesin çözümler yapılabilir. Ancak gerçekte anharmonik terimlerin de etkisi vardır. Bu terimlerin çözümleri için harmonik çözümler üzerinden *pertürbasyon metodu* kullanılarak hesaplanmaya çalışılır. İleriki bölümlerde anharmonikliğin farklı modeller üzerinden hesaplanması ve karşılaştırılması yapılacaktır. Konunun basitten karmaşığa gidecek şekilde ele alınarak anlaşılması açısından önce kesin çözümü olan harmonik yaklaşım üzerinden titreşim denklemlerinin nasıl çıkarıldığına bakılacaktır.

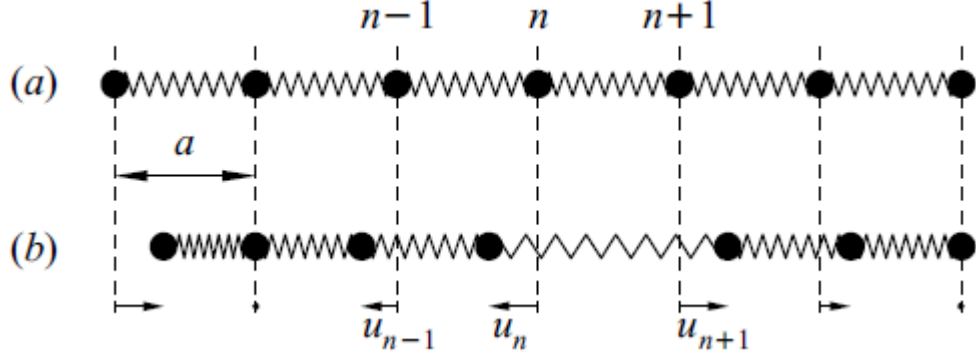
2.2 Klasik Titreşim Denklemleri

Temel olarak bir parçacığın klasik hareket denklemi $\varphi(r_j)$ potansiyel enerji, m_j j' inci parçacığın kütlesi olmak üzere şu şekilde çıkartılabilir:

$$\frac{\partial^2 r_j(t)}{\partial t^2} = -\frac{1}{m_j} \nabla \varphi(r_j) \quad (2.2.1)$$

$\varphi(r_j)$ Denklem 2.1.2 de yerine konursa kristaldeki atomların hareket denklemi çözülür. Ancak kristalde çok sayıda atom olduğu için atom sayısı kadar hareket denklemi çıkması beklenir. Bu da pratikte oldukça zor bir iştir. Ancak bir takım yaklaşımlar yapılarak denklem periyodikleştirilebilir ve çözümler genelleştirilebilir.

Çözüm yollarından bir tanesi sadece harmonik terimler dikkate alınarak, salınan atomların eşit kütlede ve yay sabitlerinin eşit değerde kabul edildiği durumdur. Bu model öğreticilik açısından önemli; ancak gerçekte az uyumlu bir modeldir. Bu çalışmada da, daha önce vurgulandığı üzere, basitten yola çıkmak adına önce bu model ele alınacak daha sonra farklı kütle ve yay sabitleriyle denklemlerin ne hale geldiği gösterilerek, her hangi bir kristal için genel genelleştirilmiş bir çözüm metodu anlatılacaktır.



Şekil 2.2.1 Yay sabitleri ve atom kütleleri aynı olan bir zincir. Resimde görüldüğü üzere (a) denge halinde bir örgü, (b) titreşim halinde bir örgü

Eğer denge noktası çevresinde ($r = a$) seriye açılmış kristal potansiyeli (Denklem (2.1.2)), hareket denklemi bağıntısında (Denklem 2.2.1) de yerine yazılıp kütleler ve yay sabitleri (birinci türevler) eşit ve K olarak kabul edilirse ortaya şöyle bir denklemler zinciri çıkar:

$$m \frac{\partial^2 u_n}{\partial t^2} = - \frac{\partial E_{har}}{\partial u_n} = -K(2u_n - u_{n+1} - u_{n-1}) \quad (2.2.2)$$

Bilindiği üzere dalga denklemi çözümü olan;

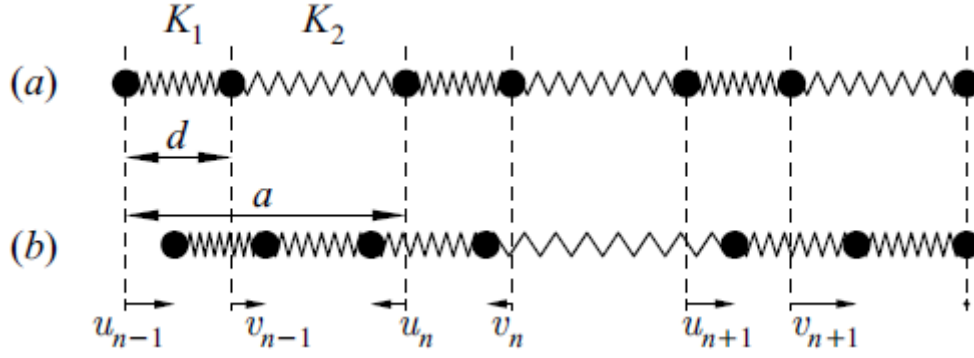
$$u_n(t) = \sum_k \tilde{u}_k \exp(i[kna - \omega_k t]) \quad (2.2.3)$$

kullanılıp, Denklem 2.2.2 de yerine yazılıp, Born-von Karman sınır şartı kullanılırsa, frekans (Denklemin çözümünü basitleştirmek için kristalin son atomunun konumu ile ilk atomunun konumunun eşit olduğu şartı kullanılır. Ayrıntılı bilgi için bakınız [26]):

$$\omega_k(k) = \left(\frac{4K}{m}\right)^{1/2} |\sin(ka/2)| \quad (2.2.4)$$

olduğu kolayca görülür.

Denklem 2.2.4 de görüldüğü gibi fonksiyon $-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}$ aralığında periyodiktir. İşte frekansın periyodik olduğu bu uzaya *Brillouin bölgesi* denir. Bu bölgelerde Denklem 2.2.3 ile verilen dalganın grup hızına bakılırsa sıfır olduğu görülür.



Şekil 2.2.2 İki atomlu farklı yay sabitli bir zincir. Görüldüğü üzere (a) da örgü durgun iken, (b) de ise titreşim halinde

Bu en basit durumdan bir adım daha zor aşama (ötesi) Şekil 2.2.2’de gösterildiği gibi titreşen atomların kütleleri M_1, M_2 ve yay sabitleri K_1, K_2 olmak üzere bir birlerinden farklı oldukları durumdur. Bu durumda harmonik potansiyel enerji şu şekilde olur:

$$E = \frac{1}{2} \sum_n [K_1(u_n - v_n)^2 + K_2(v_n - u_{n+1})^2] \quad (2.2.5)$$

Denklem 2.2.1 kullanılırsa iki farklı kütle için iki farklı denklem çıkacaktır.

$$M_1 \frac{\partial^2 u_n}{\partial t^2} = -\frac{\partial E_{har}}{\partial u_n} = -K_1(u_n - v_n) - K_2(u_n - v_{n-1}) \quad (2.2.6)$$

$$M_2 \frac{\partial^2 v_n}{\partial t^2} = -\frac{\partial E_{har}}{\partial v_n} = K_1(u_n - v_n) + K_2(v_n - u_{n+1}) \quad (2.2.7)$$

Çözümlerde ilerleyen dalga denklemi olacağından:

$$u_n(t) = \sum_k \tilde{u}_k \exp(i[kna - \omega_k t]) \quad (2.2.8)$$

$$v_n(t) = \sum_k \tilde{v}_k \exp(i[kna - \omega_k t]) \quad (2.2.9)$$

Çözümleri Denklem (2.2.6) ve Denklem (2.2.7) dikkate alındıklarında:

$$-\omega^2 M_1 \tilde{u}_k = -(K_1 + K_2) \tilde{u}_k + (K_1 + K_2 e^{-ika}) \tilde{v}_k \quad (2.2.10)$$

$$-\omega^2 M_2 \tilde{v}_k = -(K_1 + K_2) \tilde{v}_k + (K_1 + K_2 e^{ika}) \tilde{u}_k \quad (2.2.11)$$

Denklem sistemi çifti elde edilir. Bu ise matris formunda şöyle düzenlenebilir:

$$\begin{bmatrix} -(K_1 + K_2) & (K_1 + K_2 e^{-ika}) \\ (K_1 + K_2 e^{ika}) & -(K_1 + K_2) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \tilde{u}_k \\ \tilde{v}_k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\omega^2 M_1 & 0 \\ 0 & -\omega^2 M_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \tilde{u}_k \\ \tilde{v}_k \end{bmatrix} \quad (2.2.12)$$

Bu sistemin çözümü için:

$$\det \begin{bmatrix} -(K_1 + K_2) + \omega^2 M_1 & (K_1 + K_2 e^{-ika}) \\ (K_1 + K_2 e^{ika}) & -(K_1 + K_2) + \omega^2 M_2 \end{bmatrix} = 0 \quad (2.2.13)$$

olacağından ve buradan da ω^2 çözülürse;

$$\omega_{\pm}^2(k) = \frac{1}{2} \omega_0^2 \left\{ 1 \pm \sqrt{1 - \gamma^2 \sin^2 \left(\frac{1}{2} ka \right)} \right\}$$

$$\omega_0^2 = (K_1 + K_2) \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \quad (2.2.14)$$

$$\gamma^2 = 16 \frac{K_1 K_2}{(K_1 + K_2)^2} \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2}$$

elde edilir.

Buradan çıkarılacak iki önemli sonuç vardır:

- Her bir atom başına bir frekans değeri gelmektedir. O halde en genel halde birim hücrede Z tane atom varsa; üç boyutta 3Z kadar frekans değeri gelir. Bu frekans değerlerinden bazıları $k=0$ da 0 olur. Bu frekansların oluşturduğu sapma (dispersiyon) eğrilerine *akustik kol* denir. Ancak bu frekans değerlerinden bazıları $k=0$ da 0 olmaz. Bu frekansların oluşturduğu sapma eğrilerine *optik kol* denir.

Yukarıdaki sistemde bir tane *akustik kol* vardır. Eğer üç boyutta düşünülürse ve Z tane atom varsa 3 (iki tanesi enine, bir tanesi boyuna) tane *akustik kol* ortaya çıkar. Sonuç olarak *akustik kol* sayısı birim hücredeki atom sayısı ile değişmez. Yukarıda sözü edilen sistemde iki atom olmasına rağmen bir tane *optik kol* vardır. Eğer $M_1 = M_2$ ve $K_1 = K_2$ olsaydı çözümden *optik kol* çıkmayacaktı. Genelleştirildiğinde bir boyutta (Z-1) tane *optik kol* gelecek, üç boyutta ise $3(Z - 1)$ tane *optik kol* ortaya çıkacaktır.[27-28].

- Yukarıdaki determinant hesabı öz değer öz vektör problemini çağırır. Uygun değişken dönüşümü yapılarak yukarıdaki problem öz değer öz vektör

problemine dönüştürülebilir. Bunu yapmak için de dalga denklemini *normal koordinatlarda* yazmak gerekir.

Başlangıçta şöyle bir dönüşüm yapmak yararlı olacaktır:

$$\begin{aligned} E &= M_1^{1/2} \tilde{u}_k \\ e &= M_2^{1/2} \tilde{v}_k \end{aligned} \quad (2.2.15)$$

Denklem 2.2.10 ve Denklem 2.2.11 $\tilde{u}_k$ ve $\tilde{v}_k$ değişkenleri E ve e cinsinden yeniden yazılıp matrisler düzenlenirse:

$$-\omega^2 M_1 \frac{E}{M_1^{1/2}} = -(K_1 + K_2) \frac{E}{M_1^{1/2}} + (K_1 + K_2 e^{-ika}) \frac{e}{M_2^{1/2}} \quad (2.2.16)$$

$$-\omega^2 M_2 \frac{e}{M_2^{1/2}} = (K_1 + K_2 e^{ika}) \frac{E}{M_1^{1/2}} - (K_1 + K_2) \frac{e}{M_2^{1/2}} \quad (2.2.17)$$

$$+\omega^2 E = \frac{+(K_1 + K_2)}{M_1} E - \frac{(K_1 + K_2 e^{-ika})}{M_2^{1/2} M_1^{1/2}} e \quad (2.2.18)$$

$$+\omega^2 e = \frac{-(K_1 + K_2 e^{ika})}{M_1^{1/2} M_2^{1/2}} E + \frac{(K_1 + K_2)}{M_2} e \quad (2.2.19)$$

Bu denklemlerin matris temsili:

$$\begin{bmatrix} \frac{(K_1 + K_2)}{M_1} & -\frac{(K_1 + K_2 e^{-ika})}{M_1^{1/2} M_2^{1/2}} \\ -\frac{(K_1 + K_2 e^{ika})}{M_2^{1/2} M_1^{1/2}} & \frac{(K_1 + K_2)}{M_2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E \\ e \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \omega^2 & 0 \\ 0 & \omega^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E \\ e \end{bmatrix} = \omega^2 \begin{bmatrix} E \\ e \end{bmatrix} \quad (2.2.20)$$

Denklem (2.2.20)' nin sol tarafındaki matrise *sistemin dinamik matrisi* denir. Görüldüğü üzere, frekanslar da bu dinamik matrisin öz değerleri olarak ele alınabilir. Dinamik matris hermityen bir matristir; çünkü M_{21} terimi M_{12} teriminin karmaşık eşleniğine eşittir. Buradaki $\begin{bmatrix} E \\ e \end{bmatrix}$ sütunları da *mod öz vektörleri* adını alır. Genellikle dispersiyon eğrilerini hesaplamak için önce kristalin dinamik matrisi bulunur, daha sonra matrisin öz değerleri ve öz fonksiyonları hesaplanır. Burada ortaya çıkan önemli bir soru şu olur: Her hangi bir kristalin dinamik matrisi nasıl yazılır? Bu sorunun yanıtı için en genel

durumda bir kristalde l' inci birim hücrenin j' inci atomunun hareket denklemini ele alınarak başlanabilir. Bir kristal içinde l' inci birim hücrenin j' inci atomunun hareket denklemini şu şekilde yazılabilir:

$$m_j \ddot{\mathbf{u}}(jl, t) = - \sum_{j'l'} \boldsymbol{\varphi} \left(\begin{smallmatrix} jj' \\ ll' \end{smallmatrix} \right) \mathbf{u}(j'l', t) \quad (2.2.21)$$

Burada $\boldsymbol{\varphi} \left(\begin{smallmatrix} jj' \\ ll' \end{smallmatrix} \right)$ genelleşmiş kuvvet sabitleri, $\mathbf{u}(j'l', t)$ ise konum vektörleridir. Bu diferansiyel denklemin çözümü ise ilerleyen dalga denklemdir:

$$\mathbf{u}(jl, t) = \sum_{\mathbf{k}, v} \mathbf{U}(j, \mathbf{k}, v) \exp(i[\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}(jl) - \omega(\mathbf{k}, v)t]) \quad (2.2.22)$$

Denklem (2.2.22), Denklem (2.2.21) de yerine konulursa:

$$m_j \omega^2(\mathbf{k}, v) \mathbf{U}(j, \mathbf{k}, v) = - \sum_{j'l'} \boldsymbol{\varphi} \left(\begin{smallmatrix} jj' \\ 0l' \end{smallmatrix} \right) \mathbf{U}(j' \mathbf{k}, v) \exp(i\mathbf{k}[\mathbf{r}(j'l') - \mathbf{r}(j0)]) \quad (2.2.23)$$

Bu sonucu ise, Denklem 2.2.20 deki matris özdeşliği ile kıyaslanıp Denklem (2.2.15) deki dönüşüm yapılırsa;

$$\omega^2(\mathbf{k}, v) \mathbf{e}(\mathbf{k}, v) = \mathbf{D}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{e}(\mathbf{k}, v) \quad (2.2.24)$$

$$\mathbf{e}(\mathbf{k}, v) = \begin{bmatrix} \sqrt{m_1} \mathbf{U}_x(1, \mathbf{k}, v) \\ \sqrt{m_1} \mathbf{U}_y(1, \mathbf{k}, v) \\ \sqrt{m_1} \mathbf{U}_z(1, \mathbf{k}, v) \\ \sqrt{m_2} \mathbf{U}_x(2, \mathbf{k}, v) \\ \vdots \\ \sqrt{m_n} \mathbf{U}_z(n, \mathbf{k}, v) \end{bmatrix} \quad (2.2.25)$$

$$D_{\alpha\beta}(jj', \mathbf{k}) = \frac{1}{(m_j m_{j'})^{\frac{1}{2}}} \sum_{l'} \varphi_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} jj' \\ 0l' \end{smallmatrix} \right) \exp(i\mathbf{k}[\mathbf{r}(j'l') - \mathbf{r}(j0)]) \quad (2.2.26)$$

$$\varphi_{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \alpha \partial \beta} \quad (2.2.27)$$

halini alır. Burada α ve β kartezyen koordinatlar ve φ potansiyel enerjidir.

Denklem 2.2.26 dinamik matrisinin en genel halidir. Eğer kristal içerisindeki potansiyel bilinirse tek tek atomlar arası kuvvet sabitleri çekilerek kristalin dinamik matrisi oluşturulabilir. Bu matrisin bütün öz değerleri de frekansları verecektir. Ayrıca bu matrisin öz vektörleri olan $\mathbf{e}(\mathbf{k}, v)$ vektörüne *polarizasyon vektörü* denir. Her bir titreşim kipi ayrı bir polarizasyon vektöründen geleceği için, polarizasyon vektörü *ortogonaldir*.

$$(\mathbf{e}(\mathbf{k}, v))^T \cdot \mathbf{e}(-\mathbf{k}, v') = \delta_{vv'} \quad (2.2.28)$$

Bu resime ters taraftan bakılacak olursa titreşim denklemi *normal koordinatta* yazabilir. Bunun için Denklem 2.2.25 deki eşitlik göz önünde bulundurularak Denklem 2.2.22'de yeniden yazılırsa:

$$\mathbf{u}(jl, t) = \frac{1}{(Nm_{j'})^{\frac{1}{2}}} \sum_{\mathbf{k}, v} \mathbf{e}(j, \mathbf{k}, v) Q(\mathbf{k}, v) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}(jl)) \quad (2.2.29)$$

Burada $Q(\mathbf{k}, v)$ karmaşık genlik olarak ifade edilir ve zamana bağlılığı içine alır. Pekiyi koordinatlarda sistemin hamiltonyeni nasıl yazılabilir? Bunun için sadece normal koordinatlar üzerinden kinetik enerjiyi ve harmonik potansiyeli yazmak yeterli olacaktır:

$$\dot{\mathbf{u}}(jl, t) = \frac{1}{(Nm_{j'})^{\frac{1}{2}}} \sum_{\mathbf{k}, v} \mathbf{e}(j, \mathbf{k}, v) \dot{Q}(\mathbf{k}, v) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}(jl)) \quad (2.2.30)$$

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, v} m_j |\dot{\mathbf{u}}(jl, t)|^2 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, v} m_j \omega^2(\mathbf{k}, v) |\mathbf{u}(jl, t)|^2 \quad (2.2.31)$$

Denklem 2.2.29 ve Denklem 2.2.30, Denklem 2.2.31'de yerine yazılırsa hamiltonyen sadece karmaşık genliğe bağlı kalır:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, v} \dot{Q}(\mathbf{k}, v) \dot{Q}(-\mathbf{k}, v) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, v} Q(\mathbf{k}, v) Q(-\mathbf{k}, v) \omega^2(\mathbf{k}, v) \quad (2.2.32)$$

Buraya kadar klasik fizik çerçevesinde titreşimlerin nasıl ele alındığı görüldü. Sırada harmonik titreşimlerin kuantum mekaniksel anlatımı; yani fonon konsepti var. Klasik yaklaşım bize Reighley gibi saçılmaları iyi anlatmasına karşın, kuantumlu enerji alış

verişi olan Raman saçılmalarını yeteri kadar güçlü açıklayamaz. Dolayısı ile örgüdeki ışıma ve soğurmaları (absorpsiyonları) anlamak için kristale kuantum mekaniksel yaklaşmak gerekir.

2.3 Kuantum Mekaniksel Yaklaşım

Bilindiği üzere, klasik fizikten kuantum fiziğine geçmenin en basit yollarından birisi, sistemin hamiltonyenini kuantum işlemcileri (operatörleri) cinsinden yazmaktır. Eğer kütle yay sisteminden oluşmuş bir sistem göz önüne alınırsa, bu sistemin hamiltonyenin zamandan bağımsız kısmı şu şekilde olur:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p} \cdot \hat{p}}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \cdot \hat{q} \cdot \hat{q} \quad (2.3.1)$$

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.3.2)$$

$$\hat{p}\Psi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q} \Psi \quad (2.3.3)$$

$$\hat{q}\Psi = q\Psi \quad (2.3.4)$$

Burada $\hat{q}$ ve $\hat{p}$ sırasıyla Denklem 2.3.4 ve Denklem 2.3.3’de tanıtılan, konum ve momentum operatörleridir. Denklem 2.3.4 ve Denklem 2.3.3’de tanıtılan q ise konuma karşılık gelir. Operatörler ve Ψ dalga fonksiyonu Denklem 2.3.1’de yerine yazılırsa:

$$\hat{H} \cdot \Psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial}{\partial q} \left(\frac{\partial}{\partial q} \right) + \frac{1}{2} m \cdot \omega^2 \cdot q \cdot q \right] \Psi = E\Psi \quad (2.3.5)$$

Bu denklemin iki farklı çözüm yolu vardır; birincisi, diferansiyel denklemin kuvvet serisi çözümü olan “kaba kuvvet” metodu; ikincisi, çözüm olarak bundan daha zarif olan operatör metodu. Bu denklemin tam çözümü iyi bilinmektedir [29]. Sonuçlarını değerlendirmek için öz değerlerinden işe başlanabilir:

$$E_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (2.3.6)$$

Operatörler de:

$$\hat{q} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (a + a^+)$$

$$\hat{p} = i \sqrt{\frac{\hbar m \omega}{2}} (a^+ - a) \quad (2.3.7)$$

Burada a ve a^+ merdiven operatörleri olmak üzere; bu operatörlerin dalga fonksiyonu üzerindeki etkisi de şu şekilde gösterilebilir:

$$a^+ \cdot \Psi_n = \sqrt{n+1} \Psi_{n+1} \quad (2.3.8)$$

$$a \cdot \Psi_n = \sqrt{n} \Psi_{n-1}$$

Dalga fonksiyonunun altındaki n indisi, dalga fonksiyonunun enerji düzeyine karşılık gelir ya da başka bir deyişle örgünün enerjisini belirleyen katsayıdır. Denklem (2.3.6) da n . seviyenin enerji öz değeri gösterilmiştir. Enerji öz değerlerine göre her komşu seviye arasındaki enerji farkı $\hbar \cdot \omega$ olduğundan aslında örgünün enerjisi $n \cdot \hbar \cdot \omega$ ile orantılı olmak zorundadır. İşte örgü enerjisinin kuantize olmuş bu haline *fonon* denir. Dalga fonksiyonunun kuantum sayısı olan n sayısına fonon sayısı olarak bakılabilir. Dolayısı ile merdiven operatörleri bu konseptte daha çok anlam kazanacaktır. O halde, kristalin Hamiltonyen' i merdiven operatörleri cinsinden yazılacak olursa;

$$\hat{H} \cdot \Psi_n = \left[\frac{1}{2} \hbar \cdot \omega (a^+ a + a a^+) \right] \Psi_n = \hbar \cdot \omega \left(a^+ a + \frac{1}{2} \right) \Psi_n = E_n \Psi_n \quad (2.3.9)$$

olacağı görülür. Kuantum mekaniksel operatörler olan q ve p , normal koordinatlarda yazılması için önce momentum operatörü yeniden tanımlanmalıdır. Şöyle ki:

$$P = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial u} \quad (2.3.10)$$

Denklem 2.3.10'daki u değişkeni aslında Denklem 2.2.29'da olduğu gibi $Q(\mathbf{k}, v)$ genliğine bağlıdır. Dolayısı ile operatör değişimi yapılırsa kinetik enerji kütleden bağımsız hale indirgenir:

$$\hat{H}\Psi = \left[\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, v} P^+(\mathbf{k}, v) P(\mathbf{k}, v) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, v} \omega^2(\mathbf{k}, v) Q^+(\mathbf{k}, v) Q(\mathbf{k}, v) \right] \Psi = E\Psi \quad (2.3.11)$$

Ancak burada önemli bir şeye dikkatinizi çekmek istiyorum. Normal koordinatlarda operatörler hermitik değil, karmaşık eşleniği o operatörün $(-\mathbf{k}, v)$ olanına eşittir.

$$Q^+(\mathbf{k}, v) = Q(-\mathbf{k}, v)$$

$$P^+(\mathbf{k}, v) = P(-\mathbf{k}, v) \quad (2.3.12)$$

Bu olgu P ve Q fonksiyonlarının dalga denklemi şekilde yazılışından kolayca anlaşılabilir. Denklem 2.3.11 ile Denklem 2.3.5 kıyaslanırsa; normal koordinatlar için de merdiven operatörleri tanımlanabilir:

$$\begin{aligned} a(\mathbf{k}, v) &= \sqrt{\frac{1}{2\omega(\mathbf{k}, v)\hbar}} \{\omega(\mathbf{k}, v)\hat{Q}(\mathbf{k}, v) + i\hat{P}(\mathbf{k}, v)\} \\ a^+(\mathbf{k}, v) &= \sqrt{\frac{1}{2\omega(\mathbf{k}, v)\hbar}} \{\omega(\mathbf{k}, v)\hat{Q}(-\mathbf{k}, v) - i\hat{P}(-\mathbf{k}, v)\} \end{aligned} \quad (2.3.13)$$

Yenilenmiş merdiven operatörleri cinsinden konum ve momentum da;

$$\begin{aligned} \hat{Q}(\mathbf{k}, v) &= \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega(\mathbf{k}, v)}} (a(\mathbf{k}, v) + a^+(-\mathbf{k}, v)) \\ \hat{P}(\mathbf{k}, v) &= i \sqrt{\frac{\hbar\omega(\mathbf{k}, v)}{2}} (a^+(\mathbf{k}, v) - a(-\mathbf{k}, v)) \end{aligned} \quad (2.3.14)$$

şeklinde tanımlanır. Bu tanımlanan yenilenmiş merdiven operatörü Denklem (2.3.11) de ki hamiltonyene yazıldığında ise;

$$\hat{H}. \Psi_n = \left[\sum_{\mathbf{k}, v} \hbar. \omega(\mathbf{k}, v) \{a^+(\mathbf{k}, v)a(\mathbf{k}, v) + \frac{1}{2}\} \right] \Psi_n = E_n. \Psi_n \quad (2.3.15)$$

olduğu görülür. Eğer Denklem 2.2.29, Denklem 2.3.14 ile birleştirilirse atomik titreşim fonksiyonları da merdiven operatörleri cinsinden ifade edebilir:

$$\begin{aligned} \mathbf{u}(jl, t) &= \frac{1}{(Nm_{j'})^{\frac{1}{2}}} \sum_{\mathbf{k}, v} \mathbf{e}(j, \mathbf{k}, v) \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega(\mathbf{k}, v)}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}(jl)) (a(\mathbf{k}, v) \\ &\quad + a^+(-\mathbf{k}, v)) \end{aligned} \quad (2.3.16)$$

Dolayısı ile Denklem 2.3.16 konum vektörünün kuantum mekaniksel olarak normal koordinattaki ifadesidir. Şu ana kadar örgü enerjileri kuantum mekaniksel olarak ele alındı ve fonon kavramı ortaya konuldu. Daha sonra merdiven operatörleri yardımıyla işlemler fonon sayılarına indirgendi. Fonon sayısı kullanıldığından dolayı Bose-Einstein

istatistiğini kullanmak çözüm için kolaylık sağlar. Bose-Einstein istatistiği kullanılarak enerjinin beklenen değeri şu şekilde ifade edilebilir:

$$\langle n(\mathbf{k}, v) \rangle = \langle a^+(\mathbf{k}, v) a(\mathbf{k}, v) \rangle = \frac{1}{\left\{ \exp\left(\frac{\hbar\omega(\mathbf{k}, v)}{k_B T}\right) - 1 \right\}} \quad (2.3.17)$$

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \left[\sum_{\mathbf{k}, v} \hbar\omega(\mathbf{k}, v) \left\{ \langle a^+(\mathbf{k}, v) a(\mathbf{k}, v) \rangle + \frac{1}{2} \right\} \right] \\ &= \sum_{\mathbf{k}, v} \hbar\omega(\mathbf{k}, v) \left\{ \frac{1}{\left\{ \exp\left(\frac{\hbar\omega(\mathbf{k}, v)}{k_B T}\right) - 1 \right\}} + \frac{1}{2} \right\} \end{aligned} \quad (2.3.18)$$

Bu sonuç yüksek sıcaklıklarda klasik fiziğin öngördüğü sonuçlar ile aynıdır. Bu da kuantum mekaniksel Hamiltonyen' in beklenen değeri ile klasik Hamiltonyen' in beklenen değerinin yüksek sıcaklıklarda aynı olması anlamına gelir. Harmonik salıncının klasik Hamiltonyen' ini yazıp, harmonik salıncının $\langle V \rangle = \langle K \rangle$ (virial teorem) olan özelliği kullanılırsa;

$$\langle E \rangle = 2\langle V \rangle = \sum_{\mathbf{k}, v} Q(\mathbf{k}, v) Q(-\mathbf{k}, v) \omega^2(\mathbf{k}, v) \quad (2.3.19)$$

olduğu görülür. Yüksek sıcaklıklarda Denklem 2.3.18 de enerjinin beklenen değerini vereceğinden, karmaşık genliğin büyüklüğü şu olur:

$$k_B T \gg \hbar\omega(\mathbf{k}, v)$$

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \sum_{\mathbf{k}, v} \hbar\omega(\mathbf{k}, v) \left\{ \frac{1}{\left\{ 1 + \left(\frac{\hbar\omega(\mathbf{k}, v)}{k_B T}\right) - 1 \right\}} + \frac{1}{2} \right\} \\ &= \sum_{\mathbf{k}, v} \hbar\omega(\mathbf{k}, v) \left\{ \frac{1}{\left\{ 1 + \left(\frac{\hbar\omega(\mathbf{k}, v)}{k_B T}\right) - 1 \right\}} \right\} = \\ &= \sum_{\mathbf{k}, v} Q(\mathbf{k}, v) Q(-\mathbf{k}, v) \omega^2(\mathbf{k}, v) \end{aligned} \quad (2.3.20)$$

$$\langle Q(\mathbf{k}, v) Q(-\mathbf{k}, v) \rangle = \frac{k_B T}{\omega^2(\mathbf{k}, v)} \quad (2.3.21)$$

Sonuç olarak titreşim genlikleri, titreşim frekansları ve titreşim modları anlatıldı. Bir sonraki adımda ise dışarıdan bir etki sonucunda gözlenen Raman ve Rayleigh saçılmaları *pertürbasyon teorisi* yardımı ele alınacaktır.

