

Klassinen harmoninen kide

Annetaan nyt kiteen ionien värähdellä tasapainoasemiensa lähistöllä olettaen, että

1. Keskimääräisessä tasapainoasemassa kide muodostaa Bravais'n hilan. Voimme siis liittää jokaiseen hilapisteeseen $\mathbf{R}$ kiteen atomin, mutta nyt $\mathbf{R}$ esittää ainoastaan ionin keskimääräistä paikkaa.
2. Ionien tyypilliset poikkeamat tasapainoasemistaan ovat pieniä verrattuna atomien välisiin matkoihin.

Oletuksen 1 mukaan kiteen atomit voidaan yksilöidä Bravais'n hilan pisteiden $\mathbf{R}$ perusteella; esim. $\mathbf{r}(\mathbf{R})$ tarkoittaa hilapisteeseen $\mathbf{R}$ liittyvän ionin kulloistakin sijaintia. Jos $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ on ionin $\mathbf{R}$ poikkeama tasapainoasemasta, niin

$$\mathbf{r}(\mathbf{R}) = \mathbf{R} + \mathbf{u}(\mathbf{R}).$$

Olkoon $\phi(\mathbf{r})$ kahden toisistaan etäisyydellä $\mathbf{r}$ olevan ionin potentiaalienergia. Koko kiteen potentiaalienergia on silloin

$$\begin{aligned} U &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \phi(\mathbf{r}(\mathbf{R}) - \mathbf{r}(\mathbf{R}')) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}' + \mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')). \end{aligned}$$

Kun käytetään ionin $\mathbf{R}$ liikemäärästä merkintää $\mathbf{P}(\mathbf{R})$, on ionien kokonais-Hamilton

$$H = \sum_{\mathbf{R}} \frac{\mathbf{P}^2(\mathbf{R})}{2m} + U.$$

Harmoninen aproksimaatio

Koska kokonaispotentiaalin U laskeminen konkreettisista parivuorovaikutuksista lähtien on toivoton tehtävä, aproksimoidaan sitä käyttäen hyväksi oletusta 2 ($\mathbf{u}(\mathbf{R})$ on pieni). Potentiaalin U Taylorin sarjan ensimmäiset termit ovat

$$\begin{aligned} U &= \frac{N}{2} \sum_{\mathbf{R}} \phi(\mathbf{R}) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} (\mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')) \cdot \nabla \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \\ &+ \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} [(\mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')) \cdot \nabla]^2 \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \\ &+ \mathcal{O}(u^3). \end{aligned}$$

Tasapainotilassa ioniin $\mathbf{R}$ vaikuttaa muiden ionien aiheuttama kokonaisvoima

$$\mathbf{F} = - \sum_{\mathbf{R}'} \nabla \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}').$$

Koska kyseessä on tasapaino, täytyy tämän voiman olla täsmälleen nolla. Lineaarinen termi potentiaalin U sarjakehitelmässä siis häviää.

Toiseen kertalukuun saakka jäljelle jää

$$U = U^{\text{eq}} + U^{\text{harm}},$$

missä U^{eq} on tasapainoaseman potentiaalienergia ja

$$\begin{aligned} U^{\text{harm}} &= \frac{1}{4} \sum_{\substack{\mathbf{R}\mathbf{R}' \\ \mu, \nu = x, y, z}} [u_{\mu}(\mathbf{R}) - u_{\mu}(\mathbf{R}')] \phi_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \\ &\quad \times [u_{\nu}(\mathbf{R}) - u_{\nu}(\mathbf{R}')] \\ \phi_{\mu\nu}(\mathbf{r}) &= \frac{\partial^2 \phi(\mathbf{r})}{\partial r_{\mu} \partial r_{\nu}}. \end{aligned}$$

Mikäli emme ole kiinnostuneita kiteen tasapainotilaan liittyvistä suureista (kokonaisenergia, kokonaistilavuus, kokonaiskompressibiliteetti, ...), voidaan vakio U^{eq} jättää pois. Tapana on kirjoittaa harmoninen potentiaali yleisempään muotoon

$$U^{\text{harm}} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{R}\mathbf{R}' \\ \mu\nu}} u_{\mu}(\mathbf{R}) D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') u_{\nu}(\mathbf{R}').$$

Aikaisempi lauseke saadaan, kun asetetaan

$$D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \sum_{\mathbf{R}''} \phi_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}'') - \phi_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}').$$

Klassisen kiteen ominaislämpö

Kiteen N ionin muodostaman $3N$ -ulotteisen klassisen faasiavaruuden tilavuuselementti on

$$d\Gamma = \prod_{\mathbf{R}} d\mathbf{u}(\mathbf{R}) d\mathbf{P}(\mathbf{R}) = \prod_{\mathbf{R}, \mu} du_{\mu}(\mathbf{R}) dP_{\mu}(\mathbf{R})$$

ja kanoninen tilasumma

$$Z = \int d\Gamma e^{-\beta H}.$$

Energiatiheys u on silloin

$$u = \frac{1}{V} \frac{1}{Z} \int d\Gamma e^{-\beta H} H = -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z.$$