2.4 Raman ve Rayleigh Saçılması

Şu ana kadar kristal bir örgünün klasik ve kuantum mekaniksel olarak titreşimleri incelendi. Dışarıdan gelen etkilerin ise kristal titreşimlerine katkısı bu konu içerisinde incelenecektir. Bilindiği üzere bir kuantum sisteminin ölçülen enerjisinin değişimi şu şekilde verilir:

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \{ \varepsilon_l(x_i) \} = \left\langle l \left| \frac{\partial H}{\partial x_i} \right| l \right\rangle \quad (2.4.1)$$

Burada $\varepsilon_l(x_i)$ l' inci düzeye karşılık gelen enerji öz değeri, braketlerin içerisindeki l ise, l kuantum sayısına sahip ortogonal dalga fonksiyonlarıdır. Eğer bir kristale dışarıdan sabit bir elektrik alanı uygulanırsa, kristalin Hamiltonyen'i dışarıdan gelen dış elektrik alanıyla etkileşir. Eğer Hamiltonyen'deki değişim çok küçük ise bu etki *pertürbasyon teorisi* ile hesaplanılabilir. Kristale indüklenen potansiyel enerji; $\mathbf{M}$ dipol moment, $\mathbf{E}$ elektrik alan olmak üzere, $-\mathbf{M} \cdot \mathbf{E}$ olacağından;

$$H(\mathbf{E}) = H(0) - \mathbf{M} \cdot \mathbf{E}$$

$$\frac{H(0) - H(\mathbf{E})}{\mathbf{E}} = -\mathbf{M} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{E}}$$

olarak yazılırsa eşitlik Denklem 2.4.1 yardımıyla şu hale getirilir:

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{E}} \{ \varepsilon_l(\mathbf{E}) \} = -\langle l | \mathbf{M} | l \rangle \quad (2.4.2)$$

Eğer etkileşme enerjisi, kristalin potansiyel enerjisinden çok küçük ise $-\mathbf{M} \cdot \mathbf{E}$ *pertürbasyon* terimi olarak alınır. Dolayısı ile kristalin enerjisi zamandan bağımsız *pertürbasyon teorisi* kullanılarak elektrik alana göre seriye açılabilir:

$$\varepsilon_l(\mathbf{E}) = \varepsilon_l(0) - \sum_{\alpha} \langle l | M_{\alpha} | l \rangle E_{\alpha} + \sum_{r \neq l} \sum_{\alpha \beta} \frac{\langle l | M_{\alpha} | r \rangle \langle r | M_{\beta} | l \rangle}{\varepsilon_l(0) - \varepsilon_r(0)} E_{\alpha} E_{\beta} + \dots \quad (2.4.3)$$

Bu serinin elektrik alana göre türevi Denklem 2.4.2 sebebiyle dipol momentin beklenen değerini verir:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial \mathbf{E}} \{ \varepsilon_l(\mathbf{E}) \} &= -\langle l | M_\alpha | l \rangle + \sum_{r \neq l} \sum_{\beta} \frac{\langle l | M_\alpha | r \rangle \langle r | M_\beta | l \rangle + \langle l | M_\beta | r \rangle \langle r | M_\alpha | l \rangle}{\varepsilon_l(0) - \varepsilon_r(0)} E_\beta \\
&= -\langle l | M_\alpha | l \rangle - \frac{1}{\hbar} \sum_{r \neq l} \sum_{\beta} \frac{\langle l | M_\alpha | r \rangle \langle r | M_\beta | l \rangle + \langle l | M_\beta | r \rangle \langle r | M_\alpha | l \rangle}{\omega_r(0) - \omega_l(0)} E_\beta \\
&= -\langle l | M_\alpha | l \rangle - \frac{1}{\hbar} \sum_{r \neq l} \sum_{\beta} \frac{\langle l | M_\alpha | r \rangle \langle r | M_\beta | l \rangle + \langle l | M_\beta | r \rangle \langle r | M_\alpha | l \rangle}{\omega_{rl}(0)} E_\beta = -\langle l | \mathbf{M} | l \rangle \quad (2.4.4)
\end{aligned}$$

Toplamanın birinci kısmı kristalin sürekli dipol momenti, ikinci kısmı ise dış alan etkisinde indüklenen dipol momentidir. Bu ikinci kısım aslında özel bir tensördür.

$$P_{\alpha\beta}^{ll}(0) = \frac{1}{\hbar} \sum_{r \neq l} \frac{\langle l | M_\alpha | r \rangle \langle r | M_\beta | l \rangle + \langle l | M_\beta | r \rangle \langle r | M_\alpha | l \rangle}{\omega_{rl}(0)} \quad (2.4.5)$$

Bu tensöre *statik polarizasyon* tensörü denir. Sonuç olarak kristalin sabit bir elektrik alan etkisindeki enerji öz değeri polarizasyon tensörü kullanılarak yeniden yazılırsa;

$$\varepsilon_l(\mathbf{E}) = \varepsilon_l(0) - \sum_{\alpha} \langle l | M_\alpha | l \rangle E_\alpha - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} P_{\alpha\beta}^{ll}(0) E_\alpha E_\beta + \dots \quad (2.4.6)$$

olduğu görülür. Şu ana kadar hesaplar sabit bir elektrik alanı üzerinden yapıldı. Ancak gerçekte kristaldeki saçılmalar elektromanyetik alan sebebiyle gerçekleşir. Dolayısı ile elektrik alan zamana bağlı yazılmalıdır. Eğer elektrik alan zamana bağlı yazılırsa;

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}^- e^{-i\omega t} + \mathbf{E}^+ e^{i\omega t} \quad (2.4.7)$$

Denklem (2.4.7) sebebiyle zamana bağlı bir pertürbasyon meydana gelir. Bu pertürbasyonu hesaplamak için *zamana bağlı Schrödinger dalga* denklemi kullanılır. Zamana bağlı Schrödinger dalga denkleminde Denklem 2.4.7'deki elektrik alan kullanılırsa;

$$\{ H(0) - \mathbf{M} \cdot \mathbf{E}^- e^{-i\omega t} - \mathbf{M} \cdot \mathbf{E}^+ e^{i\omega t} \} \varphi = i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi \quad (2.4.8)$$

olduğu görülür. Bu denklemi çözmek için zamana bağlı çözümler önerilir:

$$\varphi_l = \varphi_l(0)e^{-i\omega_l(0)t} + \{\varphi_l^+ e^{i\omega t} + \varphi_l^- e^{-i\omega t}\}e^{-i\omega_l(0)t} \quad (2.4.9)$$

Denklem 2.4.9'u Denklem 2.4.8'in her iki tarafına yerleştirilir ise denklemin sağ tarafı;

$$\begin{aligned} & i\hbar \left\{ \frac{\partial}{\partial t} \{\varphi_l(0)e^{-i\omega_l(0)t}\} + i(\omega - \omega_l(0))\varphi_l^+ e^{i(\omega - \omega_l(0))t} \right. \\ & \quad \left. - (i(\omega - \omega_l(0)))\varphi_l^- e^{-i(\omega + \omega_l(0))t} \right\} \\ & = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \{\varphi_l(0)e^{-i\omega_l(0)t}\} \\ & + i\hbar e^{-i\omega_l(0)t} \{i(\omega - \omega_l(0))\varphi_l^+ e^{i\omega t} - i(\omega + \omega_l(0))\varphi_l^- e^{-i\omega t}\} \\ & = H(0)\varphi_l(0)e^{-i\omega_l(0)t} + e^{-i\omega_l(0)t} \{\varphi_l^+ e^{i\omega t} \hbar(\omega_l(0) - \omega) \\ & + \varphi_l^- e^{-i\omega t} \hbar(\omega_l(0) + \omega)\} \end{aligned}$$

şeklinde, Denklemin sol tarafı da;

$$\begin{aligned} & \{H(0) - \mathbf{M} \cdot \mathbf{E}^- e^{-i\omega t} - \mathbf{M} \cdot \mathbf{E}^+ e^{i\omega t}\} \varphi_l \\ & = \{H(0) - \mathbf{M} \cdot \mathbf{E}^- e^{-i\omega t} - \mathbf{M} \cdot \mathbf{E}^+ e^{i\omega t}\} \{\varphi_l(0)e^{-i\omega_l(0)t} \\ & + \{\varphi_l^+ e^{i\omega t} + \varphi_l^- e^{-i\omega t}\}e^{-i\omega_l(0)t}\} \\ & = e^{-i\omega_l(0)t} \{H(0)\varphi_l(0) + H(0)\varphi_l^+ e^{i\omega t} + H(0)\varphi_l^- e^{-i\omega t}\} \\ & + e^{-i\omega_l(0)t} \{-\mathbf{M} \cdot \mathbf{E}^- \varphi_l(0)e^{-i\omega_l(0)t} - \mathbf{M} \cdot \mathbf{E}^- \varphi_l^+ - \mathbf{M} \cdot \mathbf{E}^- \varphi_l^+ e^{-i2\omega t} \\ & - \mathbf{M} \cdot \mathbf{E}^+ \varphi_l(0)e^{-i\omega_l(0)t} - \mathbf{M} \cdot \mathbf{E}^+ \varphi_l^+ e^{i2\omega t} - \mathbf{M} \cdot \mathbf{E}^+ \varphi_l^-\} \end{aligned}$$

şeklinde olur. Eğer enerji seviyeleri arasında geçişler olmuyorsa denklemin sol tarafındaki ikinci mertebe terimler göz ardı edilebilir. Dolayısı ile denklemin sol tarafı;

$$\begin{aligned} & \{H(0) - \mathbf{M} \cdot \mathbf{E}^- e^{-i\omega t} - \mathbf{M} \cdot \mathbf{E}^+ e^{i\omega t}\} \varphi_l \\ & = e^{-i\omega_l(0)t} \{H(0)\varphi_l(0)\} + e^{-i\omega_l(0)t} H(0) \{\varphi_l^+ e^{i\omega t} + \varphi_l^- e^{-i\omega t}\} \\ & + e^{-i\omega_l(0)t} \{-\mathbf{M} \cdot \mathbf{E}^- \varphi_l(0)e^{-i\omega t} - \mathbf{M} \cdot \mathbf{E}^+ \varphi_l(0)e^{i\omega t}\} \end{aligned}$$

şekline dönüşür. Bu ifade sağ taraf ile eşitlenirse;

$$\begin{aligned} & H(0) \{\varphi_l^+ e^{i\omega t} + \varphi_l^- e^{-i\omega t}\} - \{\mathbf{M} \cdot \mathbf{E}^- e^{-i\omega t} + \mathbf{M} \cdot \mathbf{E}^+ e^{i\omega t}\} \varphi_l(0) = \\ & \{\varphi_l^+ e^{i\omega t} \hbar(\omega_l(0) - \omega) + \varphi_l^- e^{-i\omega t} \hbar(\omega_l(0) + \omega)\} = e^{i\omega t} \{H(0)\varphi_l^+ - \mathbf{M} \cdot \mathbf{E}^+ \varphi_l(0)\} + \\ & e^{-i\omega t} \{H(0)\varphi_l^- - \mathbf{M} \cdot \mathbf{E}^- \varphi_l(0)\} = e^{i\omega t} \{\varphi_l^+ \hbar(\omega_l(0) - \omega)\} + e^{-i\omega t} \{\varphi_l^- \hbar(\omega_l(0) + \omega)\} \end{aligned}$$

$e^{i\omega t}$ li terimler;

$$\{H(0) - \hbar(\omega_l(0) - \omega)\}\varphi_l^+ = \mathbf{M} \cdot \mathbf{E}^+ \varphi_l(0) \quad (2.4.10)$$

olur iken, $e^{-i\omega t}$ li terimler;

$$\{H(0) - \hbar(\omega_l(0) + \omega)\}\varphi_l^- = \mathbf{M} \cdot \mathbf{E}^- \varphi_l(0) \quad (2.4.11)$$

olduğu görülür. Tedirgenmemiş $\varphi_l(0)$ dalga fonksiyonları bir set oluşturduğundan, uygun katsayılarla tedirgenmiş dalga fonksiyonları cinsinden yazılabilir. Dolayısı ile tedirgenmiş dalga fonksiyonları;

$$\varphi_l^+ = \sum_r a_r^+ \varphi_r(0), \quad \varphi_l^- = \sum_r a_r^- \varphi_r(0) \quad (2.4.12)$$

Denklem 2.4.12, Denklem 2.4.10 ve Denklem 2.4.11 de yerine yazılırsa;

$$\begin{aligned} \{H(0) - \hbar(\omega_l(0) - \omega)\} \sum_r a_r^+ \varphi_r(0) &= \mathbf{M} \cdot \mathbf{E}^+ \varphi_l(0) \\ \{H(0) - \hbar(\omega_l(0) + \omega)\} \sum_r a_r^- \varphi_r(0) &= \mathbf{M} \cdot \mathbf{E}^- \varphi_l(0) \end{aligned} \quad (2.4.13)$$

buradan da ortogonallik şartları kullanılarak braketler hesaplanırsa katsayılar;

$$\begin{aligned} a_r^+ &= \sum_\alpha \frac{E_\alpha^+ \langle r | M_\alpha | l \rangle}{\{H(0)\varphi_r(0) - \hbar(\omega_l(0) - \omega)\}} = \frac{1}{\hbar} \sum_\alpha \frac{E_\alpha^+ \langle r | M_\alpha | l \rangle}{\{\omega_r(0) - (\omega_l(0) - \omega)\}} \\ a_r^- &= \sum_\alpha \frac{E_\alpha^- \langle r | M_\alpha | l \rangle}{\{H(0)\varphi_r(0) - \hbar(\omega_l(0) + \omega)\}} = \frac{1}{\hbar} \sum_\alpha \frac{E_\alpha^- \langle r | M_\alpha | l \rangle}{\{\omega_r(0) - (\omega_l(0) + \omega)\}} \\ \omega_r(0) - \omega_l(0) &= \omega_{rl}(0) \\ a_r^\pm &= \frac{1}{\hbar} \sum_\alpha \frac{E_\alpha^\pm \langle r | M_\alpha | l \rangle}{\{\omega_{rl}(0) \pm \omega\}} \end{aligned} \quad (2.4.14)$$

şeklinde olur. Geçişin olmadığı durumda hesap yapıldığı için $\omega_{rl}(0) \gg \omega$ olduğu varsayılabilir. Bu durumda dipol momentin beklenen değerini bulmak için önce dalga fonksiyonlarının yeniden düzenlenmesi gerekir. Eğer Denklem 2.4.12, Denklem 2.4.9'da yerine yazılırsa dipol momentin beklenen değeri;

$$\begin{aligned} \varphi_l &= \varphi_l(0)e^{-i\omega_l(0)t} + \{\varphi_l^+ e^{i\omega t} + \varphi_l^- e^{-i\omega t}\}e^{-i\omega_l(0)t} \\ &= \varphi_l(0)e^{-i\omega_l(0)t} + \{a_r^+ \varphi_r(0)e^{i\omega t} + a_r^- \varphi_r(0)e^{-i\omega t}\}e^{-i\omega_l(0)t} \end{aligned} \quad (2.4.15)$$

$$\begin{aligned}
m(t) &= \langle l(t) | M | l(t) \rangle = \int \varphi_l^* \cdot \hat{M} \cdot \varphi_l dV \\
&= \int \{ \varphi_l(0)^* e^{+i\omega_l(0)t} \\
&\quad + \{ a_r^{+*} \varphi_r(0)^* e^{-i\omega t} + a_r^{-*} \varphi_r(0)^* e^{+i\omega t} \} e^{+i\omega_l(0)t} \} \cdot \hat{M} \cdot \{ \varphi_l(0) e^{-i\omega_l(0)t} \\
&\quad + \{ a_r^+ \varphi_r(0) e^{i\omega t} + a_r^- \varphi_r(0) e^{-i\omega t} \} e^{-i\omega_l(0)t} \} dV \quad (2.4.16)
\end{aligned}$$

şeklinde olur. İşlemler yapıp geçişle bağlantılı terimler yeniden ihmal edilirse dipol momentin beklenen değeri $m(t)$:

$$\begin{aligned}
\mathbf{m}(t) &= \langle l | \mathbf{M} | l \rangle + e^{-i\omega t} \sum_r [\langle l | \mathbf{M} | r \rangle a_r^- + \langle r | \mathbf{M} | l \rangle a_r^{+*}] \\
&\quad + e^{i\omega t} \sum_r [\langle r | \mathbf{M} | l \rangle a_r^{-*} + \langle l | \mathbf{M} | r \rangle a_r^+] \quad (2.4.17)
\end{aligned}$$

Denklem 2.4.14'de ki katsayılar da yerine konulduğunda;

$$\begin{aligned}
m_\alpha(t) &= \langle l | M_\alpha | l \rangle + e^{-i\omega t} \frac{1}{\hbar} \sum_r \left[\langle l | M_\beta | r \rangle \frac{E_\alpha^- \langle r | M_\alpha | l \rangle}{\{\omega_{rl}(0) - \omega\}} + \langle r | M_\beta | l \rangle \frac{E_\alpha^{+*} \langle l | M_\alpha | r \rangle}{\{\omega_{rl}(0) + \omega\}} \right] \\
&\quad + e^{i\omega t} \frac{1}{\hbar} \sum_r \left[\langle r | M_\beta | l \rangle \frac{E_\alpha^{-*} \langle l | M_\alpha | r \rangle}{\{\omega_{rl}(0) - \omega\}} + \langle l | M_\beta | r \rangle \frac{E_\alpha^+ \langle r | M_\alpha | l \rangle}{\{\omega_{rl}(0) + \omega\}} \right] \quad (2.4.18)
\end{aligned}$$

olucağı görülür. Bu denklemi basitleştirmek için şöyle bir kısaltma yapılabilir:

$$P_{\alpha\beta}^{ll}(\omega) = \sum_r \left[\langle r | M_\beta | l \rangle \frac{\langle l | M_\alpha | r \rangle}{\{\omega_{rl}(0) + \omega\}} + \langle l | M_\beta | r \rangle \frac{\langle r | M_\alpha | l \rangle}{\{\omega_{rl}(0) - \omega\}} \right] \quad (2.4.19)$$

Yapılan kısaltma sonucunda ortaya çıkan tensöre *polarizabilite tensörü* denir. Elektrik alan reel olduğu için $E_\alpha^{-*} = E_\alpha^+$ olacağından dipol momentin beklenen değeri olan $m(t)$ 'nin son hali şu şekilde olur:

$$m_\alpha(t) = \langle l | M_\alpha | l \rangle + \frac{1}{\hbar} \sum_\alpha \{ P_{\alpha\beta}^{ll}(-\omega) E_\alpha^- e^{-i\omega t} + P_{\alpha\beta}^{ll}(\omega) E_\alpha^+ e^{i\omega t} \} \quad (2.4.20)$$

Eğer polarizabilite tensörünün değeri $\omega = 0$ durumuna getirilirse polarizabilite tensörü Denklem 2.4.5 de var olan statik polarizasyon tensörüne dönüşür. Polarizabilite tensörü hermitik bir tensördür, aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$P_{\alpha\beta}^{ll}(\omega) = P_{\beta\alpha}^{ll}(\omega)^* = P_{\alpha\beta}^{ll}(-\omega)^* \quad (2.4.21)$$

Şu ana kadar geçişin olmadığı durumlar hesaplandı. Geçişin olduğu durumu hesaplamak için elektrik alanın dipole yaptığı işin öncelikle hesaplanması gerekir. Yapılan iş de şu şekilde yazılır;

$$W = \mathbf{E}(t) \left(\frac{d\mathbf{m}(t)}{dt} \right) \delta t \quad (2.4.22)$$

Denklem 2.4.20, Denklem 2.4.22 de yerine konulur ve gerekli hesaplamalar yapılırsa yapılan işin olmadığı görülür. Ancak kristaller geçiş frekansına yakın bölgelerde soğurma (absorpsiyon) yaparlar. Bunu betimlemek için polarizabilite tensörü, hermitik olan ve anti hermitik olan iki kısma ayrılmalıdır. Bu anti hermitik tensör ise aşağıdaki özelliğe sahip olmalıdır:

$$R_{\alpha\beta}^{ll}(\omega) = -[R_{\beta\alpha}^{ll}(\omega)]^* = -R_{\beta\alpha}^{ll}(-\omega) \quad (2.4.23)$$

Eğer elektrik alanın titreşim frekansı, kristalin geçiş frekansına yakınsa yani $\omega_{rl}(0) \cong \omega$ ise elektrik alanı şu şekilde yazılabilir:

$$\mathbf{E}(t) = \int_{\omega_{rl}-\Delta}^{\omega_{rl}+\Delta} \{ \mathbf{E}(-\omega)e^{-i\omega t} + \mathbf{E}(\omega)e^{i\omega t} \} d\omega$$

$$\mathbf{E}(-\omega) = \mathbf{E}(\omega)^* \quad (2.4.24)$$

Bu şartlar altında indüklenen dipol moment (Denklem 2.4.20) bu yeni tensörler cinsinden yazılırsa;

$$m_{\alpha}(t) = \sum_{\beta} \int_{\omega_{rl}-\Delta}^{\omega_{rl}+\Delta} \{ (P_{\alpha\beta}^{ll}(-\omega) + R_{\alpha\beta}^{ll}(-\omega))E(-\omega)e^{-i\omega t} + (P_{\alpha\beta}^{ll}(\omega) + R_{\alpha\beta}^{ll}(\omega))E(\omega)e^{i\omega t} \} d\omega \quad (2.4.25)$$

olduğu görülür. Denklem 2.4.25'de polarizabilite tensörünün hermitik ve anti hermitik olan iki kısma ayrıldığına dikkatinize çekerim. Buradan da dipol moment üzerine yapılan iş hesaplanırsa;

$$\begin{aligned}
W &= \mathbf{E}(t) \left(\frac{d\mathbf{m}(t)}{dt} \right) \delta t \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} dt \int_{w_{rl}-\Delta}^{w_{rl}+\Delta} \{ E_{\alpha}(-\omega') e^{-i\omega' t} + E_{\alpha}(\omega') e^{i\omega' t} \} d\omega' \\
&\quad \cdot i \sum_{\alpha\beta} \int_{w_{rl}-\Delta}^{w_{rl}+\Delta} \{ (-P_{\alpha\beta}^{ll}(-\omega) - R_{\alpha\beta}^{ll}(-\omega)) E_{\beta}(-\omega) e^{-i\omega t} + (P_{\alpha\beta}^{ll}(\omega) \\
&\quad + R_{\alpha\beta}^{ll}(\omega)) E_{\beta}(\omega) e^{i\omega t} \} \omega d\omega
\end{aligned} \tag{2.4.26}$$

eşitliği ortaya çıkar. Eşitliği çözmek için *Dirac deltasının* tanımı kullanılırsa;

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt \cdot e^{\pm ixt} = 2\pi \cdot \delta(x) \tag{2.4.27}$$

ve polarizabilite tensörünün hermitik kısmı tam periyotta integrale katkı yapmayacağı için onu atıp işleme anti hermitik olan tensörle devam edilirse Denklem 2.4.26;

$$\begin{aligned}
W &= 2\pi i \sum_{\alpha\beta} \int_{w_{rl}-\Delta}^{w_{rl}+\Delta} \omega d\omega \int_{w_{rl}-\Delta}^{w_{rl}+\Delta} d\omega' \{ -E_{\alpha}(-\omega') R_{\alpha\beta}^{ll}(-\omega) E_{\beta}(-\omega) \delta(\omega + \omega') \\
&\quad + E_{\alpha}(-\omega') R_{\alpha\beta}^{ll}(\omega) E_{\beta}(\omega) \delta(\omega - \omega') \\
&\quad - E_{\alpha}(\omega') R_{\alpha\beta}^{ll}(-\omega) E_{\beta}(-\omega) \delta(\omega' - \omega) + E_{\alpha}(\omega') R_{\alpha\beta}^{ll}(\omega) E_{\beta}(\omega) \delta(\omega \\
&\quad + \omega') \}
\end{aligned} \tag{2.4.28}$$

olarak yazılabilir. İntegral içerisinde $\delta(\omega + \omega')$ lı terimler katkı sağlamaz. Çünkü $\omega = -\omega'$ noktası hem hesap aralığının hem de integralin dışındadır.

O halde yapılan iş;

$$\begin{aligned}
W &= 2\pi i \sum_{\alpha\beta} \int_{w_{rl}-\Delta}^{w_{rl}+\Delta} \omega d\omega \{ E_{\alpha}(-\omega) R_{\alpha\beta}^{ll}(\omega) E_{\beta}(\omega) \\
&\quad - E_{\alpha}(\omega) R_{\alpha\beta}^{ll}(-\omega) E_{\beta}(-\omega) \}
\end{aligned} \tag{2.4.29}$$

olur. $R_{\alpha\beta}^{ll}(-\omega)$ tensörünün Denklem 2.4.23 de ki anti hermitiklik özelliği kullanılırsa;

$$W = 4\pi i \sum_{\alpha\beta} \int_{\omega_{rl}-\Delta}^{\omega_{rl}+\Delta} \omega d\omega \{E_{\alpha}(-\omega) R_{\alpha\beta}^{ll}(\omega) E_{\beta}(\omega)\} \quad (2.4.30)$$

olacağı görülür. Kuantum mekaniksel olarak yapılan iş aynı zamanda enerji öz değeri ile onun olasılığının çarpımı olacağından, Denklem 2.4.30'da ki yapılan iş geçiş olasılıkları cinsinden hesaplanılabilir. Bunun için geçiş olasılığı yazılırsa;

$$\begin{aligned} P &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_{-\infty}^{\infty} \langle r | \mathbf{M} \cdot \mathbf{E} | l \rangle e^{i\omega_{rl}t} dt \right|^2 \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_{-\infty}^{\infty} dt \sum_{\alpha} \langle r | M_{\alpha} | l \rangle \int_{\omega_{rl}-\Delta}^{\omega_{rl}+\Delta} \{ \mathbf{E}(-\omega) e^{-i(\omega-\omega_{rl})t} \right. \\ &\quad \left. + \mathbf{E}(\omega) e^{i(\omega+\omega_{rl})t} \} d\omega \right|^2 \\ &= \frac{4\pi^2}{\hbar^2} \left| \sum_{\alpha} \langle r | M_{\alpha} | l \rangle \int_{\omega_{rl}-\Delta}^{\omega_{rl}+\Delta} \{ \mathbf{E}(-\omega) \delta(\omega - \omega_{rl}) + \mathbf{E}(\omega) \delta(\omega \right. \\ &\quad \left. + \omega_{rl}) \} d\omega \right|^2 = \frac{4\pi^2}{\hbar^2} \sum_{\alpha\beta} E_{\alpha}(-\omega_{rl}) E_{\beta}(\omega_{rl})^* \langle r | M_{\alpha} | l \rangle \langle l | M_{\beta} | r \rangle \quad (2.4.31) \end{aligned}$$

Enerjinin beklenen değeri $\langle \epsilon \rangle = \epsilon_n P_n$ olduğundan geçişteki ortalama enerji absorpsiyonu aynı zamanda Denklem 2.4.30'da ki yapılan işe eşit olacağından bu eşitlik;

$$\begin{aligned} W &= \langle \epsilon \rangle = \omega_{rl} \frac{4\pi^2}{\hbar} \sum_{\alpha\beta} E_{\alpha}(-\omega_{rl}) E_{\beta}(\omega_{rl})^* \langle r | M_{\alpha} | l \rangle \langle l | M_{\beta} | r \rangle \\ &= 4\pi i \sum_{\alpha\beta} \int_{\omega_{rl}-\Delta}^{\omega_{rl}+\Delta} \omega d\omega \{E_{\alpha}(-\omega) R_{\alpha\beta}^{ll}(\omega) E_{\beta}(\omega)\} \quad (2.4.32) \end{aligned}$$

şeklinde olur. Denklem 2.4.32'de sağ tarafın sol tarafa eşit olmasında bir şarta bağlıdır. O da;

$$R_{\alpha\beta}^{ll}(\omega) = -\frac{i\pi}{\hbar} \langle l | M_{\beta} | r \rangle \langle r | M_{\alpha} | l \rangle \delta(\omega - \omega_{rl}) \quad (2.4.33)$$

olarak yazılmasıdır. Ayrıca Denklem 2.4.32'nin sınırları ω_{rl} değil de $-\omega_{rl}$ den başlatılırsa;

$$\begin{aligned} R_{\alpha\beta}^{ll}(-\omega) &= -\frac{i\pi}{\hbar} \langle l|M_\beta|r\rangle \langle r|M_\alpha|l\rangle \delta(-\omega - \omega_{rl}) \\ &= -\frac{i\pi}{\hbar} \langle l|M_\beta|r\rangle \langle r|M_\alpha|l\rangle \delta(\omega + \omega_{rl}) \end{aligned} \quad (2.4.34)$$

tensörün içinin eksilisin karmaşık eşleniği kendisine eşit olacağı için (Denklem 2.4.21) tüm frekanslar üzerinden toplamı en genel halde şu şekilde olur:

$$\begin{aligned} R_{\alpha\beta}^{ll}(-\omega)^* &= R_{\alpha\beta}^{ll}(\omega) = \frac{i\pi}{\hbar} \langle l|M_\beta|r\rangle \langle r|M_\alpha|l\rangle \delta(\omega + \omega_{rl}) \\ R_{\alpha\beta}^{ll}(\omega) &= \frac{i\pi}{\hbar} \sum_r \{ \langle l|M_\beta|r\rangle \langle r|M_\alpha|l\rangle \delta(\omega + \omega_{rl}) \\ &\quad - \langle l|M_\beta|r\rangle \langle r|M_\alpha|l\rangle \delta(\omega - \omega_{rl}) \} \end{aligned} \quad (2.4.35)$$

Ortaya çıkan bu tensöre absorpsiyondan sorumlu tensör denilir. Yani bu tensör polarizabilite tensörüne eklendiğinde absorpsiyonlar da işin içine katılmış olur. Dikkat edilirse polarizabilite tensörünün paydası, absorpsiyon tensöründe Dirac deltası şekline gelmektedir. Dolayısı ile polarizabilite tensörü yazılırsa, absorpsiyondan sorumlu tensör hemen akabinde yazılabilir. Şu ana kadar sabit bir elektrik alandan başlanılarak kristalin enerji öz değerlerinin nasıl yazılacağı ve öz değerlerin yazımını sağlamak için polarizasyon tensörlerinin nasıl çıkarılacağı anlatıldı. Bunun bir aşama daha ilerisi kristaldeki Rayleigh ve Raman saçılmasıdır. Bu tip saçılmaların anlaşılması için de önce dipol ışımasının anlaşılması gerekir. Eğer dipol şu şekilde verilirse;

$$\mathbf{m}(t) = \mathbf{m}^- e^{-i\omega t} + \mathbf{m}^+ e^{i\omega t} \quad (2.4.36)$$

$$\mathbf{m}^- = \mathbf{m}^{+*}$$

böyle bir dipolün $\mathbf{R}$ kadar uzağa yayınladığı elektromanyetik ışıma gecikmeli potansiyeller yardımıyla şu şekilde yazılır[30]:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}\left(t + \frac{r}{c}\right) &= \frac{1}{R^3 c^2} [\mathbf{R} \times \{\mathbf{R} \times \ddot{\mathbf{m}}(t)\}] = -\frac{\omega^2}{R^3 c^2} [\mathbf{R} \times \{\mathbf{R} \times \mathbf{m}(t)\}] \\ \mathbf{B}\left(t + \frac{r}{c}\right) &= -\frac{1}{R^2 c^3} [\mathbf{R} \times \ddot{\mathbf{m}}(t)] = \frac{\omega^2}{R^2 c^3} [\mathbf{R} \times \mathbf{m}(t)] \end{aligned} \quad (2.4.37)$$

Bu alanlar birbirlerine dik ve eşittirler. Bu alanların oluşturduğu Poynting vektörü;

$$\mathbf{S} = \frac{c}{4\pi} [\mathbf{E} \times \mathbf{B}]$$

$$S = \frac{c}{4\pi} [\mathbf{E} \cdot \mathbf{E}] = \frac{\omega^4}{R^2 c^3} \left[\frac{\mathbf{R}}{R} \times \left\{ \frac{\mathbf{R}}{R} \times \mathbf{m}(t) \right\} \right]^2 \quad (2.4.38)$$

şeklinde yazılabilir. Açıkça görülür ki dipol ile ışımının olduğu uzaklık vektörleri bir birlerine diktirler. Bu diklik iki tane normal vektör ile ifade edilip Poynting vektörü yeniden yazılırsa şu sonuç ortaya çıkar:

$$S = \frac{\omega^4}{4\pi R^2 c^3} \sum_{i=1,2} \sum_{\alpha\beta} n_{\alpha}^i n_{\beta}^i m_{\alpha}^+(t) m_{\beta}^-(t) \quad (2.4.39)$$

Eğer Denklem 2.4.36'daki dipol momentler Denklem 2.4.39'da yerine yerleştirilip tam periyot üzerinden ortalama alınırsa ortalama Poynting vektörü;

$$\bar{S} = \frac{\omega^4}{2\pi R^2 c^3} \sum_{i=1,2} \sum_{\alpha\beta} n_{\alpha}^i n_{\beta}^i m_{\alpha}^+ m_{\beta}^- \quad (2.4.40)$$

haline gelir. Ortalama Poynting vektörünün toplam alan üzerinden integrali dipolden yayılan toplam enerjiyi verecektir. Küresel koordinatta integrali alınırsa;

$$\int R^2 \bar{S} d\Omega = \frac{4\omega^4}{3c^3} \sum_a m_{\alpha}^+ m_{\alpha}^- \quad (2.4.41)$$

buradan da geçiş olmadığı durumdaki dipoller Denklem 2.4.41'e yerleştirilirse yayılan toplam enerji;

$$m_{\alpha}^+ = \sum_{\beta} P_{\alpha\beta}^{ll}(\omega) E_{\beta}^+$$

$$m_{\alpha}^- = \sum_{\beta} P_{\alpha\beta}^{ll}(-\omega) E_{\beta}^-$$

$$\int R^2 \bar{S} d\Omega = \frac{4\omega^4}{3c^3} \sum_a \sum_{\beta} P_{\alpha\beta}^{ll}(\omega) P_{\alpha\beta}^{ll}(-\omega) E_{\beta}^- E_{\beta}^+ \quad (2.4.42)$$

şeklinde olur. Bu durum sadece $\omega_{rl} \gg \omega$ olduğu durumda doğrudur ve saçılan ışığın frekansı ile saçılmadan önce kristale gelen ışığın frekansı değişmez. İşte bu saçılmaya

Rayleigh saçılması denir. Rayleigh saçılmasında saçılmanın fazı daima sabittir. Bir başka deyişle, saçılan bütün ışıklar ahenklidir. Rayleigh saçılmasında kristal örgülerinin kuantumsal durumu değişmez. Eğer geçişin olduğu durum göz önüne alınırsa kristalin başlangıç durumu l , son durumu da l' , kristalin başlangıçtaki enerji öz değeri $\epsilon_l(0)$ olmak üzere aktarılan enerji şu şekilde gösterilebilir:

$$\epsilon_l(0) + \hbar \omega = \epsilon_{l'}(0) + \hbar(\omega + \Delta\omega) \quad (2.4.43)$$

Böyle bir etkileşmenin olduğu saçılmaya *Raman saçılması* denir. Raman saçılmasının yarı klasik teorisine göre, saçılma indüklenmiş dipol momentinden kaynaklanır. Geçişli durumda dipol momentin beklenen değeri;

$$\int \{\Psi_m^* \mathbf{M} \Psi_l + \Psi_l^* \mathbf{M} \Psi_m\} d\tau \quad (2.4.44)$$

yazılıp buradan da dalga fonksiyonları Denklem 2.4.15'deki gibi yerine yerleştirilirse;

$$\begin{aligned} \varphi_l &= \varphi_l(0)e^{-i\omega_l(0)t} + \{a_r^+ \varphi_r(0)e^{i\omega t} + a_r^- \varphi_r(0)e^{-i\omega t}\}e^{-i\omega_l(0)t} \\ a_r^\pm &= \frac{1}{\hbar} \sum_{\alpha} \frac{E_{\alpha}^{\pm} \langle r | M_{\alpha} | l \rangle}{\{\omega_{rl}(0) \pm \omega\}} \end{aligned} \quad (2.4.45)$$

$$\begin{aligned} \varphi_l &= e^{-i\omega_l(0)t} \left\{ \varphi_l(0) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{\hbar} \sum_{\alpha} \sum_r \left\{ \frac{E_{\alpha}^+ \langle r | M_{\alpha} | l \rangle}{\{\omega_{rl}(0) + \omega\}} \varphi_r(0)e^{i\omega t} + \frac{E_{\alpha}^- \langle r | M_{\alpha} | l \rangle}{\{\omega_{rl}(0) - \omega\}} \varphi_r(0)e^{-i\omega t} \right\} \right\} \\ \varphi_m &= e^{-i\omega_m(0)t} \left\{ \varphi_m(0) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{\hbar} \sum_{\alpha} \sum_r \left\{ \frac{E_{\alpha}^+ \langle r | M_{\alpha} | m \rangle}{\{\omega_{rm}(0) + \omega\}} \varphi_r(0)e^{i\omega t} + \frac{E_{\alpha}^- \langle r | M_{\alpha} | m \rangle}{\{\omega_{rm}(0) - \omega\}} \varphi_r(0)e^{-i\omega t} \right\} \right\} \end{aligned}$$

ve bu dalga fonksiyonları da Denklem 2.4.44'de yerine yazılırsa dipol momentinin beklenen değeri olan integral şu hale gelir:

$$\begin{aligned}
& \int \{ \Psi_m^* \mathbf{M} \Psi_l + \Psi_l^* \mathbf{M} \Psi_m \} d\tau \\
&= \langle m | M_\alpha | l \rangle e^{-i\omega_{lm}t} + \langle l | M_\alpha | m \rangle e^{i\omega_{lm}t} + \frac{1}{\hbar} \sum_\beta \sum_r \left\{ \frac{\langle m | M_\beta | r \rangle \langle r | M_\alpha | l \rangle}{\omega_{rm}(0) - \omega} E_\beta^+ e^{i(\omega - \omega_{lm})t} \right. \\
&+ \frac{\langle m | M_\beta | r \rangle \langle r | M_\alpha | l \rangle}{\omega_{rm}(0) + \omega} E_\beta^- e^{-i(\omega + \omega_{lm})t} + \frac{\langle m | M_\alpha | r \rangle \langle r | M_\beta | l \rangle}{\omega_{rm}(0) - \omega} E_\beta^- e^{-i(\omega + \omega_{lm})t} \\
&+ \frac{\langle m | M_\alpha | r \rangle \langle r | M_\beta | l \rangle}{\omega_{rm}(0) + \omega} E_\beta^+ e^{i(\omega - \omega_{lm})t} + \frac{\langle l | M_\beta | r \rangle \langle r | M_\alpha | m \rangle}{\omega_{rl}(0) - \omega} E_\beta^+ e^{i(\omega + \omega_{lm})t} \\
&+ \frac{\langle l | M_\beta | r \rangle \langle r | M_\alpha | m \rangle}{\omega_{rl}(0) + \omega} E_\beta^- e^{-i(\omega - \omega_{lm})t} + \frac{\langle l | M_\alpha | r \rangle \langle r | M_\beta | m \rangle}{\omega_{rm}(0) - \omega} E_\beta^- e^{-i(\omega - \omega_{lm})t} \\
&\left. + \frac{\langle l | M_\alpha | r \rangle \langle r | M_\beta | m \rangle}{\omega_{rm}(0) + \omega} E_\beta^+ e^{i(\omega + \omega_{lm})t} \right\} \quad (2.4.46)
\end{aligned}$$

İlk iki terim elektrik alanından bağımsızdır, enerji düzeyleri arasında yapılan kendiliğinden emisyon olarak düşünülebilir. Öteki terimler ise Raman saçılmasına karşılık gelir. Bu gösterim daha önce tanımlanan polarizabilite tensörü ile (Denklem 2.4.19) yazılırsa integral aşağıda gösterilen halde olduğu gibi daha sade bir şekilde gösterilebilir.

Eğer sadece $l \rightarrow m$ geçişi varsa, dipol momentin beklenen değeri;

$$m_\alpha(t) = \sum_\beta [P_{\alpha\beta}^{lm}(\omega)]^* E_\beta^- e^{-i(\omega + \omega_{lm})t} + \sum_\beta P_{\alpha\beta}^{lm}(\omega) E_\beta^+ e^{i(\omega + \omega_{lm})t} \quad (2.4.47)$$

olarak yazılır. Buradaki tensör Denklem 2.4.19'daki polarizabilite tensörünün geçiş durumundaki halidir. Bu tensöre *geçiş polarizabilitesi* denir.

$$P_{\alpha\beta}^{lm}(\omega) = \frac{1}{\hbar} \sum_r \frac{\langle l | M_\alpha | r \rangle \langle r | M_\beta | m \rangle}{\omega_{rm} + \omega} + \frac{\langle l | M_\beta | r \rangle \langle r | M_\alpha | m \rangle}{\omega_{rl} - \omega} \quad (2.4.48)$$

Görüldüğü üzere Raman saçılmasında ortaya çıkan fotonların frekansı gelen ışığın frekansından farklıdır, saçılan fotonlar ahenksizdir. Bu geçiş için Poynting vektörü yazılırsa;

$$R^2 \bar{S} d\Omega = \frac{(\omega + \omega_{lm})^4}{2\pi c^3} \sum_{i=1,2} \sum_{\alpha\beta} n_\alpha^i n_\beta^i P_{\alpha\theta}^{lm}(\omega)^* P_{\beta\gamma}^{lm}(\omega) E_\theta^- E_\gamma^+ d\Omega$$

$$\int R^2 \bar{S} d\Omega = \frac{4(\omega + \omega_{lm})^4}{3 c^3} \sum_{\alpha\beta\theta\gamma} P_{\alpha\theta}^{lm}(\omega)^* P_{\beta\gamma}^{lm}(\omega) E_{\theta}^{-} E_{\gamma}^{+} \quad (2.4.49)$$

olduğu görülür. Ortaya çıkan saçılmalarda, saçılan ışığın frekansı gelen ışığın frekansından küçükse *Stokes çizgileri*, saçılan ışığın frekansı gelen ışığın frekansından büyükse *anti-Stokes çizgileri* ortaya çıkar. Toparlanacak olursa şu ana kadar elektromanyetik bir alan sebebiyle kristalde oluşan herhangi bir saçılmanın nasıl hesaplanacağı ele alındı. Saçılmaların anlaşılması için ise kristalin dipol ışıması yaptığı düşünüldü ve bunun için polarizabilite tensörü türetildi. Ancak gerçek bir kristal tek başına dipol ışımasından çok daha fazla şeyler de yapar. Çünkü gerçek bir kristalde hem elektronik seviyeler hem de titreşim seviyeleri vardır. Dolayısı ile geçişler hesaplanırken bu farklı türden geçişlerin de hesaplanması gerekir. İşte bu hesap *Plazcek yaklaşımı* ile yapılır. Plazcek'in yaklaşımına göre dalga fonksiyonu şu şekilde değişkenlerine ayrılabilir:

$$\Psi_{nv}(x, X) = X_{nv}(X) \varphi_n(x, X) \quad (2.4.50)$$

İlk fonksiyon $X_{nv}(X)$ çekirdeğin dalga fonksiyonları iken, $\varphi_n(x, X)$ elektronların dalga fonksiyonlarıdır. Alt indislerden n elektriksel kuantum seviyeleri, v de titreşimsel kuantum seviyelerini temsil eder. Genellikle çekirdeğin titreşimsel enerji öz değerleri, elektronların elektronik enerji öz değerlerinden çok küçüktür. Çekirdeğin titreşim enerji öz değeri ϵ_{nv} , çekirdeğin elektronik enerji öz değeri $\Phi_n(X^0)$ olmak üzere Denklem (2.4.50)'daki gösterilen dalga fonksiyonunun enerji öz değerleri şu şekilde yazılabilir:

$$\begin{aligned} \Phi_n(X^0) + \epsilon_{nv} \\ \epsilon_{nv} \ll \Phi_n(X^0) - \Phi_0(X^0) \end{aligned} \quad (2.4.51)$$

Öncelikle $\omega \ll \frac{1}{\hbar} [\Phi_n(X^0) - \Phi_0(X^0)]$ olduğu durumun hesaplanması yani titreşimsel geçişin olmadığı durumun hesaplanması için; en düşük elektronik enerji seviyesinde bulunan bir sistemin elektriksel dipol momenti ele alınmalıdır. Çekirdeklerin X konumunda hareket etmedikleri var sayılırsa, sadece çekirdeğe göre hafif kütleli olan elektronların hareket ettiği düşünülebilir. Böyle bir sistem için elektriksel dipol moment Denklem 2.4.19 un yardımı ile şu şekilde yazılır:

$$\mathbf{M}(X) = \int \varphi_0(x, X)^* \mathbf{M}(x, X) \varphi_0(x, X) dx \quad (2.4.52)$$

Ayrıca $\omega_{n0} = \frac{1}{\hbar} [\Phi_n(X^0) - \Phi_0(X^0)]$ olmak üzere:

$$\begin{aligned} P_{\alpha\beta}(\omega, X) = & \frac{1}{\hbar} \sum_{n \neq 0} (\omega_{n0} + \omega)^{-1} \int \varphi_0(x, X)^* M_\alpha(x, X) \varphi_n(x, X) dx \\ & \times \int \varphi_n(x', X)^* M_\beta(x', X) \varphi_0(x', X) dx' \\ & + (\omega_{n0} - \omega)^{-1} \int \varphi_0(x, X)^* M_\beta(x', X) \varphi_n(x, X) dx \\ & \times \int \varphi_n(x', X)^* M_\alpha(x', X) \varphi_0(x', X) dx' \end{aligned} \quad (2.4.53)$$

Normalde oda şartlarında kristaldeki örgülerin elektriksel kuantum seviyeleri en düşük elektriksel kuantum seviyesindedirler. Bu sebeple polarizabilite tensörü yazılırken en alt durumdaki elektriksel kuantum seviyeleri dikkate alınır. Ayrıca Raman saçılmaları hesaplanırken sadece çekirdeğin hareket ettiği hesaba katılır. Bunun için etkileşmenin en düşük elektriksel kuantum seviyesinde gerçekleştiği düşünülürse geçiş polarizabilitesi titreşim seviyeleri için şu şekilde olur:

$$\begin{aligned} P_{\alpha\beta}^{vv'}(\omega) = & \frac{1}{\hbar} \sum_{v''} \sum_{n''} \frac{\langle 0v | M_\alpha | n''v'' \rangle \langle n''v'' | M_\beta | 0v' \rangle}{\omega_{n''v'',0v'} + \omega} \\ & + \frac{\langle 0v | M_\beta | n''v'' \rangle \langle n''v'' | M_\alpha | 0v' \rangle}{\omega_{n''v'',0v'} - \omega} \end{aligned} \quad (2.4.54)$$

Eğer bu toplam elektriksel kuantum seviyesinin taban seviyesinde olduğu durum ve olmadığı durum olmak üzere ikiye ayrılarak yazılırsa;

$$\begin{aligned} P_{\alpha\beta}^{vv'}(\omega) = & \frac{1}{\hbar} \sum_{v''} \left\{ \frac{\langle 0v | M_\alpha | 0v'' \rangle \langle 0v'' | M_\beta | 0v' \rangle}{\omega_{v'',v'} + \omega} + \frac{\langle 0v | M_\beta | 0v'' \rangle \langle 0v'' | M_\alpha | 0v' \rangle}{\omega_{v'',v'} - \omega} \right\} \\ & + \frac{1}{\hbar} \sum_{n'' \neq 0} \frac{\sum_{v''} \langle 0v | M_\alpha | n''v'' \rangle \langle n''v'' | M_\beta | 0v' \rangle}{\omega_{n'',0} + \omega} \\ & + \frac{\sum_{v''} \langle 0v | M_\beta | n''v'' \rangle \langle n''v'' | M_\alpha | 0v' \rangle}{\omega_{n'',0} - \omega} \end{aligned} \quad (2.4.55)$$

denklemin ilk kısmında çekirdeğin elektriksel enerji seviyesi hep taban durumunda kalır iken geçiş sadece titreşim enerji seviyeleri arasında gerçekleşir. Bu toplam ayrı bir şekilde yazılarak;

$$\frac{1}{\hbar} \sum_{v''} \left\{ \frac{\langle 0v | M_\alpha(X) | 0v'' \rangle \langle 0v'' | M_\beta(X) | 0v' \rangle}{\omega_{v'',v'} + \omega} + \frac{\langle 0v | M_\beta(X) | 0v'' \rangle \langle 0v'' | M_\alpha(X) | 0v' \rangle}{\omega_{v'',v'} - \omega} \right\} \quad (2.4.56)$$

polarizabilitenin iyonik kısmı tanımlanabilir. Toplamın ikinci kısmı iyonik kısma oranla biraz daha karmaşıktır. İkinci kısmın ilk toplamı mercek altına alınıp;

$$\frac{\sum_{v''} \langle 0v | M_\alpha | n''v'' \rangle \langle n''v'' | M_\beta | 0v' \rangle}{\omega_{n'',0} + \omega} \quad (2.4.57)$$

bu toplamın içiresindeki braketler açık bir şekilde yazılırsa;

$$\frac{1}{\omega_{n'',0} + \omega} \sum_{v''} \int dx \int dX \int dx' \int dX' \{ X_{0v}(X)^* \varphi_0(x, X)^* M_\alpha(x, X) X_{n''v''}(X) \varphi_{n''}(x, X) \times X_{n''v''}(X')^* \varphi_{n''}(x', X')^* M_\beta(x', X') X_{0v'}(X') \varphi_0(x', X') \} \quad (2.4.58)$$

olduğu görülür. Aynı elektriksel kuantum seviyeleri için $X_{n''v''}(X)$ dalga fonksiyonları tam bir set oluşturduklarından;

$$\sum_{v''} X_{n''v''}(X) X_{n''v''}(X')^* = \delta(X - X') \quad (2.4.59)$$

Denklem (2.4.58) şu hale döner:

$$\begin{aligned} & (\omega_{n'',0} + \omega)^{-1} \int dx \int dx' \int dX \{ X_{0v}(X)^* \varphi_0(x, X)^* M_\alpha(x, X) X_{n''v''}(X) \varphi_{n''}(x, X) \\ & \quad \times X_{n''v''}(X')^* \varphi_{n''}(x', X')^* M_\beta(x', X') X_{0v'}(X') \varphi_0(x', X') \} \\ & = \int X_{0v}(X)^* \left\{ (\omega_{n'',0} + \omega)^{-1} \int \varphi_0(x, X)^* M_\alpha(x, X) \varphi_{n''}(x, X) dx \right. \\ & \quad \times \left. \int \varphi_{n''}(x', X')^* M_\beta(x', X') \varphi_0(x', X') dx' \right\} X_{0v'}(X) dX \end{aligned} \quad (2.4.60)$$

Benzer şekilde Denklem 2.4.55'in ikinci kısmı için de aynı işlemler yapılırsa Denklem 2.4.58 ile birlikte Denklem 2.4.56 daki toplam şu şekilde yazılabilir:

$$\sum_{n'' \neq 0} \frac{\sum_{v''} \langle 0v | M_\alpha | n''v'' \rangle \langle n''v'' | M_\beta | 0v' \rangle}{\omega_{n'',0} + \omega} + \frac{\sum_{v''} \langle 0v | M_\beta | n''v'' \rangle \langle n''v'' | M_\alpha | 0v' \rangle}{\omega_{n'',0} - \omega} = \langle v | P_{\alpha\beta}(\omega, X) | v' \rangle = P_{\alpha\beta}^{vv'}(\omega) \quad (2.4.61)$$

Tensörün bu kısmına da *polarizabilitenin elektronik* kısmı denir. Deneysel verilere göre Raman saçılmasının gözlemlenmesi için gelen ışığın frekansının, her zaman titreşimsel enerji seviyeleri arasındaki frekans farklarından fazla olması gerekir. Dolayısı Poynting vektörü yazılırken polarizabilite tensörünün elektronik kısmı kullanılır.

O halde Poynting vektörü;

$$R^2 \bar{S} d\Omega = \frac{(\omega + \omega_{lm})^4}{2\pi c^3} \sum_{i=1,2} \sum_{\alpha\beta} n_\alpha^i n_\beta^i \langle v | P_{\alpha\theta}(\omega, X) | v' \rangle^* \langle v | P_{\beta\gamma}(\omega, X) | v' \rangle E_\theta^- E_\gamma^+ d\Omega$$

$$\int R^2 \bar{S} d\Omega = \frac{4(\omega + \omega_{lm})^4}{3 c^3} \sum_{\alpha\theta\gamma} \langle v | P_{\alpha\theta}(\omega, X) | v' \rangle^* \langle v | P_{\alpha\gamma}(\omega, X) | v' \rangle E_\theta^- E_\gamma^+ \quad (2.4.62)$$

şeklinde yazılır.

Problem artık Poynting vektörü içerisindeki braketlerin hesaplanması problemine indirgendi. Bunun içinde termodinamik ortalamalar alınarak ya da dalga fonksiyonları biliniyorsa, polarizasyon tensörleri için merdiven operatörleri cinsinden yazılmak suretiyle braketler hesaplanabilir. Buradaki titreşim dalga fonksiyonları harmonik model ile hesaplanan titreşim dalga fonksiyonlarıdır. Bu hesapların anharmonik etkileşmeler için nasıl genelleştirileceği anharmoniklik konusunda detaylandırılacaktır.

ANHARMONİKLİK**3.1 Harmonik Modelin Yetersizlikleri**

Harmonik model kristallerin pek çok özelliklerini (fonon frekansları, atomik yer değiştirmeler, normal koordinatlar gibi.) iyi bir şekilde açıklamasına rağmen, bazı konuları açıklamakta yetersizdir. Bu konular:

- Denge durumundaki kristalin termal özellikleri;
- Faz geçişleri;
- Fonon frekanslarının genişlemesi ve kayması

Kristalin bu tip özelliklerini açıklamak için harmonik modelde ihmal edilen terimlerin hesaba katılması gereklidir. Bilindiği üzere harmonik modelde fononların etkileşmesi ihmal edilir. Ancak dış etkinin güçlü olduğu veya titreşim genliğinin fazla olduğu kristallerde, örgüdeki titreşimler bir birlerini etkilemeye başlarlar. Dolayısı ile Denklem 2.1.2'de ihmal edilen terimler ölçülebilir bir fark oluştururlar. Bu terimler Denklem 2.2.32'de Hamiltonyene eklenirse, yeni Hamiltonyen şu şekilde olur:

$$\begin{aligned} H = & \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, v} \dot{Q}(\mathbf{k}, v) \dot{Q}(-\mathbf{k}, v) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, v} Q(\mathbf{k}, v) Q(-\mathbf{k}, v) \omega^2(\mathbf{k}, v) \\ & + \sum_{K \geq 2} \frac{1}{K!} \sum_{\mathbf{k}_1 v_1} \dots \sum_{\mathbf{k}_n v_n} V_K(\mathbf{k}_1 \dots \mathbf{k}_n) Q(\mathbf{k}_1 v_1) \dots Q(\mathbf{k}_n v_n) \Delta(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 \\ & + \dots \mathbf{k}_n) \end{aligned} \quad (3.1.1)$$

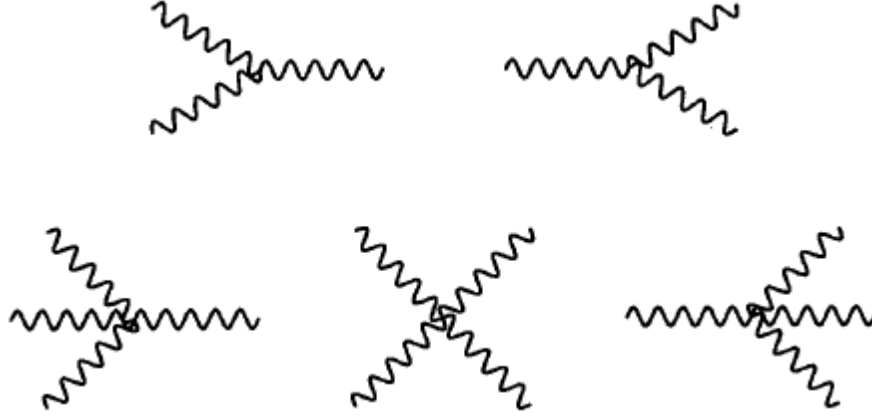
Denklem 3.1.1 de $V_K(\mathbf{k}_1 \dots \mathbf{k}_n)$; potansiyel enerjinin K' nıncı türevi, $Q(\mathbf{k}_2 v_2)$ terimleri normal koordinattaki karmaşık genliklerdir. Titreşimler *Brillouin* bölgesinde sınırlanacağı için, Hamiltonyene fazladan $\Delta(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \dots \mathbf{k}_n)$ terimi eklenir. Bu fonksiyon, bütün etkileşen fononların momentumlarının korunumunu ve dalga sayılarının toplamının da *Brillouin* bölgesi sınırlarında kalmasını garanti eder. Eğer $\Delta(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \dots \mathbf{k}_n)$ fonksiyonunun içi 0 veya $\mathbf{G}$ olursa yani, $\Delta(0) = \Delta(\mathbf{G})$ bu fonksiyon birim fonksiyon olur. Bunun dışında fonksiyon sıfırdır. Buradaki $\mathbf{G}$ vektörüne *ters örgü vektörü* denir.

Eğer üç fonon etkileşmesi göz önüne alınırsa, bu etkileşmeler enerji ve momentum korunumu yasalarını sağlamak zorundadır. Bu korunum yasaları şu şekilde yazılabilir:

$$\omega_1 + \omega_2 = \omega_3 \quad (3.1.2)$$

$$\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3 + \mathbf{G} \quad (3.1.3)$$

İlk terim enerji korunumunu betimler, ikinci terim ise momentum korunumunu sağlar. Eğer dalga vektörlerin toplamı *Brillouin* bölgesi içerisinde ise $\mathbf{G} = 0$ olur. Bu tip etkileşmelere normal etkileşmeler denir (X-ışınlarının Bragg saçılması gibi.). Eğer dalga vektörlerinin toplamı *Brillouin* bölgesi sınırlarını geçerse, toplamı *Brillouin* bölgesi sınırlarının içerisine getirmek amacıyla toplama $\mathbf{G}$ vektörü eklenir. Bu tip etkileşmeler *Umklapp* etkileşmeleri diye adlandırılır. Bunların yanında simetriden kaynaklı bir koşul daha vardır. Sistemin Hamiltonyen'i, sadece sistemin simetri özelliklerini koruyan terimler içerebilir. Hamiltonyen'in uzay grubuna göre simetriye sahip olması halinde Normal kip kordinatları kristalin uzay grubunun indirgenemez bir gösterimi olur.



Şekil 3.1.1 Etkileşen fononlar. Yukarıda kübik etkileşmeler, aşağıda kuadratik etkileşmeler

Bu çalışma çerçevesinde anharmonik modeller göz önünde bulundurularak kristallerde fononlarının frekanslarının ve çizgi genişliklerinin sıcaklığa bağlılığı incelenecektir. Denklem 3.1.1; görüldüğü üzere klasik olarak yazılmış bir Hamiltonyendir. Bu Hamiltonyen kuantum mekaniksek olarak operatörler cinsinden yazılabilir. Bunun için Denklem 2.3.15 konuma göre Taylor açılımı yapıp, konum alçaltma yükseltme operatörleri cinsinden yazılırsa [28];

$$\begin{aligned}
 \hat{H} = & \sum_{\mathbf{k},j} \hbar \cdot \omega(\mathbf{k},j) \{a^+(\mathbf{k},j)a(\mathbf{k},j) + \frac{1}{2}\} \\
 & + \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3} V_3(\mathbf{k}_1 j_1; \mathbf{k}_2 j_2; \mathbf{k}_3 j_3) (a^+(-\mathbf{k}_1 j_1) + a(\mathbf{k}_1 j_1))(a^+(-\mathbf{k}_2 j_2) \\
 & + a(\mathbf{k}_2 j_2))(a^+(-\mathbf{k}_3 j_3) + a(\mathbf{k}_3 j_3)) \\
 & + \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4} V_4(\mathbf{k}_1 j_1; \mathbf{k}_2 j_2; \mathbf{k}_3 j_3; \mathbf{k}_4 j_4) (a^+(-\mathbf{k}_1 j_1) \\
 & + a(\mathbf{k}_1 j_1))(a^+(-\mathbf{k}_2 j_2) + a(\mathbf{k}_2 j_2))(a^+(-\mathbf{k}_3 j_3) \\
 & + a(\mathbf{k}_3 j_3))(a^+(-\mathbf{k}_4 j_4) + a(\mathbf{k}_4 j_4)) + \dots
 \end{aligned} \tag{3.1.4}$$

Burada j terimleri fononun polarizasyonunu belirleyen terimleri, $V_3(\mathbf{k}_1 j_1; \mathbf{k}_2 j_2; \mathbf{k}_3 j_3)$ ve $V_4(\mathbf{k}_1 j_1; \mathbf{k}_2 j_2; \mathbf{k}_3 j_3; \mathbf{k}_4 j_4)$ fonksiyonları ise, sırasıyla üç ve dört fonon etkileşmesini temsil eden fonksiyonlardır.

Burada Φ fonksiyonu etkileşmenin skaler matris elemanlar olmak üzere, V fonksiyonları açıkça şu şekilde yazılabilir:

$$V_3(\mathbf{k}_1j_1; \mathbf{k}_2j_2; \mathbf{k}_3j_3) = \frac{\hbar^{\frac{3}{2}}}{2^{\frac{3}{2}} \times 6 N^{\frac{1}{2}}} \Delta(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3) \times \frac{\Phi(\mathbf{k}_1j_1; \mathbf{k}_2j_2; \mathbf{k}_3j_3)}{[\omega(\mathbf{k}_1j_1)\omega(\mathbf{k}_2j_2)\omega(\mathbf{k}_3j_3)]^{1/2}} \quad (3.1.5)$$

$$V_4(\mathbf{k}_1j_1; \mathbf{k}_2j_2; \mathbf{k}_3j_3; \mathbf{k}_4j_4) = \frac{\hbar^2}{2^2 \times 24 N} \Delta(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4) \times \frac{\Phi(\mathbf{k}_1j_1; \mathbf{k}_2j_2; \mathbf{k}_3j_3; \mathbf{k}_4j_4)}{[\omega(\mathbf{k}_1j_1)\omega(\mathbf{k}_2j_2)\omega(\mathbf{k}_3j_3)\omega(\mathbf{k}_4j_4)]^{1/2}} \quad (3.1.6)$$

Böyle bir Hamiltonyene sahip bir sistemin, çözümü için farklı modeller önerilmiştir. Ancak bu modellerin temeli kristallerdeki nötron saçılma deneyine dayanır. 1962' de A.A Maradudi ve A. E. Fein, kristallerde nötron saçılmasından yararlanarak, anharmonik titreşimler için temel bir model yazdılar[8]. Daha sonra Cowley, Maradudi'nin tekniğini kullanarak 1964' de Pseudo-Harmonik modeli ortaya attı. Bunlardan ayrı olarak 1966' da Klemens [12] bu metotlardan farklı bir model önerdi. Klemens daha önceki çalışmalardan ayrı olarak, hesaplamalarını anharmonik kuvvet sabitleri üzerinden yaptı. Bu modellerin detayları, avantajları ve sonuçları ileriki bölümlerde anlatılacaktır.

3.2 Kristalde Nötron Saçılması

Herhangi bir kristalden saçılan ahenkli nötronlar için saçılma etkin kesiti şu şekilde verilir[32]:

$$\frac{d^2\sigma_{ahenkli}}{d\epsilon d\Omega} = \frac{a^2}{\hbar} \frac{q_1}{q_0} S(\mathbf{K}, \omega) \quad (3.2.1)$$

Burada q_0 gelen dalga vektörü, q_1 saçılan dalga vektörü, a saçılma erimidir. Diferansiyel saçılma tesir kesiti $S(\mathbf{K}, \omega)$ için ise:

$$S(\mathbf{K}, \omega) = Z^{-1} \sum_i e^{-\beta E_i} \sum_j \langle i | \sum_t \exp[-i \cdot \mathbf{K} \cdot \mathbf{R}(l)] | j \rangle \times \langle j | \sum_t \exp[i \cdot \mathbf{K} \cdot \mathbf{R}(l')] | i \rangle \delta \left(\omega + \left(\frac{E_i - E_j}{\hbar} \right) \right) \quad (3.2.2)$$

Burada $\langle i$ dalga hamiltonyenin öz fonksiyonu, Z bölüşüm fonksiyonu, $\mathbf{R}(l)$ l 'inci atomun konumu ve $\beta = \frac{1}{k_B T}$ dir. Eğer $\mathbf{R}(l)$ şu şekilde yazılırsa:

$$\mathbf{R}(l) = \mathbf{x}(l) + \mathbf{u}(l) \quad (3.2.3)$$

Burada $\mathbf{x}(l)$ l 'ninci atomun ortalama pozisyonu, $\mathbf{u}(l)$ l 'inci atomun yer değiştirme vektörüdür. Dolayısı ile kristal içerisinde $\mathbf{x}(l)$ örgü vektörleri cinsinden yazılabilir:

$$\mathbf{x}(l) = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3 \quad (3.2.4)$$

Eğer Dirac deltasının tanımı kullanılır, Denklem 3.2.4 ve Denklem 3.2.3, Denklem 3.2.2'de yerine yazılırsa diferansiyel saçılma tesir kesiti;

$$\begin{aligned} S(\mathbf{K}, \omega) &= \frac{1}{2\pi} \sum_{ll'} \exp\{-i\mathbf{K} \cdot [\mathbf{x}(l) - \mathbf{x}(l')]\} \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} Z^{-1} \sum_i e^{-\beta E_i} \sum_j \langle i | \sum_t \exp[-i \cdot \mathbf{K} \cdot \mathbf{u}(l)] | j \rangle \\ &\times \langle j | \sum_t \exp[i \cdot \mathbf{K} \cdot \mathbf{u}(l')] | i \rangle \\ &\times e^{\left(\frac{E_i - E_j}{\hbar}\right)t} \end{aligned} \quad (3.2.5)$$

halde yazılabilir ve bu ifade Heisenberg gösterimi ve kanonik topluluk braketleri kullanılarak basitleştirilebilir. Bu gösterimler řu şekilde ifade edilirse;

$$\begin{aligned} \mathbf{u}(l, t) &= e^{i\left(\frac{t}{\hbar}\right)H} \mathbf{u}(l, 0) e^{-i\left(\frac{t}{\hbar}\right)H} \\ \langle O \rangle &= Z^{-1} \sum_i e^{-\beta E_i} \langle i | O | j \rangle \end{aligned} \quad (3.2.6)$$

diferansiyel saçılma tesir kesiti $S(\mathbf{K}, \omega)$ řu şekilde olur:

$$\begin{aligned} S(\mathbf{K}, \omega) &= \frac{1}{2\pi} \sum_{ll'} \exp\{-i\mathbf{K} \cdot [\mathbf{x}(l) - \mathbf{x}(l')]\} \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle \exp[-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{u}(l, t)] \times \exp[i\mathbf{K} \cdot \mathbf{u}(l, 0)] \rangle \end{aligned} \quad (3.2.7)$$

Göröldüęü üzere integralin içerisindeki terim bilinirse, diferansiyel saçılma tesir kesiti hesaplanabilir. Buradan da saçılmanın spektral dağılımı bulunur. Saçılmanın spektral dağılımı sıcaklığa bağlı hesaplanabilirse, spektrumun sıcaklığa bağlı kayması bulunur. Eğer integralin içi kümölantlara bağlı yazılıp ortalama değerler alınırsa

$\langle \exp[-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{u}(l, t)] \times \exp[i\mathbf{K} \cdot \mathbf{u}(l, 0)] \rangle$ terimi, braketlerden kurtarılabilir. Eğer gerekli işlemler yapıp anharmonik Debye-Waller çarpanı kullanılırsa üstel ifade braketlerden kurtarılabilir[33]:

$$\langle \exp[-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{u}(l, t)] \times \exp[i\mathbf{K} \cdot \mathbf{u}(l, 0)] \rangle \cong e^{-2M} \exp[\langle \mathbf{K} \cdot \mathbf{u}(l, t) \cdot \mathbf{K} \cdot \mathbf{u}(l, 0) \rangle] \quad (3.2.8)$$

Dolayısı ile diferansiyel saçılma tesir kesiti $S(\mathbf{K}, \omega)$ şu şekilde olur:

$$S(\mathbf{K}, \omega) = \frac{e^{-2M}}{2\pi} \sum_{l'} \exp\{-i\mathbf{K} \cdot [\mathbf{x}(l) - \mathbf{x}(l')]\} \times \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \exp[\langle \mathbf{K} \cdot \mathbf{u}(l, t) \cdot \mathbf{K} \cdot \mathbf{u}(l, 0) \rangle] \quad (3.2.9)$$

Eğer *tek bir fonon* için diferansiyel tesir kesiti yazılmak istenirse, yukarıdaki ifadeyi Taylor serisine açıp ilk terimi almak yeterlidir. Zaten Denklem 3.2.8'i yazarken de kümülant terimlerinden ilk terimlerden gelen katkılar hesaba katıldı. Bu sebeple:

$$\exp[\langle \mathbf{K} \cdot \mathbf{u}(l, t) \cdot \mathbf{K} \cdot \mathbf{u}(l, 0) \rangle] = 1 + \langle \mathbf{K} \cdot \mathbf{u}(l, t) \cdot \mathbf{K} \cdot \mathbf{u}(l, 0) \rangle + \dots \quad (3.2.10)$$

Denklem 3.2.10, Denklem 3.2.9'da yerine yazılırsa şu sonuç ortaya çıkar:

$$S(\mathbf{K}, \omega) = \frac{e^{-2M}}{2\pi} \delta(\omega) \Delta(\mathbf{K}/2\pi) + \frac{e^{-2M}}{2\pi} \sum_{l'} \exp\{-i\mathbf{K} \cdot [\mathbf{x}(l) - \mathbf{x}(l')]\} \times \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle \mathbf{K} \cdot \mathbf{u}(l, t) \cdot \mathbf{K} \cdot \mathbf{u}(l, 0) \rangle \quad (3.2.11)$$

$$S_0(\mathbf{K}, \omega) = \frac{e^{-2M}}{2\pi} \delta(\omega) \Delta\left(\frac{\mathbf{K}}{2\pi}\right)$$

$$S_1(\mathbf{K}, \omega) = \frac{e^{-2M}}{2\pi} \sum_{l'} \exp\{-i\mathbf{K} \cdot [\mathbf{x}(l) - \mathbf{x}(l')]\} \times \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle \mathbf{K} \cdot \mathbf{u}(l, t) \cdot \mathbf{K} \cdot \mathbf{u}(l, 0) \rangle$$

$$S(\mathbf{K}, \omega) = S_0(\mathbf{K}, \omega) + S_1(\mathbf{K}, \omega) \quad (3.2.12)$$

Burada $S_0(\mathbf{K}, \omega)$ ahenkli saçılmaya karşılık gelirken, $S_1(\mathbf{K}, \omega)$ ahenkli olmayan; enerji alış verişinin gözlemlendiği bu çalışmanın konusu olan saçılmaya karşılık gelir. Yani problem artık diferansiyel tesir kesiti $S_1(\mathbf{K}, \omega)$ hesaplanmaya indirgendi. Bunu hesaplamak için şöyle bir fonksiyon tanımlamak uygun olur:

$$B_{xy}(ll'; \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle \mathbf{u}_x(l, t) \cdot \mathbf{u}_y(l, 0) \rangle \quad (3.2.13)$$

$$S_1(\mathbf{K}, \omega) = \frac{e^{-2M}}{2\pi} \sum_{ll'} \exp\{-i\mathbf{K} \cdot [\mathbf{x}(l) - \mathbf{x}(l')]\} \sum_{xy} K_x B_{xy}(ll'; \omega) K_y \quad (3.2.14)$$

Eğer integral operatörlerin komütasyonu cinsinden yazılmak istenirse şöyle bir keyfi fonksiyon tanımlanabilir:

$$A_{xy}(ll'; \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle [\mathbf{u}_x(l, t), \mathbf{u}_y(l, 0)] \rangle \quad (3.2.15)$$

Eğer braketler ve oparatörlerin zamana bağıllığı Denklem 3.2.6'da olduğu gibi açık şekilde yazılıp Cauchy integral formülü kullanılırsa;

$$B_{xy}(ll'; \omega) = \frac{A_{xy}(ll'; \omega)}{(1 - e^{-\beta\hbar\omega})} \quad (3.2.16)$$

olduğu görülür. Yer değiştirme operatörleri Hermityen olduğu için, komütasyonu şu şekilde olur:

$$\langle [\mathbf{u}_x(l, t), \mathbf{u}_y(l, 0)] \rangle = 2i \operatorname{Im} \langle \mathbf{u}_x(l, t) \cdot \mathbf{u}_y(l, 0) \rangle \quad (3.2.17)$$

Eğer Denklem 3.2.17, Denklem 3.2.15'de yerine yazılırsa:

$$A_{xy}(ll'; \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} Z^{-1} \sum_{ij} e^{-\beta E_i} \langle i | \mathbf{u}_x(l, 0) | j \rangle \langle j | \mathbf{u}_y(l, 0) | i \rangle \times e^{(\frac{E_i - E_j}{\hbar})t} \quad (3.2.18)$$

Bu da şu şekilde ifade edilebilir:

$$\begin{aligned} & A_{xy}(ll'; \omega) \\ &= 2\pi [Z^{-1} \sum_{ij} e^{-\beta E_i} \langle i | \mathbf{u}_x(l, 0) | j \rangle \langle j | \mathbf{u}_y(l, 0) | i \rangle \delta\left(\omega - \left(\frac{E_i - E_j}{\hbar}\right)t\right) \\ &\quad - Z^{-1} \sum_{ij} e^{-\beta E_i} \langle i | \mathbf{u}_x(l, 0) | j \rangle \langle j | \mathbf{u}_y(l, 0) | i \rangle \delta\left(-\omega - \left(\frac{E_i - E_j}{\hbar}\right)t\right)] \end{aligned} \quad (3.2.19)$$

Eğer $\rho(\omega)$ fonksiyonu tanımlamak sureti ile kısaltma yapıp $A_{xy}(ll'; \omega)$ fonksiyonu yazılırsa $B_{xy}(ll'; \omega)$ fonksiyonu şu şekilde olur:

$$\rho(\omega) = Z^{-1} \sum_{ij} e^{-\beta E_i} \langle i | u_x(l, 0) | j \rangle \langle j | u_y(l, 0) | i \rangle \delta \left(\omega - \left(\frac{E_i - E_j}{\hbar} \right) t \right)$$

$$B_{xy}(ll'; \omega) = 2\pi [\rho(\omega) - \rho(-\omega)] \quad (3.2.20)$$

Yer değiştirme operatörleri hermitik ve reel olduğundan;

$$\rho(-\omega) = e^{\beta \hbar \omega} \rho(\omega) \quad (3.2.21)$$

şeklinde yazılabilir. Dolayısı ile uygun $\rho(\omega)$ fonksiyonları yazılırsa diferansiyel tesir kesiti, oradan da saçılmanın spektral dağılımı hesaplanabilir. Bunun için de *zaman sıralama operatörü* kullanılıp Fourier analizi ile uygun fonksiyonun katsayıları bulunup anharmonik potansiyellerle pertürbasyon yapılırsa, anharmonik potansiyel kaynaklı spektral dağılım elde edilir. Eğer u, β sırasıyla zaman ve kristalin *karşılıklı* sıcaklığı olarak tanıtılırsa zaman sıralama operatörü şu şekilde yazılır:

$$f(u) \equiv Z^{-1} \text{Tr} e^{-\beta H} e^{uH} u_x(l, 0) e^{-uH} u_y(l, 0) \quad u > 0$$

$$f(u) \equiv Z^{-1} \text{Tr} e^{-\beta H} u_y(l, 0) e^{uH} u_x(l, 0) e^{-uH} \quad u < 0 \quad (3.2.22)$$

$$f(u + \beta) = f(u) \quad -\beta < u < 0 \quad (3.2.23)$$

Dolayısı ile fonksiyon β ya göre Fourier serisine açılabilir. Seri açılımı da şu şekilde olur:

$$f(u) = \sum_{l=-\infty}^{\infty} a_l e^{2\pi i l / \beta} \quad (3.2.24)$$

Buradan da Fourier katsayıları şu şekilde verilir:

$$a_l = \frac{1}{\beta} \int_0^\beta f(u) e^{-\frac{2\pi i l}{\beta} u} du$$

$$a_l = \frac{1}{\beta \hbar Z} \sum_{mn} e^{-\beta E_m} \langle m | u_x(l, 0) | n \rangle \langle n | u_y(l, 0) | m \rangle \times \frac{e^{\beta(E_m - E_n)} - 1}{\frac{1}{\hbar}(E_m - E_n) - \frac{2\pi i l}{\beta \hbar}} \quad (3.2.25)$$

Eğer kesikli $\frac{2\pi i l}{\beta \hbar}$ katsayılardan sürekli katsayılara geçilmek istenirse $\frac{2\pi i l}{\beta \hbar}$ yerine v konulup karmaşık integral hesaplanır. Bunun sonucu da şu şekilde verilir:

$$a(v) = \frac{1}{\beta \hbar Z} \sum_{mn} e^{-\beta E_m} \langle m | u_x(l, 0) | n \rangle \langle n | u_y(l, 0) | m \rangle \times \frac{e^{\beta(E_m - E_n)} - 1}{\frac{1}{\hbar}(E_m - E_n) - \vartheta} \quad (3.2.26)$$

Kompleks düzlem göz önünde bulundurulursa denklem şu şekilde yazılabilir:

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{a(v + i\varepsilon) - a(v - i\varepsilon)}{2\pi i} = \frac{1}{\beta \hbar} (e^{\beta \hbar v} - 1) \rho(v)$$

$$\rho(v) = \frac{\beta \hbar}{(e^{\beta \hbar v} - 1)} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{a(v + i\varepsilon) - a(v - i\varepsilon)}{2\pi i} \quad (3.2.27)$$

Denklem 3.2.27 de, Denklem 3.2.20 de yerine konulursa $B_{xy}(ll'; \omega)$ şu şekilde yazılır:

$$B_{xy}(ll'; \omega) = \frac{2\pi\beta\hbar}{(e^{\beta\hbar v} - 1)} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{a(v + i\varepsilon) - a(v - i\varepsilon)}{2\pi i} \quad (3.2.28)$$

Görüldüğü üzere saçılma fonksiyonu Fourier katsayıları cinsinden ifade edilebilmektedir. Bu eşitliğin en büyük avantajı bütün hesabın Fourier katsayıları cinsinden bulunup hesaplanabilmesidir. Bu da hesapta ciddi bir kolaylaştırma sağlar. Eğer yer değiştirme operatörleri merdiven operatörleri cinsinden ifade edilirse, *fonon propagatörü* tanımlanmış olur. Denklem 3.2.22'deki yer değiştirme operatörleri, Denklem 2.3.16 ile birleştirilirse Denklem 3.2.22;

$$f(u) = \frac{\hbar}{2NM} \sum_{kk'jj'} \frac{e_x(\mathbf{k}j)e_y(\mathbf{k}'j')}{[\omega(\mathbf{k}j)\omega(\mathbf{k}'j')]^{1/2}} e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{x}(l) - 2\pi i \mathbf{k}' \cdot \mathbf{x}(l')} \\ \times \langle T e^{uH} (a_{kj} + a_{-kj}^+) e^{-uH} (a_{-k'j'} + a_{k'j'}^+) \rangle \quad (3.2.29)$$

şeklinde yazılır. Bu denklem aslında fononun spektrumunu kapalı şekilde veren ifadedir. Spektrumu verecek olan ifade de braketlerin içerisinde saklıdır. Ancak daha önce anlatıldığı üzere bu ifade sadece *harmonik model* için geçerlidir. Anharmonik kuantum salınıcının tam çözümü daha bulunamadığından, bu çözüm üzerinden pertürbasyon yapılarak anharmonik etkiler hesaplanır. Eğer merdiven operatörleri şu şekilde kısaltma yapılarak tanımlanırsa;

$$A_{kj} = a_{kj} + a_{-kj}^\dagger$$

$$A_{-kj} = a_{-kj} + a_{kj}^\dagger \quad (3.2.30)$$

Denklem (3.1.14) de ki Hamiltonyen' in anharmonik kısmı şu şekilde olur:

$$\begin{aligned}
H_A &= \sum_{k_1, k_2, k_3} V_3(\mathbf{k}_1 j_1; \mathbf{k}_2 j_2; \mathbf{k}_3 j_3) A_{k_1 j_1} A_{k_2 j_2} A_{k_3 j_3} \\
&\quad + \sum_{k_1, k_2, k_3, k_4} V_4(\mathbf{k}_1 j_1; \mathbf{k}_2 j_2; \mathbf{k}_3 j_3; \mathbf{k}_4 j_4) A_{k_1 j_1} A_{k_2 j_2} A_{k_3 j_3} A_{k_4 j_4} + \dots \\
V_3(\mathbf{k}_1 j_1; \mathbf{k}_2 j_2; \mathbf{k}_3 j_3) &= \frac{\hbar^{\frac{3}{2}}}{2^{\frac{3}{2}} \times 6 N^{\frac{1}{2}}} \Delta(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3) \times \frac{\Phi(\mathbf{k}_1 j_1; \mathbf{k}_2 j_2; \mathbf{k}_3 j_3)}{[\omega(\mathbf{k}_1 j_1) \omega(\mathbf{k}_2 j_2) \omega(\mathbf{k}_3 j_3)]^{1/2}} \\
V_4(\mathbf{k}_1 j_1; \mathbf{k}_2 j_2; \mathbf{k}_3 j_3; \mathbf{k}_4 j_4) \\
&= \frac{\hbar^2}{2^2 \times 24 N} \Delta(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4) \\
&\quad \times \frac{\Phi(\mathbf{k}_1 j_1; \mathbf{k}_2 j_2; \mathbf{k}_3 j_3; \mathbf{k}_4 j_4)}{[\omega(\mathbf{k}_1 j_1) \omega(\mathbf{k}_2 j_2) \omega(\mathbf{k}_3 j_3) \omega(\mathbf{k}_4 j_4)]^{1/2}} \tag{3.2.31}
\end{aligned}$$

Van Hove yaptığı çalışmalara göre n. mertebeden anharmonik potansiyelinin enerji öz değerlerinin mertebesi; r_0 komşu atom uzaklığı olmak üzere $\hbar\omega \left(\frac{u}{r_0}\right)^{n-2}$ ile orantılıdır. Dolayısı ile pertürbasyon terimi $\lambda ; \frac{u}{r_0}$ olarak seçilebilir. Sonuç olarak anharmonik potansiyel şu şekilde şematik olarak ifade edilir:

$$H_A = \lambda V_3(\mathbf{k}_1 j_1; \mathbf{k}_2 j_2; \mathbf{k}_3 j_3) + \lambda^2 V_4(\mathbf{k}_1 j_1; \mathbf{k}_2 j_2; \mathbf{k}_3 j_3; \mathbf{k}_4 j_4) + \dots \tag{3.2.32}$$

Böyle bir potansiyelin enerji öz değerlerini çözmek için zamana bağlı pertürbasyon teorisi kullanılırsa Denklem (3.2.29) un braketli bölümü şu şekilde olur:

$$\begin{aligned}
F(\mathbf{k}j; \mathbf{k}'j'; u) &= \langle T e^{uH} A_{kj} e^{-uH} A_{k'j'}^\dagger \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \times \int_0^\beta d\beta_1 \dots \int_0^\beta d\beta_n \\
&\quad \cdot \tilde{H}_A(\beta_1) \dots \tilde{H}_A(\beta_n) \rangle_{0c} \\
\tilde{O}(\beta) &= e^{\beta H_0} O e^{-\beta H_0} \tag{3.2.33}
\end{aligned}$$

Görüldüğü üzere her bir integralden zamana bağlılık operatörleri ve o her bir integralde de anharmonik potansiyelin n. terimine kadar olan potansiyeller vardır. Böyle bir integralin sistematik çözümü ise *diyagram tekniği* ile verilir. Bu integralde $\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \times \int_0^\beta d\beta_1 \dots \int_0^\beta d\beta_n \cdot \tilde{H}_A(\beta_1) \dots \tilde{H}_A(\beta_n)$ zamana bağlı pertürbasyon teorisinin sonucu olan seri açılımından, baştaki $e^{uH} A_{kj} e^{-uH} A_{k'j'}^\dagger$ çarpanı da harmonik dalga fonksiyonundan

gelir. Braketin sonundaki 0c indisi ise kanonik topluluktaki ortalama anlamındadır. Eğer anharmonik etkileşmeler olmasaydı fononların sıcaklığa bağılılığı şu şekilde olacaktı:

$$\begin{aligned} g_{kj}(u) &= \langle e^{uH} A_{kj} e^{-uH} A_{kj}^\dagger \rangle_0 = n(\mathbf{k}j) e^{u\hbar\omega} + [n(\mathbf{k}j) + 1] e^{-u\hbar\omega} \\ &= \langle e^{uH} A_{kj} e^{-uH} A_{kj}^\dagger \rangle \\ n(\mathbf{k}j) &= (e^{\beta\hbar\omega} - 1)^{-1} \end{aligned} \quad (3.2.34)$$

Dolayısıyla $g_{kj}(u)$ fonksiyonu, Denklem 3.2.22 ve Denklem 3.2.24'de olduğu gibi Fourier serisine açılırsa:

$$\begin{aligned} g_{kj}(u) &= \frac{2\omega(\mathbf{k}j)}{\beta\hbar} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \frac{e^{\frac{2\pi i l u}{\beta}}}{\omega_l^2 + \omega^2(\mathbf{k}j)} = \sum_{l=-\infty}^{\infty} a_l(\mathbf{k}j) e^{\frac{2\pi i l u}{\beta}} \\ \omega_l &= \frac{2\pi i l u}{\beta}; \quad a_l(\mathbf{k}j) = \frac{2\omega(\mathbf{k}j)}{\beta\hbar} \frac{1}{\omega_l^2 + \omega^2(\mathbf{k}j)} \end{aligned} \quad (3.2.35)$$

Buradan hareketle $F(\mathbf{k}j; \mathbf{k}'j'; u)$ fonksiyonu da Fourier serisine açılabilir. Fourier katsayıları cinsinden $F(\mathbf{k}j; \mathbf{k}'j'; u)$ da şu şekilde olur:

$$F(\mathbf{k}j; \mathbf{k}'j'; u) = \sum_{l=-\infty}^{\infty} A_l(\mathbf{k}j, \mathbf{k}'j') e^{\frac{2\pi i l u}{\beta}} \quad (3.2.36)$$

Ayrıca kristal, öteleme vektörü üzerinden oluşan yer değiştirmeye karşı invariant olacağından $A_l(\mathbf{k}j, \mathbf{k}'j')$ şu şekilde yazılabilir:

$$A_l(\mathbf{k}j, \mathbf{k}'j') = \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') A_l(\mathbf{k}j, j') \quad (3.2.37)$$

Bu açılımların ışığında Denklem (3.2.33)'ün integral kısmı da diklik bağıntısı sebebiyle şu şekilde olur:

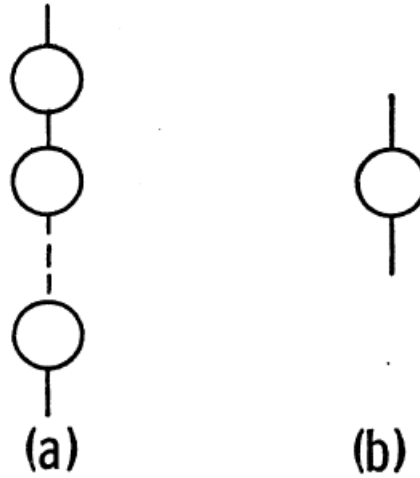
$$\int_0^\beta e^{\frac{2\pi i l u}{\beta}} dx = \beta \delta_{l,0} \quad (3.2.38)$$

Sonuç olarak Denklem 3.2.33 deki $F(\mathbf{k}j; \mathbf{k}'j'; u)$ fonksiyonunun çözümü olan *diyagram tekniği* sırasıyla şu şekilde verilir:

- Önce etkileşmeye giren $(\mathbf{k}j)$ fononları ile etkileşmeden çıkan $(\mathbf{k}'j')$ fononları, n' inci mertebe diyagramlarla topolojik olarak çizilir.

- Her bir etkileşen fonon ona uygun $a_l(\mathbf{k}j)$ katsayıları ile çarpılır.
- Enerji ve momentum korunumunun sağlanması şartı aranır.
- $\frac{(-1)^n}{n!} \times \beta^n$ çarpanı ile çarpılır.
- Her bir diyagramdaki bütün farklı çift etkileşmelerin sayısını veren *kombinasyon çarpanı* ile çarpılır.
- Son olarak ortaya çıkan değer bütün $\mathbf{k}'$ lar, j' ler, l' ler üzerinden toplanır.

$A_l(\mathbf{k}jj')$ katsayılarını oluşturan diyagramlar *proper* ve *improper* olarak iki şekilde ele alınırlar. Diyagrama giren $(\mathbf{k}j)$ olan fonon çizgisi, etkileşip (keyfi komplekslikte bir şeyler olup[8]), $(\mathbf{k}'j')$ olan fonon çizgisi olarak diagramdan çıkar. Bu diagramlar yukarıda ele alınan kurallara göre hesaplanır. Eğer bu etkileşim diyagramı, serbest fonon çizgisinden kesilip iki ayrı diyagram olarak ele alınabiliyorsa o diyagrama *improper diyagram*, ayrılamıyorsa o diyagrama *proper diyagram* denir. $A_l(\mathbf{k}jj')$ Fourier katsayıları, proper diyagramlardan gelen katkılarla hesaplanır.



Şekil 3.2.1 Solda olan (a) improper diyagram, sağda olan (b) proper diyagram

Şekil 3.2.1'de görülen proper diyagram açıkça şu şekilde yazılır:

$$a_l(\mathbf{k}j)G_l(\mathbf{k}jj')a_l(\mathbf{k}'j') \quad (3.2.39)$$

Buradaki $G_l(\mathbf{k}jj')$ fonksiyonuna *proper self enerji* denir. Eğer $A_l(\mathbf{k}jj')$ katsayıları ikiye ayrılabilen proper diyagramlardan oluşan bir improper diyagramdan gelen katkı ile oluşuyorsa diyagram açık biçimde şöyle olur:

$$\sum_{j_1} a_l(\mathbf{k}j) G_l(\mathbf{k}jj_1) a_l(\mathbf{k}j_1) G_l(\mathbf{k}j_1j') a_l(\mathbf{k}'j') \quad (3.2.40)$$

Bu yolla işlemler yapılırsa, en genel halde $A_l(\mathbf{k}jj')$ şu şekilde yazılır:

$$\begin{aligned} A_l(\mathbf{k}jj') &= \delta_{jj'} a_l(\mathbf{k}j) + a_l(\mathbf{k}j) G_l(\mathbf{k}jj') a_l(\mathbf{k}'j') + a_l(\mathbf{k}j) \\ &\times \sum_{j_1} G_l(\mathbf{k}jj_1) a_l(\mathbf{k}j_1) G_l(\mathbf{k}j_1j') a_l(\mathbf{k}'j') + \dots \end{aligned} \quad (3.2.41)$$

Bu eşitlik aslında 3x3 matris eşitliğinin iterasyon çözümünden başka bir şey değildir. Dolayısı ile Denklem 3.2.41 şu şekilde ele alınabilir:

$$\begin{aligned} A_l(\mathbf{k}jj') &= \delta_{jj'} a_l(\mathbf{k}j) + a_l(\mathbf{k}j) \sum_{j_1} G_l(\mathbf{k}jj_1) A_l(\mathbf{k}j_1j') \\ (j, j' &= 1, 2, 3) \end{aligned} \quad (3.2.42)$$

Bu eşitliğe *fonon propagatörü için Dyson eşitliği* denir. Eğer bu eşitlik aşağıdaki gibi yazılıp, proper self enerjinin diyagonal olmayan kısımları sıfır kabul edilirse;

$$\sum_{j_1} \{ \delta_{jj_1} - a_l(\mathbf{k}j) G_l(\mathbf{k}jj_1) \} A_l(\mathbf{k}j_1j') = \delta_{jj'} a_l(\mathbf{k}j) \quad (3.2.43)$$

$$G_l(\mathbf{k}jj') = \delta_{jj'} G_l(\mathbf{k}j) + G_l^N(\mathbf{k}jj'); \quad G_l^N(\mathbf{k}jj) = 0 \quad (3.2.44)$$

olduğu görülür. Dolayısı ile Denklem 3.2.43, Denklem 3.2.44'ün yardımıyla şu hale gelir:

$$\begin{aligned} \sum_{j_1} \delta_{jj_1} \{ 1 - a_l(\mathbf{k}j) G_l(\mathbf{k}j) \} A_l(\mathbf{k}j_1j') \\ = \delta_{jj'} a_l(\mathbf{k}j) + \sum_{j_1} a_l(\mathbf{k}j) G_l^N(\mathbf{k}jj_1) A_l(\mathbf{k}j_1j') \end{aligned} \quad (3.2.45)$$

Bu denklem de iterasyon metodu ile çözülürse, ikinci mertebeden şu şekilde çözümler gelir:

$$\begin{aligned} A_l(\mathbf{k}jj') &= \frac{\delta_{jj'}}{a_l^{-1}(\mathbf{k}j) - G_l(\mathbf{k}j)} + \frac{1}{a_l^{-1}(\mathbf{k}j) - G_l(\mathbf{k}j)} \times G_l^N(\mathbf{k}jj') \frac{1}{a_l^{-1}(\mathbf{k}j') - G_l(\mathbf{k}j')} \\ &+ \dots \end{aligned} \quad (3.2.46)$$

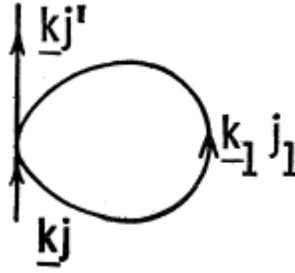
Eğer en düşük mertebeli anharmonik kuvvet sabitleri $O(\lambda^2)$ alınırsa $A_l(\mathbf{k}jj')$ fonksiyonu şu şekilde olur:

$$A_l(\mathbf{k}jj') \cong \delta_{jj'} \frac{2\omega(\mathbf{k}j)}{\beta\hbar} \frac{1}{\omega_l^2 + \omega^2(\mathbf{k}j) - \left[\frac{2\omega(\mathbf{k}j)}{\beta\hbar} \right] G_l(\mathbf{k}j)} \quad (3.2.47)$$

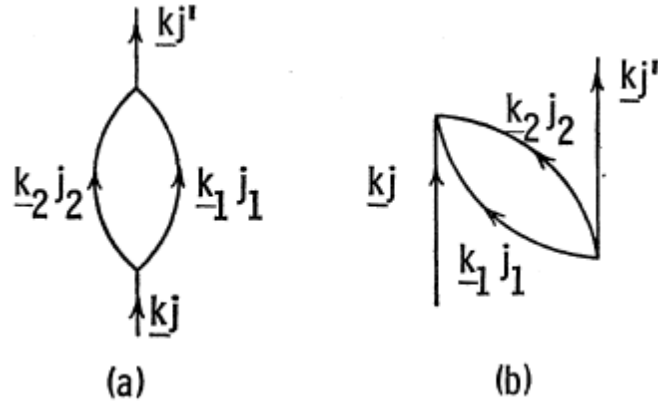
Kullanım açısından rahat olmasından ötürü Denklem 3.2.47'nin paydası parçalı halde yazılır. Yani:

$$A_l(\mathbf{k}jj') \cong \delta_{jj'} \frac{2\omega(\mathbf{k}j)}{\beta\hbar} \left\{ \frac{1}{i\omega_l + \omega(\mathbf{k}j) - \left(\frac{1}{\beta\hbar} \right) G_l(\mathbf{k}j)} + \frac{1}{-i\omega_l + \omega(\mathbf{k}j) - \left(\frac{1}{\beta\hbar} \right) G_l(\mathbf{k}j)} \right\} \quad (3.2.48)$$

Görüldüğü üzere self enerjinin diyagonal kısmı $\omega(\mathbf{k}j)$ frekansını ve dolayısı ile o kipteki fononun enerjisini etkiler. Bu sebeple $G_l(\mathbf{k}j)$ fonksiyonuna *self enerji* denir. Eğer self enerji fonksiyonu olan $G_l(\mathbf{k}j)$ topolojik diyagramlara göre incelenirse en düşük mertebeli etkileşmeler Şekil 3.2.2'de ve Şekil 3.2.3'deki gibi olur.



Şekil 3.2.2 Birinci mertebeden $O(\lambda^2)$ katkıları



Şekil 3.2.3 İkinci mertebeden $O(\lambda^2)$ katkıları

Şekil 3.2.2’de var olan birinci mertebeden $O(\lambda^2)$ katkıları yukarıda verilen kurallara göre yazılabilir:

$$G_l^{(1)}(\mathbf{k}j\mathbf{j}') = -12\beta \sum_{\mathbf{k}_1j_1} \sum_{l_1} V^{(4)}(-\mathbf{k}j; \mathbf{k}j'; \mathbf{k}_1j_1; -\mathbf{k}_1j_1') a_{l_1}(\mathbf{k}_1j_1) \quad (3.2.49)$$

Buradaki 12 çarpanı *kombinasyon çarpanıdır*. Etkileşim noktasına giren $(\mathbf{k}j)$ fononu, girdaptaki her hangi 4 fonondan biri olabilir yani 4 tane farklı dizilim vardır. Etkileşim sonunda ortaya çıkan $(\mathbf{k}j')$ fononu ise kalan 3 fonondan biri olabilir, yani buradan da 3 farklı dizilim gelecektir. Dolayısı ile $4 \times 3 = 12$ tane farklı dizilim olacaktır. Yani 12 tane farklı diyagram çizilebilir. Bu tip fononlara da *anlık fononlar* denir. Eğer “neden diyagramların en düşük seviyesi $O(\lambda)$ değil de $O(\lambda^2)$ oldu?” diye sorulursa bilinmelidir ki; $O(\lambda)$ ’nın temsil ettiği üç fonon etkileşmelerinin potansiyel matris elemanları için Bravais kristalinde ve her bir atomun tersinme simetrisinin merkezinde olduğu primitif olmayan örgülerde, sıfır olacağı için $O(\lambda)$ ’da katkı gelemez. Şekil 3.2.3’de gösterilen ikinci mertebeden gelen $O(\lambda^2)$ katkısı şu şekilde olur:

$$\begin{aligned} G_l^{(2)}(\mathbf{k}j\mathbf{j}') &= 18\beta^2 \sum_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2j_1j_2} \sum_{l_1l_2} V^{(3)}(-\mathbf{k}j; \mathbf{k}_1j_1; \mathbf{k}_2j_2) V^{(3)}(\mathbf{k}j'; -\mathbf{k}_1j_1; -\mathbf{k}_2j_2) a_{l_1}(\mathbf{k}_1j_1) a_{l_2}(\mathbf{k}_2j_2) \\ &\times \delta_{-l+l_1+l_2,0} \end{aligned} \quad (3.2.50)$$

Şekil 3.2.3’de (a) ve (b) diyagramları topolojik olarak aynıdır. Dolayısı ile her bir diyagramdan gelen katkı 2 ile çarpılırsa toplam diyagram sayısına ulaşılır. Ancak ikinci mertebe etkileşme olduğundan iki tane integral gelecektir. Bu sebeple $\beta^2/2!$ terimi çarpan olarak gelir, ilk baştaki 2 çarpanı ile $\beta^2/2!$ çarpanındaki 2 rakamı bir birlerini götürüleceğinden, sadece β^2 çarpanı kalacaktır. Denklemin başındaki 18 çarpanı *kombinasyon çarpanıdır*. Diyagramın en altındaki ve en üstündeki etkileşim noktalarında 3 er tane farklı fonon dizilimi gelebilir. Etkileşim noktaları arasındaki fononlar da 2 şer tane farklı dizilim getireceğinden; $3 \times 3 \times 2 = 18$ tane farklı dizilim gelecektir. Eğer Denklem 3.2.31’deki potansiyeller, Denklem 3.2.49’da yerine yerleştirilirse self enerjinin birinci mertebeden kısmı şu şekilde olur:

$$G_l^{(1)}(kjj') = -12\beta \sum_{k_1j_1} \sum_{l_1} \frac{\hbar^2}{2^2 \times 24 N} \Delta(-\mathbf{k} + \mathbf{k} + \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_1) \\ \times \frac{\Phi(-\mathbf{k}j; \mathbf{k}j'; \mathbf{k}_1j_1; -\mathbf{k}_1j_1)}{[\omega(\mathbf{k}j)\omega(\mathbf{k}j')\omega(\mathbf{k}_1j_1)\omega(\mathbf{k}_1j_1)]^{\frac{1}{2}}} a_{l_1}(\mathbf{k}_1j_1) \quad (3.2.51)$$

Yukarıdaki denklemde self enerji $a_{l_1}(\mathbf{k}_1j_1)$ terimlerine bağlı çıktı. Bu terimlerin bütün l_1 'ler üzerinden toplamı alınması gerekir. Bunun için de Denklem 3.2.34'de hesap göz önünde bulundurulursa, self enerjinin birinci mertebeden kısmı şu şekilde olur:

$$\sum_{l_1=-\infty}^{\infty} a_{l_1}(\mathbf{k}_1j_1) = g_{kj}(0) = \langle A_{kj} A_{kj}^{\dagger} \rangle = n(\mathbf{k}_1j_1) + [n(\mathbf{k}_1j_1) + 1] = 2n(\mathbf{k}_1j_1) + 1 \\ n(\mathbf{k}_1j_1) = n(\omega, T) = (e^{\beta\hbar\omega} - 1)^{-1} \quad (3.2.52)$$

Denklem (3.2.51)' de;

$$G_l^{(1)}(kjj') = -12\beta \sum_{k_1j_1} \frac{\hbar^2}{2^2 \times 24 N} \Delta(-\mathbf{k} + \mathbf{k} + \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_1) \\ \times \frac{\Phi(-\mathbf{k}j; \mathbf{k}j'; \mathbf{k}_1j_1; -\mathbf{k}_1j_1)}{[\omega(\mathbf{k}j)\omega(\mathbf{k}j')\omega(\mathbf{k}_1j_1)\omega(\mathbf{k}_1j_1)]^{\frac{1}{2}}} [2n(\mathbf{k}_1j_1) + 1] \quad (3.2.53)$$

şeklinde yazılır. Benzer şekilde Denklem 3.2.31'de ki potansiyeller Denklem 3.2.50'da yerine yazılırsa self enerjinin ikinci mertebeden kısmı da şu şekilde olur:

$$G_l^{(2)}(kjj') = 18\beta^2 \sum_{k_1k_2j_1j_2} \sum_{l_1l_2} \frac{\hbar^3}{2^3 \times 36 N} \Delta(-\mathbf{k} + \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) \\ \times \frac{\Phi(-\mathbf{k}j; \mathbf{k}_1j_1; \mathbf{k}_2j_2)\Phi(\mathbf{k}j'; -\mathbf{k}_1j_1; -\mathbf{k}_2j_2)}{[\omega(-\mathbf{k}j)\omega(\mathbf{k}j')]^{1/2} \omega(\mathbf{k}_1j_1)\omega(\mathbf{k}_2j_2)} a_{l_1}(\mathbf{k}_1j_1)a_{l_2}(\mathbf{k}_2j_2) \\ \times \delta_{-l+l_1+l_2,0} \quad (3.2.54)$$

Yukarıdaki denklemde $a_{l_1}(\mathbf{k}_1j_1)a_{l_2}(\mathbf{k}_2j_2)$ Fourier katsayılarının l_1 ve l_2 'ler üzerinden toplamı Denklem 3.2.35' deki gibi yazılabilir:

$$\begin{aligned}
G_l^{(2)}(kjj') &= \frac{\beta^2 \hbar^3}{16N} \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 j_1 j_2} \sum_{l_1 l_2} \Delta(-\mathbf{k} + \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) \\
&\times \frac{\Phi(-\mathbf{k}j; \mathbf{k}_1 j_1; \mathbf{k}_2 j_2) \Phi(\mathbf{k}j'; -\mathbf{k}_1 j_1; -\mathbf{k}_2 j_2)}{[\omega(-\mathbf{k}j)\omega(\mathbf{k}j')]^{\frac{1}{2}} \omega(\mathbf{k}_1 j_1) \omega(\mathbf{k}_2 j_2)} \frac{2\omega(\mathbf{k}_1 j_1)}{\beta \hbar} \frac{1}{\omega_{l_1}^2 + \omega^2(\mathbf{k}_1 j_1)} \frac{2\omega(\mathbf{k}_2 j_2)}{\beta \hbar} \times \\
&\frac{1}{\omega_{l_2}^2 + \omega^2(\mathbf{k}_2 j_2)} \times \delta_{-l+l_1+l_2,0} \quad (3.2.55)
\end{aligned}$$

Bu fonksiyonunun l_1 ve l_2 üzerinden toplamı yapılırsa da;

$$\begin{aligned}
&\sum_{l_1, l_2 = -\infty}^{\infty} a_{l_1}(\mathbf{k}_1 j_1) a_{l_2}(\mathbf{k}_2 j_2) \\
&= \sum_{l_1 = -\infty}^{\infty} \frac{2\omega(\mathbf{k}_1 j_1)}{\beta \hbar} \frac{1}{\omega_{l_1}^2 + \omega^2(\mathbf{k}_1 j_1)} \frac{2\omega(\mathbf{k}_2 j_2)}{\beta \hbar} \frac{1}{(\omega_{l_1} - \omega_l)^2 + \omega^2(\mathbf{k}_2 j_2)} \\
&= \frac{1}{\beta \hbar} \left\{ \frac{n(\mathbf{k}_1 j_1) + n(\mathbf{k}_2 j_2) + 1}{i\omega_l + \omega(\mathbf{k}_1 j_1) + \omega(\mathbf{k}_2 j_2)} - \frac{n(\mathbf{k}_1 j_1) + n(\mathbf{k}_2 j_2) + 1}{i\omega_l - \omega(\mathbf{k}_1 j_1) - \omega(\mathbf{k}_2 j_2)} \right. \\
&\quad \left. + \frac{n(\mathbf{k}_1 j_1) - n(\mathbf{k}_2 j_2)}{i\omega_l - \omega(\mathbf{k}_1 j_1) + \omega(\mathbf{k}_2 j_2)} - \frac{n(\mathbf{k}_1 j_1) - n(\mathbf{k}_2 j_2)}{i\omega_l + \omega(\mathbf{k}_1 j_1) - \omega(\mathbf{k}_2 j_2)} \right\} \quad (3.2.56)
\end{aligned}$$

olcağı görülür. Sonuç olarak self enerjinin ikinci mertebe kısmı en genel halde şu şekilde yazılır:

$$\begin{aligned}
G_l^{(2)}(kjj') &= \frac{\beta \hbar^2}{16N} \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 j_1 j_2} \Delta(-\mathbf{k} + \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) \\
&\times \frac{\Phi(-\mathbf{k}j; \mathbf{k}_1 j_1; \mathbf{k}_2 j_2) \Phi(\mathbf{k}j'; -\mathbf{k}_1 j_1; -\mathbf{k}_2 j_2)}{[\omega(-\mathbf{k}j)\omega(\mathbf{k}j')]^{\frac{1}{2}} \omega(\mathbf{k}_1 j_1) \omega(\mathbf{k}_2 j_2)} \left\{ \frac{n(\mathbf{k}_1 j_1) + n(\mathbf{k}_2 j_2) + 1}{i\omega_l + \omega(\mathbf{k}_1 j_1) + \omega(\mathbf{k}_2 j_2)} \right. \\
&\quad - \frac{n(\mathbf{k}_1 j_1) + n(\mathbf{k}_2 j_2) + 1}{i\omega_l - \omega(\mathbf{k}_1 j_1) - \omega(\mathbf{k}_2 j_2)} + \frac{n(\mathbf{k}_1 j_1) - n(\mathbf{k}_2 j_2)}{i\omega_l - \omega(\mathbf{k}_1 j_1) + \omega(\mathbf{k}_2 j_2)} \\
&\quad \left. - \frac{n(\mathbf{k}_1 j_1) - n(\mathbf{k}_2 j_2)}{i\omega_l + \omega(\mathbf{k}_1 j_1) - \omega(\mathbf{k}_2 j_2)} \right\} \quad (3.2.57)
\end{aligned}$$

Toparlanacak olursa Denklem 3.2.26 self enerjiler cinsinden yazılıp, Denklem 3.2.28 yardımıyla $B_{xy}(ll'; \omega)$ yazılabilir:

$$\begin{aligned}
a(\nu) = & \frac{\hbar}{2NM} \sum_{\mathbf{k},j} \frac{e_x(\mathbf{k}j)e_y(\mathbf{k}j)}{\omega(\mathbf{k}j)} e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{x}(l) - 2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{x}(l')} \\
& \times \frac{1}{\beta \hbar} \left\{ \frac{1}{\nu + \omega(\mathbf{k}j) - \left(\frac{1}{\beta \hbar}\right) G_l(\mathbf{k}j; \nu)} \right. \\
& \left. + \frac{1}{-\nu + \omega(\mathbf{k}j) - \left(\frac{1}{\beta \hbar}\right) G_l(\mathbf{k}j; \nu)} \right\} \quad (3.2.58)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
B_{xy}(ll'; \omega) \\
= & \frac{1}{(1 - e^{-\beta \hbar \omega})} \frac{\hbar}{2NM} \sum_{\mathbf{k},j} \frac{e_x(\mathbf{k}j)e_y(\mathbf{k}j)}{\omega(\mathbf{k}j)} e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{x}(l) - 2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{x}(l')} \\
& \times \frac{1}{2\pi i} \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \left\{ \frac{1}{\nu + i\delta + \omega(\mathbf{k}j) - \left(\frac{1}{\beta \hbar}\right) G_l(\mathbf{k}j; \omega + i\delta)} \right. \\
& - \frac{1}{\nu - i\delta + \omega(\mathbf{k}j) - \left(\frac{1}{\beta \hbar}\right) G_l(\mathbf{k}j; \omega - i\delta)} + \frac{1}{-\nu - i\delta + \omega(\mathbf{k}j) - \left(\frac{1}{\beta \hbar}\right) G_l(\mathbf{k}j; \omega + i\delta)} \\
& \left. - \frac{1}{-\nu + i\delta + \omega(\mathbf{k}j) - \left(\frac{1}{\beta \hbar}\right) G_l(\mathbf{k}j; \omega - i\delta)} \right\} \quad (3.2.59)
\end{aligned}$$

Buradan da self enerjilerin hesaplanan değerleri yazılırsa $B_{xy}(ll'; \omega)$ artık diferansiyel tesir kesiti yazılabilecek hale gelir. Ancak self enerjilerin gerçek ve sanal terimleri ayrı ayrı yazılırsa diferansiyel tesir kesiti anlamlı bir sonuca ulaşır. Bunun için;

$$\lim_{\delta \rightarrow 0^+} -\frac{1}{\beta \hbar} G_l(\mathbf{k}j; \omega \pm i\delta) = \Delta(\mathbf{k}j; \omega) \mp i\Gamma(\mathbf{k}j; \omega) \quad (3.2.60)$$

$$\begin{aligned}
\Delta(\mathbf{k}j; \omega) = & \frac{\hbar}{8N\omega(\mathbf{k}j)} \sum_{\mathbf{k}_1j_1} \frac{\Phi(-\mathbf{k}j; \mathbf{k}j'; \mathbf{k}_1j_1; -\mathbf{k}_1j_1)}{[\omega(\mathbf{k}_1j_1)\omega(\mathbf{k}_1j_1)]^{\frac{1}{2}}} [2n(\mathbf{k}_1j_1) + 1] \\
& + \frac{\hbar}{16N\omega(\mathbf{k}j)} \sum_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2j_1j_2} \Delta(-\mathbf{k} + \mathbf{k}_1 \\
& + \mathbf{k}_2) \frac{\Phi(-\mathbf{k}j; \mathbf{k}_1j_1; \mathbf{k}_2j_2)\Phi(\mathbf{k}j'; -\mathbf{k}_1j_1; -\mathbf{k}_2j_2)}{\omega(\mathbf{k}_1j_1)\omega(\mathbf{k}_2j_2)} \\
& \times \left\{ \frac{n(\mathbf{k}_1j_1) + n(\mathbf{k}_2j_2) + 1}{\omega + \omega(\mathbf{k}_1j_1) + \omega(\mathbf{k}_2j_2)} - \frac{n(\mathbf{k}_1j_1) + n(\mathbf{k}_2j_2) + 1}{\omega - \omega(\mathbf{k}_1j_1) - \omega(\mathbf{k}_2j_2)} \right. \\
& \left. + \frac{n(\mathbf{k}_1j_1) - n(\mathbf{k}_2j_2)}{\omega - \omega(\mathbf{k}_1j_1) + \omega(\mathbf{k}_2j_2)} - \frac{n(\mathbf{k}_1j_1) - n(\mathbf{k}_2j_2)}{\omega + \omega(\mathbf{k}_1j_1) - \omega(\mathbf{k}_2j_2)} \right\} \quad (3.2.61a)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Gamma(\mathbf{k}j; \omega) = & \frac{\pi\hbar}{16N\omega(\mathbf{k}j)} \sum_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2j_1j_2} \Delta(-\mathbf{k} + \mathbf{k}_1 \\
& + \mathbf{k}_2) \frac{\Phi(-\mathbf{k}j; \mathbf{k}_1j_1; \mathbf{k}_2j_2)\Phi(\mathbf{k}j'; -\mathbf{k}_1j_1; -\mathbf{k}_2j_2)}{\omega(\mathbf{k}_1j_1)\omega(\mathbf{k}_2j_2)} \\
& \times \{ (n(\mathbf{k}_1j_1) + n(\mathbf{k}_2j_2) + 1)\delta(\omega - \omega(\mathbf{k}_1j_1) - \omega(\mathbf{k}_2j_2)) \\
& - (n(\mathbf{k}_1j_1) + n(\mathbf{k}_2j_2) + 1)\delta(\omega + \omega(\mathbf{k}_1j_1) + \omega(\mathbf{k}_2j_2)) \\
& + (n(\mathbf{k}_1j_1) - n(\mathbf{k}_2j_2))\delta(\omega + \omega(\mathbf{k}_1j_1) - \omega(\mathbf{k}_2j_2)) \\
& - (n(\mathbf{k}_1j_1) - n(\mathbf{k}_2j_2))\delta(\omega - \omega(\mathbf{k}_1j_1) + \omega(\mathbf{k}_2j_2)) \} \quad (3.2.61b)
\end{aligned}$$

yazılırsa $B_{xy}(ll'; \omega)$, $\Delta(\mathbf{k}j; \omega)$ ve $\Gamma(\mathbf{k}j; \omega)$ cinsinden şu şekilde olur:

$$\begin{aligned}
B_{xy}(ll'; \omega) = & \frac{1}{(1 - e^{-\beta\hbar\omega})} \frac{\hbar}{NM} \sum_{\mathbf{k},j} \frac{e_x(\mathbf{k}j)e_y(\mathbf{k}j)}{\omega(\mathbf{k}j)} e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{x}(l) - 2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{x}(l')} \\
& \times \left\{ \frac{\Gamma(\mathbf{k}j; \omega)}{[\omega + \omega(\mathbf{k}j) + \Delta(\mathbf{k}j; \omega)]^2 + \Gamma(\mathbf{k}j; \omega)^2} \right. \\
& \left. + \frac{\Gamma(\mathbf{k}j; \omega)}{[\omega - \omega(\mathbf{k}j) - \Delta(\mathbf{k}j; \omega)]^2 + \Gamma(\mathbf{k}j; \omega)^2} \right\} \quad (3.2.62)
\end{aligned}$$

Buradan da diferansiyel tesir kesiti yazılması için Denklem 3.2.62, Denklem 3.2.14'de yerine yazılıp, oradan da Denklem 3.2.1 düzenlenirse diferansiyel saçılma tesir kesiti;

$$\begin{aligned}
\frac{d^2 \sigma_{ahenkli}}{d\epsilon d\Omega} &= \frac{a^2 q_1}{\hbar q_0} S_1(\mathbf{K}, \omega) \\
&= \frac{e^{-2M}}{(1 - e^{-\beta \hbar \omega})} \frac{N a^2 q_1}{2M\pi q_0} \sum_j \frac{[\mathbf{K} \cdot \mathbf{e}(\mathbf{k}j)]^2}{\omega(\mathbf{k}j)} \\
&\quad \times \left\{ \frac{\Gamma(\mathbf{k}j; \omega)}{[\omega + \omega(\mathbf{k}j) + \Delta(\mathbf{k}j; \omega)]^2 + \Gamma(\mathbf{k}j; \omega)^2} \right. \\
&\quad \left. + \frac{\Gamma(\mathbf{k}j; \omega)}{[\omega - \omega(\mathbf{k}j) - \Delta(\mathbf{k}j; \omega)]^2 + \Gamma(\mathbf{k}j; \omega)^2} \right\} \quad (3.2.63)
\end{aligned}$$

olarak yazılır. Buradaki birinci çarpan nötronun kristalden aldığı enerji, ikinci terim de nötronun kristale verdiği enerji anlamındadır. Diferansiyel tesir kesitinin içi geçiş olasılığına karşılık geleceğinden Geçiş olasılığının içerisindeki $\Delta(\mathbf{k}j; \omega)$ frekansdaki kaymaya, $\Gamma(\mathbf{k}j; \omega)$ ise çizgi genişlemesine karşılık gelir. Dolayısı ile anharmonik bir kristalin frekanslarının sıcaklığa bağlılığı yukarıda olduğu gibi $\Delta(\mathbf{k}j; \omega)$ fonksiyonun hesaplanmasına bağlıdır. Kabaca kristalin anharmonikliği birinci mertebe self enerjiye bağlı ise kayma şu şekilde olur:

$$\Delta(\mathbf{k}j; \omega) \propto [2n(\mathbf{k}j) + 1] \quad (3.2.64)$$

3.3 Cowley Modeli

Cowley 1965' de Raman saçılmaları için, Maradudi'nin çalışmalarını genelleyerek yeni bir model ortaya atmıştır[12]. Daha önceki konuda anlatıldığı üzere Maradudi, sadece nötron saçılma deneyinin teorik açıklamasını yaparak anharmonikliği açıklamıştır. Cowley de bu açıklamalarının içerisine elektriksel polarizasyonu katarak, anharmonik etkileşmeler için Raman saçılmalarını içine alan yeni bir model ortaya koymuştur. Polarizasyon tensörü için içinde olduğundan hesaplarda kabuk modelini kullanmıştır. Eğer Raman saçılmasında geçişlerin olduğu durum göz önünde bulundurularak Poynting vektörü Denklem 2.4.62'ye göre yazılırsa[31];

$$I = \frac{\omega_0^4}{2\pi c^3} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} n_\alpha n_\beta I_{\alpha\delta\gamma\beta} E_\gamma E_\delta \quad (3.3.1)$$

$$I_{\alpha\delta\gamma\beta} = \sum_{v'} \langle v | P_{\alpha\delta}^* | v' \rangle \langle v' | P_{\gamma\beta} | v \rangle \delta \left(\omega_l - \frac{\epsilon_v - \epsilon_{v'}}{\hbar} \right) \quad (3.3.2)$$

olduğu görülür. Burada $\mathbf{E}$ elektrik alanı, $\mathbf{n}$ saçılan ışığın elektrik alanının polarizasyon vektörü, I da birim katı açıdaki saçılma kesitidir (ya da Poynting vektörü). Dirac deltanın içerisindeki $\varepsilon_v - \varepsilon_{v'}$ farkı ise iki seviye arasındaki enerji farkını gösterir. Denklem (3.3.2) deki $P_{\gamma\delta}$ tensörü daha önceki bölümlerde anlatılan polarizasyon tensörleridir. Eğer Maradudi'nin braketler için yaptığı işlemler polarizasyon tensörü için yapılırsa (Bknz: Denklem 3.2.27) benzer sonuçlar çıkacağı görülür:

$$I_{\alpha\delta\gamma\beta} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle P_{\alpha\delta}(t)^* | P_{\gamma\beta}(0) \rangle e^{-i\omega_l t} dt \quad (3.3.3a)$$

$$I_{\alpha\delta\gamma\beta} = \frac{1}{(e^{\beta\hbar\omega_l} - 1)} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \{G(P_{\alpha\delta}^* P_{\gamma\beta}, \omega_l + i\varepsilon) - G(P_{\alpha\delta}^* P_{\gamma\beta}, \omega_l - i\varepsilon)\} \quad (3.3.3b)$$

Saçılma kesitinin hesabı, polarizasyonun kuvvet serisine açılıp, daha önce Maradudi'nin yaptığı gibi diyagramlardan Self enerjilerin elde edilmesi ile yapılır. Buradaki $G(P_{\alpha\delta}^* P_{\gamma\beta}, \Omega + i\varepsilon)$ fonksiyonları aslında nötron saçılması hesabındaki $a(v)$ katsayıları gibidir. Diyagrama giren fonon $P_{\alpha\delta}^*$ ile işleme girerken, diyagramdan çıkan fonon $P_{\gamma\beta}$ ile işleme girer. Dolayısı ile uygun polarizasyon tensörleri ile saçılma şiddeti frekansı bağlı bir şekilde belirlenir. Polarizasyon tensörü fonon koordinatlarına göre seriye açılırsa;

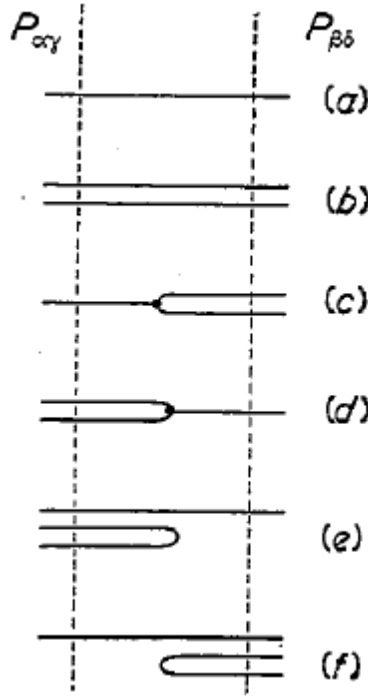
$$P_{\alpha\beta} = P_{\alpha\beta}^0 + \sum_j P_{\alpha\beta}(0j)A(0j) + \sum_{qjj'} P_{\alpha\beta}(qjj')A(-qj)A(qj') + \dots \quad (3.3.4)$$

olduğu görülür. Burada $\mathbf{q}$ dalga vektörü, j ise ışık için polarizasyon indisidir. Polarizasyon tensörleri de $P_{\alpha\beta}(0j)$ ve $P_{\alpha\beta}(qjj')$ sırası ile tek fonon ve iki fonon katkısından sorumlu tensörler olmak üzere, bu tensörler kabuk modelinden klasik olarak bulunur[34]. Şekil 3.3.1'deki (a) diyagramında temsil edilen etkileşmenin saçılma şiddetini bulmak için Denklem 3.2.43'de *fonon propagatörü için Dyson eşitliği*, Denklem 3.3.3 için tekrardan yazılırsa;

$$\begin{aligned} \sum_{j_1} \{[\omega^2(\mathbf{0}j) - \omega_l^2]\delta_{jj_1} + 2\omega(\mathbf{0}j)[\Delta(\mathbf{0}jj_1; \omega_l) - i\Gamma(\mathbf{0}jj_1; \omega_l)]\} G(\mathbf{0}jj_1, \omega_l + i\varepsilon) \\ = \delta_{jj'} \frac{2\omega(\mathbf{0}j)}{\beta\hbar} \end{aligned} \quad (3.3.5)$$

buradan da Self enerjinin diyagonal olmayan terimleri ihmal edilirse yukarıdaki denklemin çözümü olarak Şekil 3.3.1’de (a) daki etkileşmede saçılma kesiti şu şekilde olur[33]:

$$I_{\alpha\delta\gamma\beta} = \frac{1}{2\pi(e^{\beta\hbar\omega_l} - 1)} \times \sum_j \frac{4P_{\alpha\delta}^*(\mathbf{0}j)P_{\gamma\beta}(\mathbf{0}j)\omega(\mathbf{0}j)^2\Gamma(\mathbf{0}jj; \omega_l)}{\{\omega^2(\mathbf{0}j) - \omega_l^2 + 2\omega(\mathbf{0}j)\Delta(\mathbf{0}jj; \omega_l)\}^2 + 4\omega(\mathbf{0}j)^2\Gamma(\mathbf{0}jj; \omega_l)^2} \quad (3.3.6)$$



Şekil 3.3.1 Raman saçılmasında katkısı olan diyagramlar. Diyagram (a) tek fonon etkileşmesi, (b) iki fononun ayrı ayrı olduğu etkileşme, (c) ve (d) tek ve iki fononun içerdği etkileşmenin aynı anda olduğu anharmonik etkileşmeler, (e) ve (f) anlık fononlar sebebiyle saçılma şiddeti değişmiş etkileşimler [11]

Buradaki $\Delta(\mathbf{0}jj; \omega_l)$ ve $\Gamma(\mathbf{0}jj; \omega_l)$ fonksiyonları, Maradudi'nin tanımladığı Denklem 3.2.61a ve Denklem(3.2.61b) de geçen fonksiyonların aynısıdır. Aynı çözümler Şekil 3.3.1’de (b) ve (c) için yapılırsa sırasıyla şu sonuçlar ortaya çıkar:

$$\begin{aligned}
I_{\alpha\delta\gamma\beta} &= \frac{2}{(e^{\beta\hbar\omega_l} - 1)} \\
&\times \sum_{\mathbf{q}j_1j_2} P_{\alpha\delta}^*(\mathbf{q}j_1j_2)P_{\gamma\beta}(\mathbf{q}j_1j_2) \\
&\times \{ (n(\mathbf{k}_1j_1) + n(\mathbf{k}_2j_2) + 1)\delta(\omega - \omega(\mathbf{k}_1j_1) - \omega(\mathbf{k}_2j_2)) \\
&- (n(\mathbf{k}_1j_1) + n(\mathbf{k}_2j_2) + 1)\delta(\omega + \omega(\mathbf{k}_1j_1) + \omega(\mathbf{k}_2j_2)) \\
&+ (n(\mathbf{k}_1j_1) - n(\mathbf{k}_2j_2))\delta(\omega + \omega(\mathbf{k}_1j_1) - \omega(\mathbf{k}_2j_2)) \\
&- (n(\mathbf{k}_1j_1) - n(\mathbf{k}_2j_2))\delta(\omega - \omega(\mathbf{k}_1j_1) + \omega(\mathbf{k}_2j_2)) \} \quad (3.3.7)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
I_{\alpha\delta\gamma\beta} &= -\frac{6}{\pi(e^{\beta\hbar\omega_l} - 1)} \times \sum_{\mathbf{q}j_1j_2} P_{\alpha\delta}^*(\mathbf{0}j)V(\mathbf{0}, \mathbf{q}, -\mathbf{q}; j, j_1, j_2)P_{\gamma\beta}(\mathbf{q}j_2j_1) \\
&\times \left[\frac{4\omega(\mathbf{0}j)^2\Gamma(\mathbf{0}jj; \omega_l)R(\omega_l) + 2\omega(\mathbf{0}j)\{\omega^2(\mathbf{0}j) - \omega_l^2 + 2\omega(\mathbf{0}j)\Delta(\mathbf{0}jj; \omega_l)\}S(\omega_l)}{\{\omega^2(\mathbf{0}j) - \omega_l^2 + 2\omega(\mathbf{0}j)\Delta(\mathbf{0}jj; \omega_l)\}^2 + 4\omega(\mathbf{0}j)^2\Gamma(\mathbf{0}jj; \omega_l)^2} \right] \\
R(\omega_l) &= \left\{ \frac{n(\mathbf{k}_1j_1) + n(\mathbf{k}_2j_2) + 1}{\omega + \omega(\mathbf{k}_1j_1) + \omega(\mathbf{k}_2j_2)} - \frac{n(\mathbf{k}_1j_1) + n(\mathbf{k}_2j_2) + 1}{\omega - \omega(\mathbf{k}_1j_1) - \omega(\mathbf{k}_2j_2)} \right. \\
&\quad \left. + \frac{n(\mathbf{k}_1j_1) - n(\mathbf{k}_2j_2)}{\omega - \omega(\mathbf{k}_1j_1) + \omega(\mathbf{k}_2j_2)} - \frac{n(\mathbf{k}_1j_1) - n(\mathbf{k}_2j_2)}{\omega + \omega(\mathbf{k}_1j_1) - \omega(\mathbf{k}_2j_2)} \right\} \\
S(\omega_l) &= \pi \{ (n(\mathbf{k}_1j_1) + n(\mathbf{k}_2j_2) + 1)\delta(\omega - \omega(\mathbf{k}_1j_1) - \omega(\mathbf{k}_2j_2)) \\
&- (n(\mathbf{k}_1j_1) + n(\mathbf{k}_2j_2) + 1)\delta(\omega + \omega(\mathbf{k}_1j_1) + \omega(\mathbf{k}_2j_2)) \\
&+ (n(\mathbf{k}_1j_1) - n(\mathbf{k}_2j_2))\delta(\omega + \omega(\mathbf{k}_1j_1) - \omega(\mathbf{k}_2j_2)) \\
&- (n(\mathbf{k}_1j_1) - n(\mathbf{k}_2j_2))\delta(\omega - \omega(\mathbf{k}_1j_1) + \omega(\mathbf{k}_2j_2)) \} \quad (3.3.8)
\end{aligned}$$

Öteki diyagramlar da benzer metotlarla çözülür. Denklem çözülürken dalga vektörlerinin durumuna ve kaç fonon etkileştiğine dikkat edilmelidir. Herhangi bir anharmonik kristaldeki saçılma Şekil 3.3.1'deki etkileşmelerin toplamı şeklinde yazılabilir. Burada önemli olan kristalde hangi etkileşmelerin var olduğudur. Bu da kristalin simetri ve korunum şartlarından tahmin edilir. Sonuç olarak bu model Metalik olmayan ve kabuk modelinin çalıştığı kristallerde iyi sonuç verir.

Çizelge 3.3.1 Literatürde ölçülmüş titreşim frekansları ile Cowley Modelinin öngördüğü titreşim frekanslarının karşılaştırması. Deney yapılan kristal: NaI [11]

Krishnan ve Krishnamurthy	90° K' de hesaplanan değerler
0.57	0.56
1.26	1.30
1.74	1.60
2.64	2.80
3.09	3.10
3.60	3.65
6.00-7.50	6.50-8.50

Çizelge 3.3.2 Literatürde ölçülmüş titreşim frekansları ile Cowley Modelinin öngördüğü titreşim frekanslarının karşılaştırması. Deney yapılan kristal: KBr [11]

Stekhanov ve Eliashburg	Menzies ve Skinner	90° K' de hesaplanan değerler
1.33		1.60
1.77		2.30
2.49	2.55	2.60
3.15		3.15
3.78		3.50
4.29	3.81	4.10
5.04	4.26	4.60
6.51		5.90
	6.36	6.40
	7.20	7.40

3.4 Klemens Modeli

Bu modele göre üç fonon etkileşmesi kaynaklı anharmonikliğin sebebi; kristaldeki gerilmenin, kristaldeki kuvvet sabitlerini pertürbe etmesidir ve bu pertürbasyonun kaynağı ise etkileşmeden önce var olan optik fonondur. Yani optik fononun kristalin kuvvet sabitlerini pertürbe ederek optik kipi iki farklı akustik kipe dönüştürdüğü düşünülür.

Eğer dalga vektörü $\mathbf{k} = 0$ ve frekansı ω_0 olan bir optik fonon düşünülürse, momentum ve enerji korunumu gereği etkileşme sonrası fononların frekansı $\omega_0 = \omega' + \omega''$ ve

dalga vektörü $\mathbf{k} = 0 = \mathbf{k}' + \mathbf{k}''$ şeklinde olur. Böyle bir etkileşme için tedirgenmiş Hamiltonyen;

$$H' = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{k}'', x} \frac{1}{G} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}'-\mathbf{k}'') \cdot \mathbf{x}} c(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{k}'') \times a(\mathbf{k}) a^*(\mathbf{k}') a^*(\mathbf{k}'') \quad (3.4.1)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $c(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{k}'')$ anharmoniklik ile ilgili bir katsayı, G kristaldeki atom sayısı, $a(\mathbf{k})$ ise merdiven operatörleridir. Pertürbasyon teorisine göre $\mathbf{k}$ modun da sayısı N olan fonon sayısındaki değişim şu şekilde verilir[12]:

$$t \frac{dN}{dt} = 2 \sum_{j, j'', k} \frac{c^2 \hbar^3}{M^3 \omega \omega' \omega''} \frac{1 - \cos(\Delta\omega \cdot t)}{\Delta\omega^2 \hbar^2} \times [(N+1)N'N'' - N(N'+1)(N''+1)] \quad (3.4.2)$$

$$\Delta\omega = \omega_0 - \omega' - \omega'' \quad (3.4.3)$$

N^0 N' 'in denge halindeki sayısı olmak üzere N'' ve N' denge durumunda ve $N = N^0 + n$ ise Denklem (3.4.3)'ün parantez içerisi, $-n[N' + N'' + 1]$ şeklinde yazılabilir. Eğer sıcaklık da sıfıra giderse geriye sadece $-n$ kalacaktır. Bu durumda toplam sembolü integral halinde hesaplanırsa;

$$\int \frac{1 - \cos(\Delta\omega \cdot t)}{\Delta\omega^2 \hbar^2} d(\Delta\omega) = \pi \cdot t \quad (3.4.4)$$

yazılabilir. Ayrıca v $\mathbf{k}'$ dalga vektörüne sahip dalganın hızı, av $\mathbf{k}''$ dalga vektörüne sahip dalganın hızı olarak önerilirse frekans farkı şu şekilde olur:

$$\Delta\omega = \omega - (1 + a)v k' \quad (3.4.5)$$

Burada $\mathbf{k}'$ ve $\mathbf{k}''$ aynı polarizasyon dalında iseler, $a = 1$ olur. Bu önerme, Klemens modelinin temel önermesidir. Dolayısı ile Denklem 3.4.5 şu hale gelir:

$$\Delta\omega = \omega - 2v k'; \quad \frac{d\Delta\omega}{dk'} = -2v \quad (3.4.6)$$

Bununla beraber Denklem 3.4.2'de ki toplam sembolü, dalga vektörü uzayı üzerinden integral haline çevrilebilir. Eğer τ *relaksasyon zamanı* olarak tanımlanırsa, relaksasyon zamanını fonon sayısı değişimine göre şu şekilde yazılabilir:

$$\frac{1}{\tau} = -\frac{1}{n} \frac{dN}{dt} \quad (3.4.7)$$

$$\sum_k = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k' = \frac{Ga^3}{(2\pi)^3} 4\pi \int k'^2 dk' \quad (3.4.8)$$

Burada V kristalin, a^3 her bir atomun hacmidir. Enerji ve momentum korunumu aynı anda sağlanacağından frekanslar şu şekilde alınabilir:

$$\omega' = \omega'' = \frac{\omega_0}{2} \quad (3.4.9)$$

M atomik kütle olmak üzere Denklem 3.4.9, Denklem 3.4.8 ve Denklem 3.4.6; Denklem 3.4.2'de yerine yazılıp oradan da Denklem (3.4.7)'ye göre durulma zamanı çekilirse, şu şekilde olur:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{J}{32\pi} \hbar \omega_0 \frac{g^2 G a^3 \omega_0^3}{M^3 v^3} \omega_0 \quad (3.4.10)$$

Burada J bir parametre, g ise etkileşim sabiti ve aynı zamanda $c(\mathbf{k}, \mathbf{k}' \mathbf{k}'')$ katsayısına bağlı bir sayıdır. Burada ki $c(\mathbf{k}, \mathbf{k}' \mathbf{k}'')$ katsayısı açıkça şöyle tanımlanır:

$$c(\mathbf{k}, \mathbf{k}' \mathbf{k}'') = g \omega \omega' \omega'' \quad (3.4.11)$$

Denklem 3.4.11 deki $c(\mathbf{k}, \mathbf{k}' \mathbf{k}'')$ katsayısı daha önce yapılan çalışmalara göre *Grüneisen sabiti* γ' ya bağlı da yazılabilir[14][15]:

$$c(\mathbf{k}, \mathbf{k}' \mathbf{k}'') = -\frac{i}{\sqrt{G}} \gamma \frac{2M}{\sqrt{3}} \frac{1}{v} \omega \omega' \omega'' = g \omega \omega' \omega'' \quad (3.4.12)$$

Dolayısı ile Denklem 3.4.10 şu hale gelir:

$$\frac{1}{\tau} = \omega_0 \frac{J}{24\pi} \gamma^2 \frac{\hbar \omega_0 a^3 \omega_0^3}{M v^2 v^3} \quad (3.4.13)$$

Denklem 3.4.10, uygun parametrelerle birlikte Debye frekansı kullanılarak daha da basitleştirilirse;

$$\frac{a^3 \omega_0^3}{v^3} = a^3 k_D^3 = \frac{3}{4\pi} (2\pi)^3 \sim 60;$$

$$\gamma = 2; \quad J = 1$$

relaksasyon zamanı şu şekilde olur:

$$\frac{1}{\tau} = 3\omega_0 \frac{\hbar\omega_0}{Mv^2} \quad (3.4.14)$$

Buradan da herhangi bir T sıcaklığı için uygun deneysel değerlerle τ ile ω_0 arasında bağlantı kurulabilir. Silikon için bilinen değerler yerine yazıldığında[35]:

$$\frac{1}{\tau} = 0.06\omega_0 \quad (3.4.15)$$

Ancak yapılan çalışmalarda çizgi genişlemesinin [12] Denklem 3.4.15'e göre çıkan değerden daha düşük çıktığı görülmüştür. Dolayısı ile Hamiltonyen'i biraz değiştirmek gerekir. Eğer Tedirgenmemiş Hamiltonyen yazılırsa;

$$H_0 = \sum_{k,k'} M\omega\omega' a(\mathbf{k})a^*(\mathbf{k}')e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')x} \quad (3.4.16)$$

pertürbasyon potansiyeli de, kristaldeki optik titreşim kipi sebebiyle oluşuyorsa bunun Tedirgenmemiş Hamiltonyen' de ki karşılığı şu şekilde olur:

$$H' = \delta H_0 = \sum_{k,k'} 2M\omega\delta\omega' a(\mathbf{k})a^*(\mathbf{k}')e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')x} \quad (3.4.17)$$

Dolayısı ile bunun $c(\mathbf{k}, \mathbf{k}'\mathbf{k}'')$ katsayısı cinsinden yazımı şu şekilde olacaktır:

$$c(\mathbf{k}, \mathbf{k}'\mathbf{k}'')a(\mathbf{k} = 0) = 2M\omega\delta\omega' \quad (3.4.18)$$

Bu model ışığında iki kuvvet sabitli lineer zincir modeli tekrardan ele alınırsa;

$$\omega^2 = \frac{\alpha + \beta}{M} \pm \left[\frac{(\alpha + \beta)^2}{M^2} - \frac{4\alpha\beta}{M^2} \sin^2(ka) \right]^{1/2} \quad (3.4.19)$$

Eğer $\mathbf{k} = 0$ ise:

$$\omega_0^2 = \frac{2(\alpha + \beta)}{M} \quad (3.4.20)$$

Küçük k değerleri için Denklem (3.4.19) şu hale gelir:

$$\omega^2 = \frac{2\alpha\beta}{(\alpha + \beta)M} \sin^2(ka) \quad (3.4.21)$$

Sınır şartlarında ise frekanslar şu şekilde olur:

$$\omega^2 = \frac{2\alpha}{M}; \quad \omega^2 = \frac{2\beta}{M} \quad (3.4.22)$$

Örgüye ϵ kadar bir gerilme verildiğinde yeni kuvvet sabitleri şu şekilde önerilirse;

$$\begin{aligned} \alpha &= \alpha_0(1 + 2\gamma\epsilon) \\ \beta &= \beta_0(1 - 2\gamma\epsilon) \end{aligned} \quad (3.4.23)$$

ve eğer ϵ birinci mertebeye göre açıldığında Denklem 3.4.19 çözümü değişmiyorsa şu şekilde bir eşitlik yazılabilir:

$$\alpha + \beta = (\alpha_0 + \beta_0) \left[1 + \left[\frac{(\alpha - \beta)}{(\alpha + \beta)} \right] 2\gamma\epsilon \right] \quad (3.4.24)$$

Eğer Denklem 3.4.24, Denklem 3.4.19'a yerleştirilir, $k = 0$ ve $\omega' = \frac{\omega_0}{2}$ olduğu kabul edilirse ω' değişimi şu şekilde olur:

$$\frac{\delta(\omega')^2}{(\omega')^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{(\alpha - \beta)}{(\alpha + \beta)} \right) \gamma\epsilon \quad (3.4.25)$$

Bu değer de karekökü;

$$\delta \left(\frac{\omega_0}{2} \right) = \frac{\omega_0}{2} \frac{2}{\sqrt{3}} \sqrt{\frac{(\alpha - \beta)}{(\alpha + \beta)}} (\gamma\epsilon) \quad (3.4.26)$$

aynı zamanda $T = 0$ da;

$$\frac{1}{\tau} = \delta \left(\frac{\omega_0}{2} \right) = \Delta \left(\frac{\omega_0}{2} \right) = \omega_0 \frac{2}{\sqrt{3}} \sqrt{\frac{(\alpha - \beta)}{(\alpha + \beta)}} = \Delta(0) \quad (3.4.27)$$

olacağından, herhangi bir sıcaklıkta bu değer Denklem 3.4.2'den dolayı $[N' + N'' + 1]$ ile çarpılır. Dolayısı ile çizgi genişliğinin sıcaklığa bağlılığı denge durumunda şu şekilde olur:

$$\begin{aligned} \Delta(T) &= \Delta(0)[N' + N'' + 1] = \Delta(0) \left[2n \left(\frac{\omega_0}{2}, T \right) + 1 \right] \\ &= \Delta(0) \left[\frac{2}{e^{\frac{\hbar\omega_0}{2k_B T}} - 1} + 1 \right] \end{aligned} \quad (3.4.28)$$

3.5 Modellerin Karşılaştırılması

Literatürde yapılan pek çok çalışma tarafından bu iki modelde de deneysel verilerden sapmalar olduğunu gösterildi. Özellikle Menendez [16] tarafından 1984' de yapılan çalışma bu iki modelin karşılaştırılmasıdır. Yapılan çalışmanın sonuçları Çizelge 3.5.1' de gösterilmektedir.

Görüldüğü üzere göre iki model de malzemedeki malzemeye farklı sonuçlar vermektedir. Bunun sebepleri şu şekilde özetlenebilir:

- Klemens modelindeki sadece aynı polarizasyonlu fononların etkileştiği varsayımı.
- Cowley modelinin kabuk modeli kullanması.

Bu sebeple kristaldeki anharmoniklik hesaplanırken, kristalin özelliklerine göre model seçilmesi önemlidir. Eğer kristalde anharmonikliği sağlayan fononlardan eşit polarizasyonlu durumların etkileşmesi baskınsa Klemens modeli tutarlı olur iken, eşit polarizasyonlu fononlar baskın değilse tıpkı Çizelge (3.5.1)' de görüldüğü gibi Klemens modeli hatalı sonuç verecektir. Öte yandan, Ge ve Si gibi kristallerde olduğu gibi kabuk modelinin yetersiz olduğu kristallerde de Cowley modeli hatalı sonuç verecektir. Bu sapmanın düzeltilmesi için Cowley modeline ek olarak *Weber'in adyabatik bağlı yük modeli* gibi modeller kullanılarak kabuk modelindeki potansiyeller iyileştirilebilir[16].

Çizelge 3.5.1 Literatürdeki farklı çalışmaların Cowley ve Klemens modeline göre verdiği sonuçlar[16]

Meteryal	Yapılan çalışma	FWHM
Elmas	Krishnan (Deneysel)	2.9
	Anastassakis (Deneysel)	2.0
	Borer (Deneysel)	1.68+0.05
	Klemens (Teori)	0.035
	Cowley (Teori)	2.74
Silikon	Hart (Deneysel)	2.1
	Menendez (Deneysel)	1.24+0.07
	Klemens (Deneysel)	0.048
	Cowley (Deneysel)	11.34
Germanyum	Ray (Deneysel)	1.4
	Cerdeira (Deneysel)	1.1
	Klemens (Teori)	0.029
	Cowley (Teori)	5.34
a-Sn	Menendez (Deneysel)	0.81+0.15
	Klemens	0.047

3.6 Çizgi Genişlemesi ve Frekansların Sıcaklığa Bağlılığı

Şu ana kadar anharmonik bir saçılmanın hesaplama teknikleri ve frekansa bağlılığı anlatıldı. Bunların yanında frekansların sıcaklığa bağlılığının bulunması için çeşitli hesaplama teknikleri önerildi. Bu bölümde yukarıda anlatılan hesaplama tekniklerine göre çizgi genişlemesi ve frekansların sıcaklığa bağlılığı ele alınacaktır.

$$\begin{aligned}
 & I_{\alpha\delta\gamma\beta} \\
 &= -\frac{6}{\pi(e^{\beta\hbar\omega_l} - 1)} \times \sum_{qjj_1j_2} P_{\alpha\delta}^*(\mathbf{0}j)V(\mathbf{0}, \mathbf{q}, -\mathbf{q}; j, j_1, j_2)P_{\gamma\beta}(\mathbf{q}j_2j_1) \\
 &\times \left[\frac{4\omega(\mathbf{0}j)^2\Gamma(\mathbf{0}jj; \omega_l)R(\omega_l) + 2\omega(\mathbf{0}j)\{\omega^2(\mathbf{0}j) - \omega_l^2 + 2\omega(\mathbf{0}j)\Delta(\mathbf{0}jj; \omega_l)\}S(\omega_l)}{\{\omega^2(\mathbf{0}j) - \omega_l^2 + 2\omega(\mathbf{0}j)\Delta(\mathbf{0}jj; \omega_l)\}^2 + 4\omega(\mathbf{0}j)^2\Gamma(\mathbf{0}jj; \omega_l)^2} \right]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
R(\omega_l) &= \left\{ \frac{n(\mathbf{k}_{1j_1}) + n(\mathbf{k}_{2j_2}) + 1}{\omega + \omega(\mathbf{k}_{1j_1}) + \omega(\mathbf{k}_{2j_2})} - \frac{n(\mathbf{k}_{1j_1}) + n(\mathbf{k}_{2j_2}) + 1}{\omega - \omega(\mathbf{k}_{1j_1}) - \omega(\mathbf{k}_{2j_2})} \right. \\
&\quad \left. + \frac{n(\mathbf{k}_{1j_1}) - n(\mathbf{k}_{2j_2})}{\omega - \omega(\mathbf{k}_{1j_1}) + \omega(\mathbf{k}_{2j_2})} - \frac{n(\mathbf{k}_{1j_1}) - n(\mathbf{k}_{2j_2})}{\omega + \omega(\mathbf{k}_{1j_1}) - \omega(\mathbf{k}_{2j_2})} \right\} \\
S(\omega_l) &= \pi \{ (n(\mathbf{k}_{1j_1}) + n(\mathbf{k}_{2j_2}) + 1) \delta(\omega - \omega(\mathbf{k}_{1j_1}) - \omega(\mathbf{k}_{2j_2})) \\
&\quad - (n(\mathbf{k}_{1j_1}) + n(\mathbf{k}_{2j_2}) + 1) \delta(\omega + \omega(\mathbf{k}_{1j_1}) + \omega(\mathbf{k}_{2j_2})) \\
&\quad + (n(\mathbf{k}_{1j_1}) - n(\mathbf{k}_{2j_2})) \delta(\omega + \omega(\mathbf{k}_{1j_1}) - \omega(\mathbf{k}_{2j_2})) \\
&\quad - (n(\mathbf{k}_{1j_1}) - n(\mathbf{k}_{2j_2})) \delta(\omega - \omega(\mathbf{k}_{1j_1}) + \omega(\mathbf{k}_{2j_2})) \} \quad (3.3.8)
\end{aligned}$$

Cowley modelinde üç fonon etkileşmesindeki saçılma kesiti olan Denklem 3.3.8 yeniden yazılırsa paydaki parantezin son terimin içerisindeki ifade pikin merkezinde asimetrik olduğu görülür ve $S(\omega_l)$ fonksiyonu da $\omega_l = 0$ olmadığı durumda işaret değiştirmez. Dolayısı ile paydaki son terimin işareti $\omega_l^2 > \omega^2(\mathbf{0}j) + 2\omega(\mathbf{0}j)\Delta(\mathbf{0}jj; \omega_l)$ ve $\omega_l^2 < \omega^2(\mathbf{0}j) + 2\omega(\mathbf{0}j)\Delta(\mathbf{0}jj; \omega_l)$ olan durumlara bağlıdır. Bu katkı pikin pozisyonunu kaydıracağından ve $S(\omega_l)$ fonksiyonunu sıfır yapmayan değer $\omega_l = 0$ durumunda olacağından denklemin çözümü $\omega_l^2 = \omega_{anharmonik}^2 = \omega^2(\mathbf{0}j) + 2\omega(\mathbf{0}j)\Delta(\mathbf{0}jj; \omega_l)$ olarak verilebilir. Bu çözüm modeli literatürde *Cowley'in Pseudo-harmonik modeli* olarak adlandırılır.

$$\omega_{an}^2 = \omega^2(\mathbf{0}j) + 2\omega(\mathbf{0}j)\Delta(\mathbf{0}jj; \omega_l) \quad (3.6.1)$$

Eğer ışın içine çizgi genişlemesi de katılırsa Denklem 3.6.1 şu şekilde yazılabilir:

$$\omega_{an}^2 = \omega^2(\mathbf{0}j) + 2\omega(\mathbf{0}j)\{\Delta(\mathbf{0}jj; \omega_l) + i\Gamma(\mathbf{0}jj; \omega_l)\} \quad (3.6.2)$$

Denklem 3.6.2'deki gerçek ve sanal kısımlar bir birlerinin Hilbert dönüşümüdür. Eğer $\Delta(\mathbf{0}jj; \omega_l)$ ve $\Gamma(\mathbf{0}jj; \omega_l)$ fonksiyonları, $\omega(\mathbf{0}j)$ 'dan çok küçük iseler Denklem 3.6.2 şu şekilde yazılır [16]:

$$\omega_{an} = \omega(\mathbf{0}j) + \Delta(\mathbf{0}jj; \omega_l) + i\Gamma(\mathbf{0}jj; \omega_l) \quad (3.6.3)$$

Buradan da uygun $\Delta(\mathbf{0}jj; \omega_l)$ ve $\Gamma(\mathbf{0}jj; \omega_l)$ fonksiyonları ile anharmonik frekanslar hesaplanabilir.

Ayrıca, Balkanski 1983'de [17], Klemens' in ve Hart' in [18] Si kristalinde yaptığı çalışma ve ölçümlerden hareketle, üç fonon etkileşmesindeki çizgi genişlemesi formülünü

(Denklem 3.4.28) dört fonon etkileşmesine genelleştirmiştir. Bunun için üç fonon etkileşmesindeki çizgi genişliği denklem olan Denklem 3.4.28'in çıkarılışı gibi oran eşitliğini dört fonon etkileşmesi için yazmıştır. Üç fonon etkileşmesi sonucunda oluşan genişlemenin formülü Klemens modelinde aşağıdaki gibidir:

$$\Gamma(T) = \Gamma(0)[N' + N'' + 1] = \Gamma(0) \left[\frac{2}{e^{\left(\frac{\hbar\omega_0}{2k_B T}\right)} - 1} + 1 \right] \quad (3.6.4)$$

Eğer $[N' + N'' + 1]$ gibi bir eşitlik dört fonon etkileşmesi için yazılmak istenirse denklem;

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(\delta n_0) = & -B[(\delta n_0 + n_0)(n_1 + 1)(n_2 + 1)(n_3 + 1) \\ & - (\delta n_0 + n_0 + 1)n_1 n_2 n_3] \end{aligned} \quad (3.6.5)$$

şeklinde olur. Burada n_0 termal dengedeki gelen fononun sayısı, δn_0 ise termal dengedeki gelen fononun sayısındaki sapma ve B ise bir parametredir. Eğer denge şartı kullanılırsa;

$$(n_0)(n_1 + 1)(n_2 + 1)(n_3 + 1) - (n_0 + 1)n_1 n_2 n_3 = 0 \quad (3.6.6)$$

olacağından, Denklem (3.6.6) yardımıyla Denklem (3.6.5) şu şekilde düzenlenebilir:

$$\frac{d}{dt}(\delta n_0) = -B[n_1 n_2 + n_1 n_3 + n_2 n_3 + n_1 + n_2 + n_3]\delta n_0 \quad (3.6.7)$$

Denklem 3.6.7, $\frac{\omega_0}{3} = \omega_1 = \omega_2 = \omega_3$ korunum ve $n_1 = n_2 = n_3$ termodinamik denge koşullarında çözülürse dört fonon etkileşmesinden kaynaklı çizgi genişliği şu şekilde olur:

$$\Gamma(T) = \Gamma(0) \left[1 + \frac{3}{e^{\left(\frac{\hbar\omega_0}{3k_B T}\right)} - 1} + \frac{3}{\left(e^{\left(\frac{\hbar\omega_0}{3k_B T}\right)} - 1\right)^2} \right] \quad (3.6.8)$$

Sonuç olarak toplam çizgi genişliğini veren sıcaklığa bağlı fonksiyon Denklem 3.6.4 ve Denklem 3.6.8 yardımıyla şu şekilde yazılır:

$$\Gamma(T) = A \left[\frac{2}{e^{\left(\frac{\hbar\omega_0}{2k_B T}\right)} - 1} + 1 \right] + B \left[1 + \frac{3}{e^{\left(\frac{\hbar\omega_0}{3k_B T}\right)} - 1} + \frac{3}{\left(e^{\left(\frac{\hbar\omega_0}{3k_B T}\right)} - 1\right)^2} \right] \quad (3.6.9)$$

Buradaki A ve B katsayıları $T = 0$ daki çizgi genişlikleridir.

Çizgi genişlemesi Denklem 3.6.9'daki gibi olan bir kristalin frekans kayması da çizgi genişlemesine benzer bir fonksiyona uydurularak (fit edilerek) yazılabilir [17]. Cowley modelinin sonucu olan Denklem 3.6.3 göz önünde bulundurulursa anharmonik frekansın sıcaklığa bağlı fonksiyonu ω_0 harmonik frekans olmak üzere şu şekilde yazılabilir:

$$\omega_{an} = \omega_0 + \Delta(T) \quad (3.6.10)$$

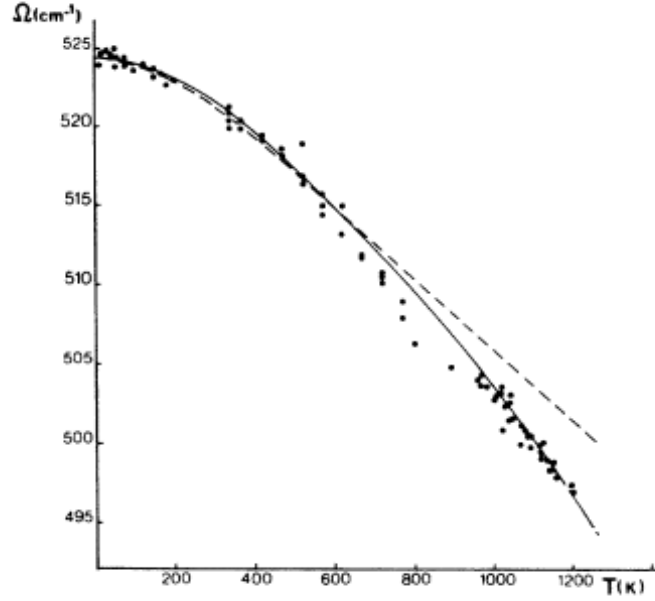
$$\Delta(T) = C \left[\frac{2}{e^{\left(\frac{\hbar\omega_0}{2k_B T}\right)} - 1} + 1 \right] + D \left[1 + \frac{3}{e^{\left(\frac{\hbar\omega_0}{3k_B T}\right)} - 1} + \frac{3}{\left(e^{\left(\frac{\hbar\omega_0}{3k_B T}\right)} - 1\right)^2} \right] \quad (3.6.11)$$

Buradaki C ve D parametreleri de deneysel verilere uygun sayılar verilerek bulunur. Sonuç olarak anharmonik bir kristalin çizgi genişliği ve kip frekanslarının sıcaklığa bağlı fonksiyonu sırasıyla şu şekilde verilir:

$$\Gamma(T) = A \left[\frac{2}{e^{\left(\frac{\hbar\omega_0}{2k_B T}\right)} - 1} + 1 \right] + B \left[1 + \frac{3}{e^{\left(\frac{\hbar\omega_0}{3k_B T}\right)} - 1} + \frac{3}{\left(e^{\left(\frac{\hbar\omega_0}{3k_B T}\right)} - 1\right)^2} \right] \quad (3.6.12a)$$

$$\omega_{an}(T) = \omega_0 + C \left[\frac{2}{e^{\left(\frac{\hbar\omega_0}{2k_B T}\right)} - 1} + 1 \right] + D \left[1 + \frac{3}{e^{\left(\frac{\hbar\omega_0}{3k_B T}\right)} - 1} + \frac{3}{\left(e^{\left(\frac{\hbar\omega_0}{3k_B T}\right)} - 1\right)^2} \right] \quad (3.6.12b)$$

Görüldüğü üzere $T = 0$ da kayma ve çizgi genişliği gözlemlenir ve bu kaymanın ve çizgi genişlemesinin nedeni kristaldeki anharmoniklik kaynaklıdır. $T = 0$ 'da Denklem



Şekil 3.6.1 Silikon 'da Raman aktif LO modunun çizgi pozisyonunun sıcaklığa bağlılığı. Noktalar deneysel veriler, kalın çizgi Denklem 3.6.10'nun $C=5,28$, $D=-2.96$ 'da ki çizimi, kesikli Klemens modeline göre Denklem (3.6.4)'ün çizimi[17]

(3.6.12b) şu hale indirgenir:

$$\omega_{an}(0) = \omega_0 + C + D \quad (3.6.13)$$

Buradaki ω_0 harmonik frekans iken C ve D sabitleri ise $T = 0$ daki anharmoniklik kaynaklı kaymalara karşılık gelir. Bu şartlar altındaki çizgi genişliği ise şu şekilde olur:

$$\Gamma(0) = A + B \quad (3.6.14)$$

Etkileşme çeşidine göre A veya B ikisi aynı anda olmamak şartı ile sıfır olabilir. Ancak literatürde çizgi genişlemesi formülü olan Denklem 3.6.15'de görüş ayrılığı vardır. Bazı bilim insanları çalışmalarında Denklem 3.6.12a'yi şu şekilde kullanırlar:

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + A \left[\frac{2}{e^{\left(\frac{\hbar\omega_0}{2k_B T}\right)} - 1} + 1 \right] + B \left[1 + \frac{3}{e^{\left(\frac{\hbar\omega_0}{3k_B T}\right)} - 1} + \frac{3}{\left(e^{\left(\frac{\hbar\omega_0}{3k_B T}\right)} - 1\right)^2} \right] \quad (3.6.15)$$

Sözü edilen çalışmalarda Γ_0 sabitine kristal kusurlarından dolayı oluşan çizgi genişlemesi denmektedir. Çizgi genişlemesi denklemini Denklem 3.6.12a olarak alan çalışmalar ile Denklem 3.6.15 olarak alan çalışmalar Çizelge 3.6.1'de verilmiştir. Bizce doğru kullanım Denklem 3.6.12a'da verilen gibidir. Çünkü Denklem 3.6.12a'daki

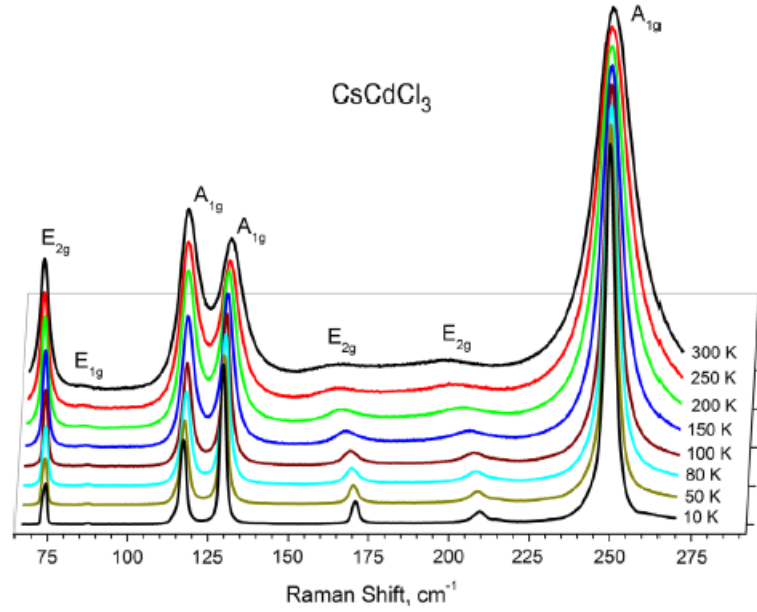
terimlerin hepsi anharmonik Hamiltonyen' den gelen katkıların çözümünden gelir ve kristal kusurlarından dolayı gelen katkı zaten A ve B katsayıları ölçülürken aynı anda ölçülür; A ve B katsayıları ile Γ_0 ayrı ayrı ölçülemeyeceğinden Γ_0 sabitini kullanmaya gerek yoktur. Tarihsel olarak bakıldığında ise Balkanski'nin makalesinden sonra Γ_0 sabiti hesaplamalara girmiş gözükmektedir. Balkanski' den önce böyle bir kullanım literatürde yapılmamıştır.

Çizelge 3.6.1 Çizgi genişliği denklemini farklı alan çalışmalar

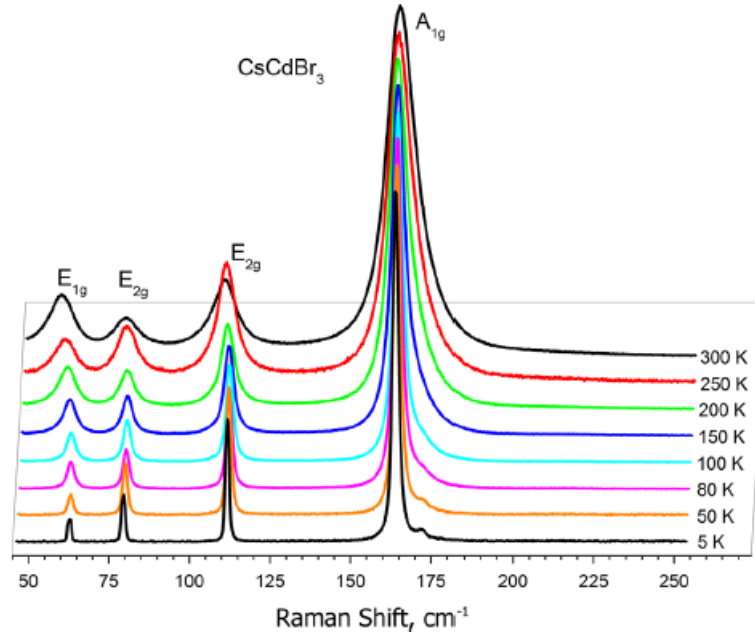
Denklem (3.6.12a) şeklinde alanlar:	Denklem (3.6.15) şeklinde alanlar:
Z. Dohcevic, Z.V Popovic ve Scepanovic, (2008), "Anharmonicity Effects in Nanocrystals Studied by Raman Scattering Spectroscopy", Acta Physica Polonica A, Vol. 116.	Suruchi Anand, Prabhar Verna, K.P. Jain ve S.C Abbi, (1996) "Temperature dependence of optical phonon lifetimes in ZnSe", Physica B.
Ming S. Liu, Les A. Bursill, S. Prawer ve K. W. Nugent, (1999), "Temperature dependence of Raman scattering in single crystal GaN films", Applied Physics Letters, Vol. 74, Number 21.	Shojan P. Pavunny, Ashok Kumar ve R.S. Katiyar, (2010), "Raman spectroscopy and field emission characterization of delafossite CuFeO ₂ ", Journal of Applied Physics, Vol. 107.
Ming S. Liu, Les A. Bursill ve S Prawer, (2000), "Temperature dependence of the first-order Raman phonon line of diamond", Physical Review B, Vol. 61, Number 5.	Xiongguang Fu, Huizhi An ve Weimin Du, (2005), "Temperature dependent Raman scattering studies in ZnSe nanoparticles", Elsevier.
J. Serrano, M.Cardona, T.M Ritter, B.A Weinstein, A.Rubio ve C.T. Lin, (2002), "Pressure and temperature dependence of the Raman phonons in isotopic γ -CuI", Physical Review B, Vol.66.	Gasanly, N. M., Aydınli, A., Özkan, H. ve Kocabaş, C., (2002), " Temperature-dependent Raman scattering spectra of ϵ - GaSe layered crystal", Pergamon Materials Research Bulletin, 37, 169-176
Prabhat Verma, S. C. Abbi ve K. P. Jain, (1995), "Raman-scattering probe of anharmonic effects in GaAs", Physical Review B, Vol. 51, Number 23.	
E. Anastassakis, H. C. Hwang ve C. H. Perry, (1971), "Temperature Dependence of the Long-Wavelength Optical Phonons in Diamond", Physical Review B, Vol.4.	

3.7 Deneysel Veriler: CsCdCl_3 , CsCdBr_3

CsCdCl_3 ve CsCdBr_3 kristalleri, iyon-iyon ve iyon-örgü etkileşmesi kaynaklı, up-conversiyon mekanizmalarını üzerinde barındıran, perovskite kristal yapısına sahip kristallerdir [36]. Dolayısı ile bu kristallerde anharmonik etkileşmeler kaynaklı Raman spektrumu gözlenebilir. Bu konu içerisinde CsCdCl_3 ve CsCdBr_3 kristallerin Raman saçılmaları verilir, yukarıda anlatılan modellerle uygunluğu gösterilecektir. Şekil 3.7.1 ve Şekil 3.7.2'de her iki kristalin sıcaklığa bağlı Raman spektrumu verilmiştir.

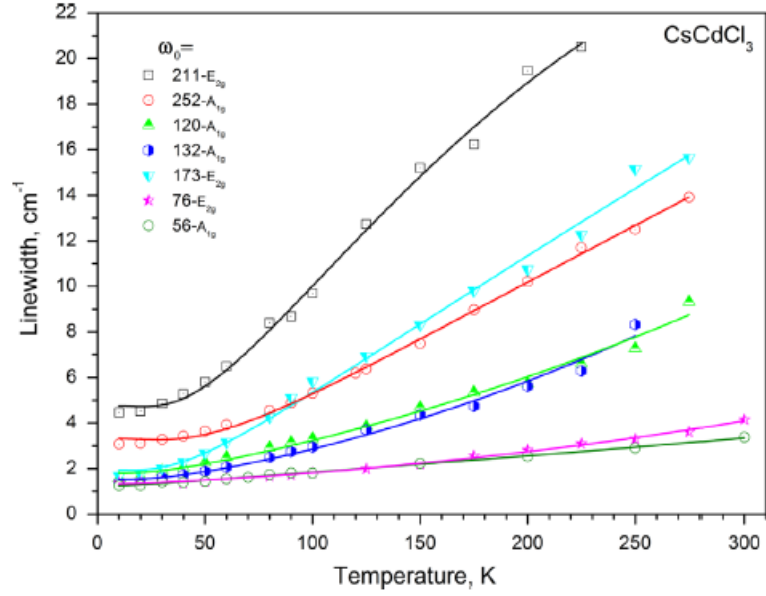


Şekil 3.7.1 CsCdCl_3 kristalinin sıcaklığa bağlı Raman emisyon spektrumu [36]

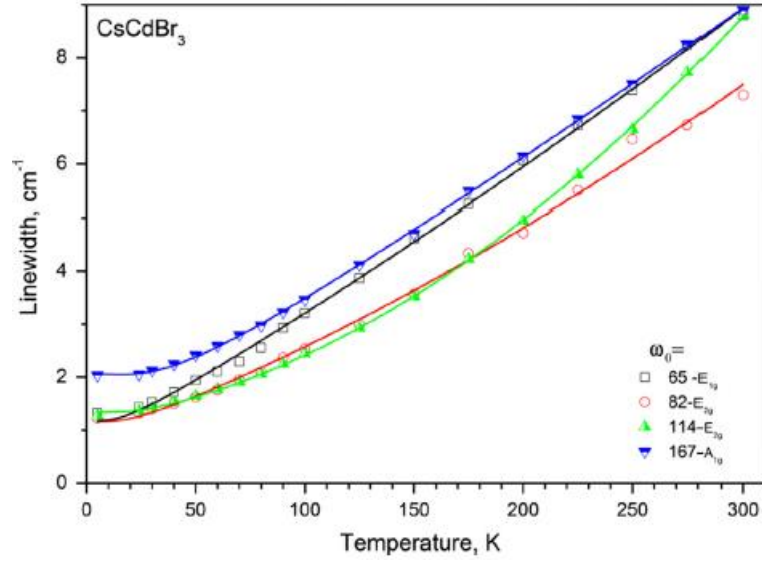


Şekil 3.7.2 CsCdBr_3 kristalinin sıcaklığa bağlı Raman emisyon spektrumu [36]

Yukarıda bahsedilen kristallerde Şekil 3.7.2 ve Şekil 3.7.1’de ki emisyonların çizgi genişlikleri aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 3.7.3 CsCdCl₃ kristalinin sıcaklığa bağlı çizgi genişlemesi [36]

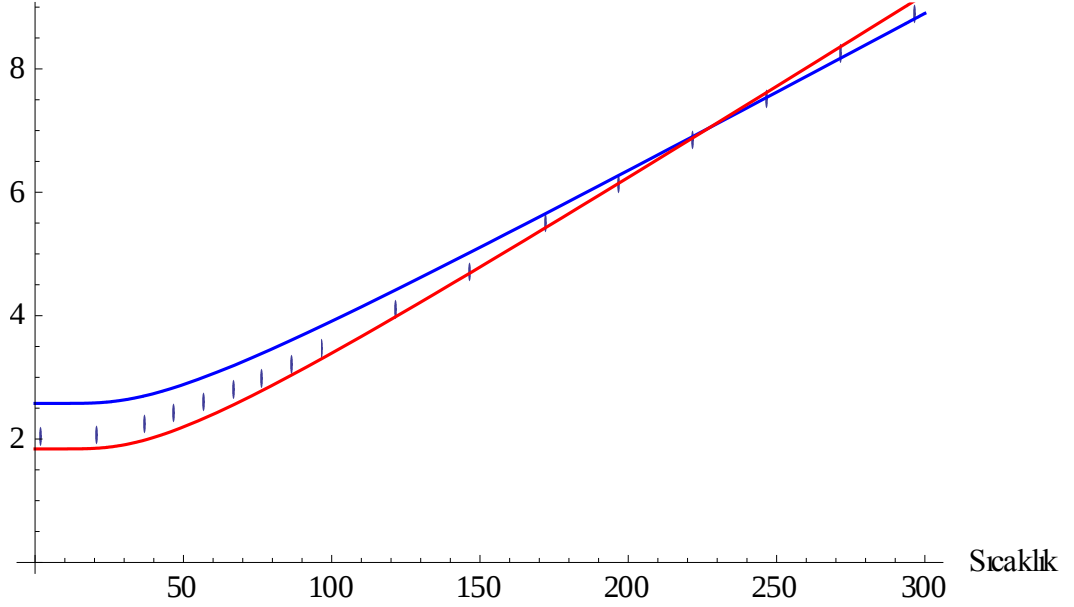


Şekil 3.7.4 CsCdBr₃ kristalinin sıcaklığa bağlı çizgi genişlemesi [36]

CsCdCl₃ ve CsCdBr₃ kristalinde en çok genişleyen bant Şekil 3.7.4 ve Şekil 3.7.5’de görüldüğü üzere E_{2g} bandıdır. Ancak bu çalışmada daha rahat ayırt edilebildiği için A_{1g} bandının hesabı verilmiştir. Öteki bantlarla ilgili hesaplardan da benzer sonuçlar çıkmaktadır. Genişlemenin teorik sebebi, örgünün termal genişlemesi ve yukarıda

genişçe anlatıldığı üzere fonon-fonon etkileşmesidir. CsCdCl_3 ve CsCdBr_3 kristallerinin termal genişleme katsayıları düşük olduğundan spektruma %2 den daha az bir katkısı vardır [37]. Dolayısı ile genişlemenin kaynağı fonon-fonon etkileşmesi olarak düşünülmektedir.

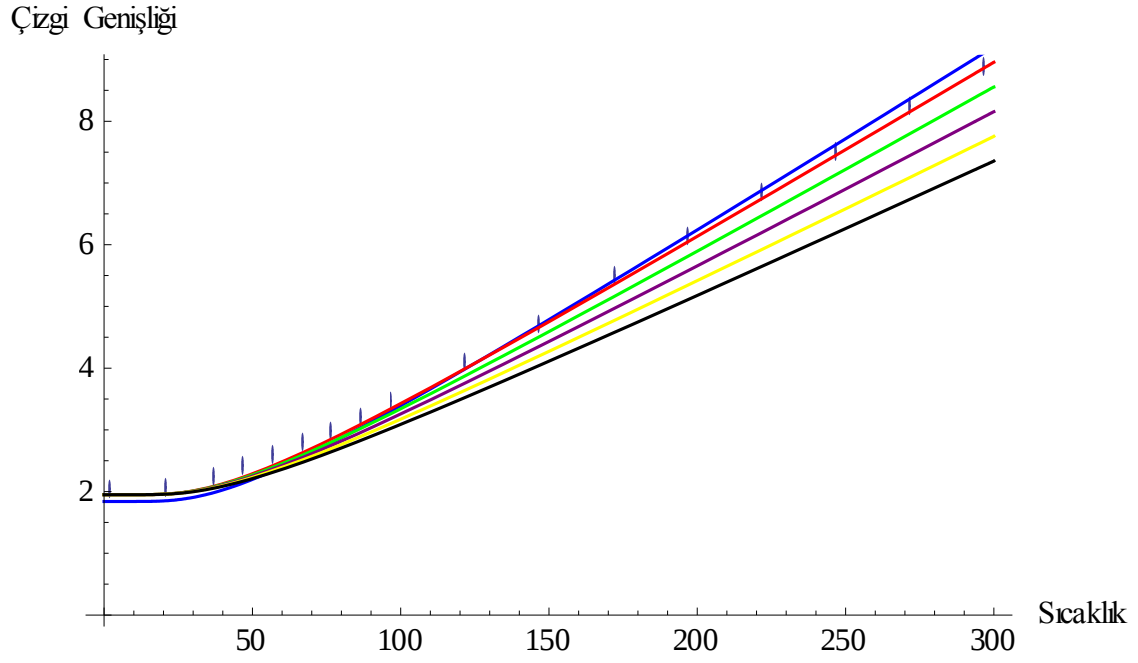
Çizgi Genişliği



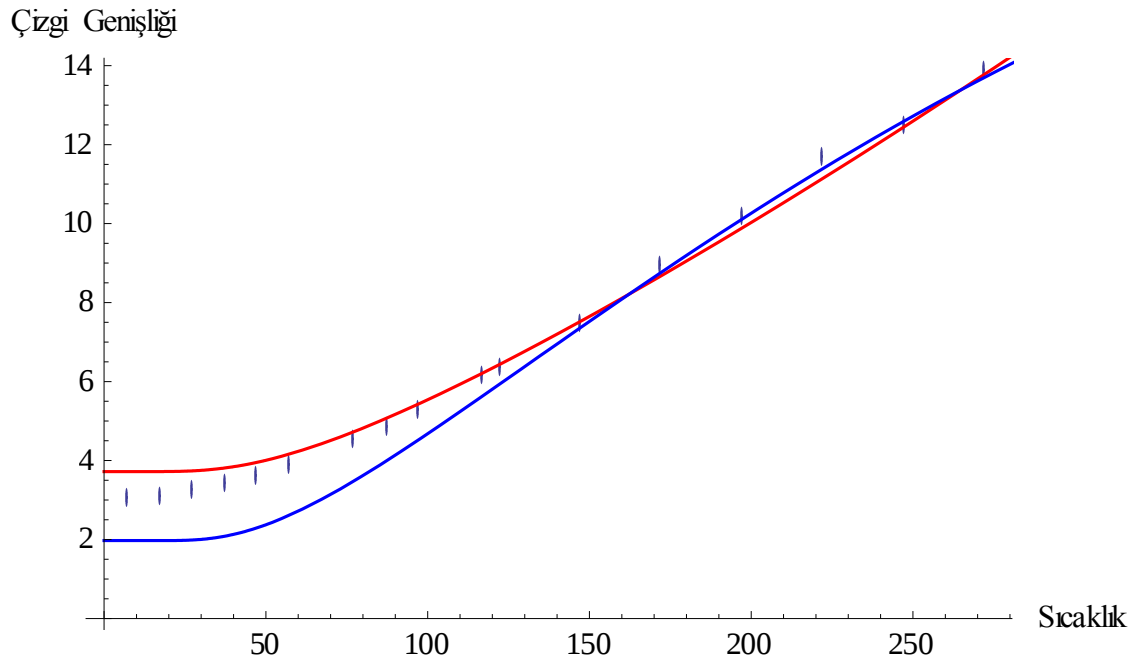
Şekil 3.7.5 CsCdBr_3 kristalinde A_{1g} bandında yüksek sıcaklıklı verilerden yararlanılarak formüllere göre çizilen çizgi genişlikleri. Kırmızı olan Denklem 3.6.12a, Mavi olan Denklem 3.6.15, Noktalar ise deneysel değerler [36]

Şekil 3.7.5' de Denklem 3.6.12a ve Denklem 3.6.15 için yüksek sıcaklıktaki veriler dikkate alınarak eğriler çizilmiştir. Her iki formülde yüksek sıcaklıkta uyumlu iken, düşük sıcaklığa inildiğinde Denklem 3.6.15, deneysel verilerle uyumsuzluk oluşturmaktadır.

Şekil 3.7.6' de 3.6.12a ve Denklem 3.6.15 için düşük sıcaklıktaki veriler dikkate alınarak eğriler çizilmiştir. Grafikte görüldüğü üzere Γ_0 sabiti arttıkça, eğri deneysel değerlerden sapmaktadır. Deneysel verilerle en iyi uyum sağlayan eğrinin Denklem 3.6.12a' ya göre çizilen eğri olduğu görülmektedir. Üstten ikinci eğri düşük sıcaklığa göre Denklem 3.6.15'in fit edildiği eğridir. Bu eğrinin deneysel verilerle uyumlu olduğu görülmektedir.



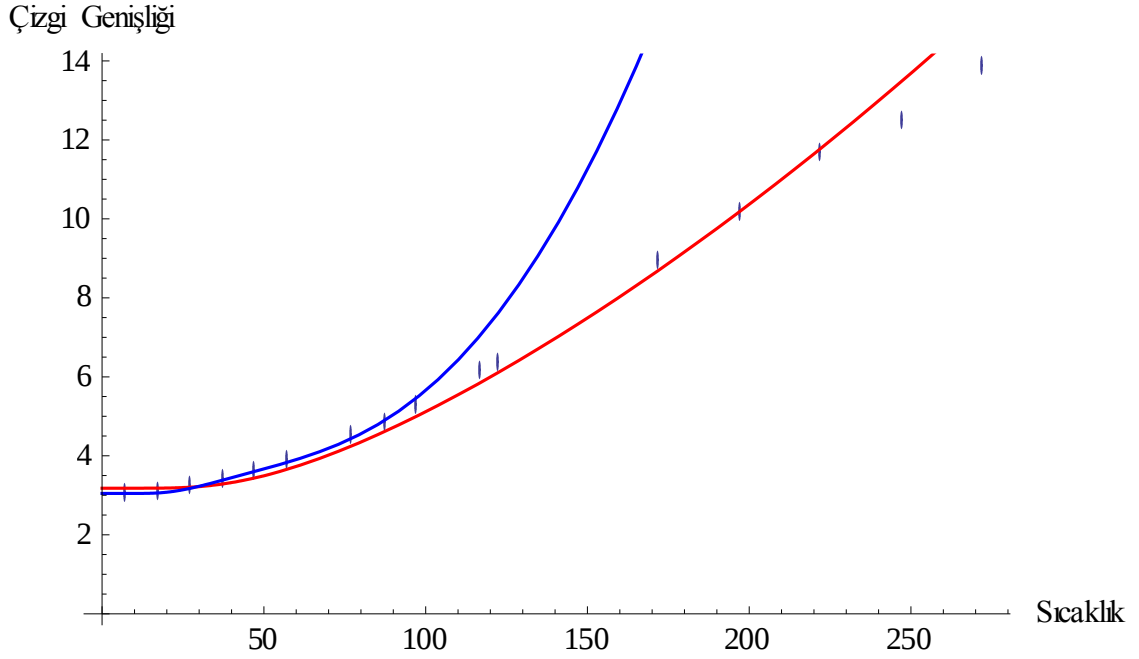
Şekil 3.7.6 CsCdBr₃ kristalinde A_{1g} bandında düşük sıcaklıklı verilerden yararlanılarak formüllere göre çizilen çizgi genişlikleri. Yukarıdan aşağıya sırası ile Γ_0 : 0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, Noktalar ise deneysel değerler [36]



Şekil 3.7.7 CsCdCl₃ kristalinde A_{1g} bandında yüksek sıcaklıklı verilerden yararlanılarak formüllere göre çizilen çizgi genişlikleri. Kırmızı olan Denklem 3.6.12a, Mavi olan Denklem 3.6.15, Noktalar ise deneysel değerler [36]

Şekil 3.7.7’de CsCdCl_3 kristalinde A_{1g} bandı için Denklem 3.6.12a ve Denklem 3.6.15 kullanılarak çizgi genişlikleri gösterilmektedir. Kırmızı olan eğri yani Denklem 3.6.12a hem düşük sıcaklıktaki (50K ile 100K arasında), hem de yüksek sıcaklıktaki değerlerle uyumlu iken, mavi olan eğri yani Denklem 3.6.15 düşük sıcaklıkta uyumsuzdur. Ancak Denklem 3.6.12a’nın çizimi için yukarıdaki konularda anlatıldığı üzere 0K ve civarındaki veriler yani, düşük sıcaklıklı veriler gerektiğinden, düşük sıcaklıklı veriler kullanılarak kırmızı eğri daha da iyileştirilebilir. Şekil 3.7.6’da da gösterildiği gibi düşük sıcaklıkta fit edilen Denklem 3.6.12a’ya göre çizilen eğri yüksek sıcaklıklarla iyi uyum içerisindedir.

Şekil 3.7.8’de de aynı kristalde düşük sıcaklıklı verilerle göre fit edilen çizgi genişlikleridir. Eğrilere bakıldığında, Denklem 3.6.15 ile çizilen eğrinin yüksek sıcaklıklarda hata verdiği görülmektedir.



Şekil 3.7.8 CsCdCl_3 kristalinde A_{1g} bandında düşük sıcaklıklı verilerden yararlanılarak formüllere göre çizilen çizgi genişlikleri. Kırmızı olan Denklem 3.6.12a, Mavi olan Denklem 3.6.15, Noktalar ise deneysel değerler [36]

Yapılan bütün bu fit işlemleri Matematica kullanılarak yapılmıştır ve veriler arasından en uygun kat sayıları sağlayan verilerden yararlanılarak oluşturulan katsayılar denklemlerde kullanılmıştır. Yüksek sıcaklıklı veriler hesaplanırken, 150K ve üzeri sıcaklıklı çizgi genişliği verileri, düşük sıcaklıklı veriler hesaplanırken ise 150K ve aşağısındaki sıcaklıklı çizgi genişliği verileri hesaba katılmıştır. Sonuç olarak Denklem

3.6.12a ile yapılan fit işleminin, Denklem 3.6.15'e göre yapılan fit işlemine göre, deney verileri ile daha uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. Bunun sebebi olarak üç fonon etkileşmesinde Denklem 3.6.15'de üç tane fit terimi, Denklem 3.6.12a'de ise 2 tane fit terimi olması, iki fonon etkileşmesinde ise Denklem 3.6.15'de 2 tane fit terimi, Denklem 3.6.12a'de ise 1 tane fit terimi olması gösterilebilir. Bir başka deyişle iki fonon etkileşmesi baskın kristallerde Denklem 3.6.12a teki A çarpanı fit teriminden ziyade OK deki çizgi genişliği olduğundan, özellikle iki fonon etkileşmelerinin baskın olduğu kristallerde Denklem 3.6.12a, Denklem 3.6.15'e göre deneysel verilerle karşılaştırıldığında daha çok uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Öteki tarafından üç fonon etkileşmesinde, eğer üç fonon etkileşmesi ile iki fonon etkileşmesinin oranı biliniyorsa Denklem 3.6.12a deneysel verilerle karşılaştırıldığında, Denklem 3.6.15'e göre daha hatasız sonuçlar verir.

BÖLÜM 4

SONUÇ VE ÖNERİLER

Aynı tip etkileşmeler için çizgi genişlemelerinin ve frekans kaymalarının sıcaklığa göre değişimi şu ana kadar anlatılan bütün modellerde aynıdır. Modeller arasındaki tek fark potansiyellerin ve Hamiltonyen'in farklı hesaplanmasından dolayı değişen değerlerdir. Dolayısı ile anharmoniklik sonucu oluşan çizgi genişlemeleri hesaplanırken Klemens'in veya Balkanski'nin ortaya koyduğu formüller kullanılabilir (Kristaldeki etkileşme durumuna göre). Eğer çizgi genişlemesi denklemine yeniden bakılırsa Balkanski'nin çıkarttığı formül konu içerisinde anlatıldığı üzere şu şekildedir:

$$\Gamma(T) = A \left[\frac{2}{e^{\left(\frac{\hbar\omega_0}{2k_B T}\right)} - 1} + 1 \right] + B \left[1 + \frac{3}{e^{\left(\frac{\hbar\omega_0}{3k_B T}\right)} - 1} + \frac{3}{\left(e^{\left(\frac{\hbar\omega_0}{3k_B T}\right)} - 1\right)^2} \right]$$
$$\Gamma(0) = A + B$$

Burada A ve B katsayıları $T = 0$ da ki ölçülen çizgi genişlemedir.

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + A \left[\frac{2}{e^{\left(\frac{\hbar\omega_0}{2k_B T}\right)} - 1} + 1 \right] + B \left[1 + \frac{3}{e^{\left(\frac{\hbar\omega_0}{3k_B T}\right)} - 1} + \frac{3}{\left(e^{\left(\frac{\hbar\omega_0}{3k_B T}\right)} - 1\right)^2} \right]$$
$$\Gamma(0) = \Gamma_0 + A + B$$

Γ_0 terimi, A ve B katsayılarından ayrı bir ölçülebilir olmadığından yada bir başka deyişle Γ_0 sabitinin katkısı zaten A ve B katsayılarının içerisinde var olduğundan deneysel verilerle yapılan fit işleminde deneysel verilerden sapmaya sebep olur. Bu olgu, CsCdCl_3 ve CsCdBr_3 kristallerinde yapılan fitleme işlemlerinde görülmektedir. Bu nedenle

genişleme hesaplanırken, Γ_0 sabiti olmadan hesaplama yapılmalı ve Γ_0 terimi denkleme eklenmemelidir. Çizelge 3.6.1’de gösterildiği gibi literatürde bu iki denklemden kullanılmaktadır. Denklem 3.6.15’i kullanan kaynaklarda Balkanski’nin çalışması referans olarak gösterilmesine rağmen, Balkanski’nin çalışmasında çizgi genişliği ile ilgili böyle bir sonuç bulunmamaktadır. Yukarıdaki konuda anlatıldığı üzere Balkanski aşağıdaki denklemi önermiştir:

$$\omega_{an}(T) = \omega_0 + C \left[\frac{2}{e^{\left(\frac{\hbar\omega_0}{2k_B T}\right)} - 1} + 1 \right] + D \left[1 + \frac{3}{e^{\left(\frac{\hbar\omega_0}{3k_B T}\right)} - 1} + \frac{3}{\left(e^{\left(\frac{\hbar\omega_0}{3k_B T}\right)} - 1\right)^2} \right]$$

Burada ω_0 harmonik frekans olduğundan (bkz: Cowley modeli yada Maradudi’nin hesapları) frekans kaymasında ω_0 sabiti kullanılabilirken, çizgi genişlemesindeki eklenen Γ_0 terimi gereksizdir. Sonuç olarak çizgi genişlemesi hesaplanırken Denklem 3.6.12a’ nın kullanılmasının daha doğru olacağı görülmektedir.

KAYNAKLAR

-
- [1] Weinstock, R., (1944), Phys. Rev. 64, 1.
 - [2] Seitz, F., "in Imperfections in clearly Perfect Crystals", John Wiley's Sons, New York, 15.
 - [3] Placzek, G. ve van Hove, L., (1954), Phys. Rev. 93, 1207.
 - [4] van Hove, L., (1959), "Technical Report No. 11, Solid State and Molecular Theory Group", Massachusetts Institute of Technology
 - [5] Kokkedee, J., (1962), Physica 28, 374.
 - [6] Baym, (1961), Phys. Rev. 121, 741.
 - [7] Kashcheev, V. N., ve Krivoglaz, M. A., (1961), Soviet Phys. Solid State 3, 1107.
 - [8] Larsson, K. E., Dahlborg, U., ve Holmryd, S., (1960), Arkiv Fysik, 17, 369.
 - [9] Brockhouse, N., Arase, T., Caglioti, G., Sakamoto, M., Sinclair, R. N., ve Woods, A. D. B., (1961), "Inelastic Scattering of neutrons in Solids and Liquids" International Atomic Energy Agency, Vienna, 531.
 - [10] Maradudin, A. A., ve Fein, A. E., (1962), "Scattering of Neutrons by an Anharmonic Crystal", Physical Review.
 - [11] Cowley, R. A., (1964), "The theory of Raman scattering from crystals", IOP Science.
 - [12] Klemens, P. G., (1966), "Anharmonic Decay of Optical Phonons", Physical Review.
 - [13] Hart, T. R., Aggarwal, R. L., ve Lan, B., (1970), "Temperature Dependence of Raman Scattering in Silicon", Physical Review B, 1.
 - [14] Krishnan, R. S., (1946), Proc. Indian Acad. Sci. 24, 45.
 - [15] Anastassakis, Hwang ve Perry, (1971), Phys. Rev. B, 4, 2493.
 - [16] Borer, Mitra ve Namjoshi, (1971), Solid State Commun., 9, 1377.
 - [17] Temple, P. A. ve Hathaway, C. E., (1973), Phys. Rev. B 7, 3685.
 - [18] Ray, R. K., Aggarwal, R. L. ve Lax, B., "in Light Scattering in Solids", 288; Derleyen: Balkanski, M., (1971).

- [19] Menendez, J. ve Cardona, M., (1984), "Temperature dependence of the first-order Raman scattering by phonons in Si, Ge ve a-Sn: Anharmonic effects", Physical Review B.
- [20] Balkanski, M., Wallis, R. F. ve Haro, E., (1983), "Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon", Physical Review B.
- [21] Anand, Verna, Jain ve Abbi, (1996) "Temperature dependence of optical phonon lifetimes in ZnSe", Physica B.
- [22] Liu, M. S., Bursill, L. A., Prawer, S. ve Nugent, K. W., (1999), "Temperature dependence of Raman scattering in single crystal GaN films", Applied Physics Letters, 74, 21.
- [23] Xiongguang, F., Huizhi, A., ve Weimin, D., (2005), "Temperature dependent Raman scattering studies in ZnSe nanoparticles", Elsevier.
- [24] Dohcevic, Z., Popovic, Z. V. ve Scepanovic, (2008), "Anharmonicity Effects in Nanocrystals Studied by Raman Scattering Spectroscopy", Acta Physica Polonica A, 116.
- [25] Dove, M. T., "Introduction to lattice dynamics", Cambridge University Press, 18.
- [26] Solyom, J., "Fundamentals of the Physics of Solids", Springer, 1, 338.
- [27] Solyom, J., "Fundamentals of the Physics of Solids", Springer, 1, 356-359.
- [28] Dove, M. T., "Introduction to lattice dynamics", Cambridge University Press, 38.
- [29] Griffiths, D. J., "Introduction to Quantum Mechanics", Prentice Hall, 31.
- [30] Griffiths, D. J., "Introduction to Electrodynamics", Prentice Hall, 422.
- [31] Born, M. ve Huang, K., "Dynamical Theory of Crystal Lattices", Oxford Classic Texts, 356.
- [32] van Hove, L., (1954), "Crystal Dynamics and Inelastic Scattering of Neutrons", Physical Review.
- [33] Maradudin, A. A. ve Flinn, P. A., (1963), "Anharmonic Contributions to the Debye-Waller Factor", Physical Review.
- [34] Cowley, R. A., (1965), "Raman scattering from crystals of the diamond structure", Le Journal De Physique.
- [35] Klemens, P. G., (1958), "Solid State Physics", Academic Press Inc.
- [36] Demirbilek, R., Feile, R. ve Bozdoğan, A., Ç., " Temperature dependent Raman spectra of CsCdBr₃ and CsCdCl₃ crystals", Journal of Luminescence, Elsevier.
- [37] Ghebouli, B., Ghebouli, M., A., Fatmi, M., ve Bouhemadou, A., (2010), SolidStateCommun. 150,1896.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Haşim Zahid Güven
Doğum Tarihi ve Yeri : 13.07.1991, İstanbul
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : hasimzahid@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Fizik	Yıldız Teknik Üniversitesi	2013
Lise		Semiha Şakir Anadolu Lisesi	2009

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2015	Hava Harp Akademisi	Öğretim Elemanı

YAYINLARI

Bildiri

1. Güven, H. ve Demirbilek R., (2015), "Temperature-dependent Raman Line-Broadening due to Anharmonicity in Nano-Materials", NanoTR11.