Kun tehdään muuttujan vaihdokset

$$\begin{aligned} \mathbf{u}(\mathbf{R}) &= \beta^{-1/2} \bar{\mathbf{u}}(\mathbf{R}) \\ \mathbf{P}(\mathbf{R}) &= \beta^{-1/2} \bar{\mathbf{P}}(\mathbf{R}) \end{aligned}$$

voidaan tilasumma kirjoittaa muotoon

$$\begin{aligned} Z &= \int d\Gamma \exp \left[-\beta \left(\sum \frac{\mathbf{P}(\mathbf{R})^2}{2M} + U^{\text{eq}} + U^{\text{harm}} \right) \right] \\ &= e^{-\beta U^{\text{eq}}} \beta^{-3N} \int \prod_{\mathbf{R}} d\bar{\mathbf{u}}(\mathbf{R}) d\bar{\mathbf{P}}(\mathbf{R}) \times \\ &\quad \exp \left[-\sum \frac{\bar{\mathbf{P}}(\mathbf{R})^2}{2M} \right] \times \\ &\quad \exp \left[-\frac{1}{2} \sum \bar{u}_{\mu}(\mathbf{R}) D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \bar{u}_{\nu}(\mathbf{R}') \right]. \end{aligned}$$

Koska kaikki lämpötilariippuvuus on integraalin ulkopuolella, voidaan energiatiheys laskea helposti

$$\begin{aligned} u &= -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(e^{-\beta U^{\text{eq}}} \beta^{-3N} \times \text{vakio}) \\ &= \frac{U^{\text{eq}}}{V} + \frac{3N}{V} k_B T \\ &= u^{\text{eq}} + 3nk_B T. \end{aligned}$$

Ominaislämpö on

$$c_v = \frac{\partial u}{\partial T} = 3nk_B.$$

Tämä kidevärähtelyistä aiheutuva ominaislämmön lauseke tunnetaan *Dulong-Petit'n lakina*. Kokeellisesti

- matalissa lämpötiloissa kiinteän aineen ominaiskämpö on pienempi kuin Dulong-Petit'n lain antama ominaislämpö. Lähestyttäessä lämpötilaa $T = 0$ ominaislämpö lähestyy nollaa.
- suuremmillakaan lämpötiloilla mitatut ominaislämmöt eivät lähesty tarkasti Dulong-Petit'n rajaa.

Harmonisen kiteen normaalimoodit

Yksiulotteinen yksiatominen Bravais'n hila

Jos yksiulotteisen Bravais'n hilan pisteiden välimatka on a , niin hilapisteet ovat na , n kokonaisluku. Kuhunkin hilapisteeseen na liittyy yksi atomi.

Oletetaan, että tässä yksiulotteisessa ketjussa vain lähimmät naapurit vuorovaikuttavat keskenään. Jos merkitään

$$K = \phi''(x),$$

niin kiteen harmoninen potentiaali on silloin

$$U^{\text{harm}} = \frac{1}{2} K \sum_n [u(na) - u((n+1)a)]^2.$$

Klassiset liikeyhtälöt ovat

$$\begin{aligned} M\ddot{u}(na) &= -\frac{\partial U^{\text{harm}}}{\partial u(na)} \\ &= -K[2u(na) - u((n-1)a) - u((n+1)a)]. \end{aligned}$$

Oletetaan, että hilan N pistettä muodostavat renkaan, ts. siirtymät toteuttavat reunaehdot

$$u((N+1)a) = u(a); \quad u(0) = u(Na).$$

Etsitään muotoa

$$u(na, t) \propto e^{i(kna - \omega t)}$$

olevia ratkaisuja. Jotta reunaehdot olisivat voimassa, täytyy olla

$$e^{ikNa} = 1.$$

Tästä nähdään, että sallitut suureen k arvot ovat

$$k = \frac{2\pi}{a} \frac{n}{N}, \quad n \text{ kokonaisluku.}$$

Sijoittamalla eksponenttiyrite liikeyhtälöihin nähdään, että kulmanopeuden ω on toteutettava relaatio

$$\omega(k) = \sqrt{\frac{2K(1 - \cos ka)}{M}} = 2\sqrt{\frac{K}{M}} \left| \sin \frac{1}{2} ka \right|.$$

Ratkaisut esittävät renkaassa vaihenopeydella $c = \omega/k$ ja ryhmänopeudella $v = \partial\omega/\partial k$ etenevää aaltoa. Jos aallonpituus on suuri eli aaltovektori k pieni, niin dispersiorelaatio

$$\omega = \left(a\sqrt{\frac{K}{M}} \right) k$$

on lineaarinen. Tällöin vaihe- ja ryhmänopeus ovat yhtä suuria.

Jos sallitaan muidenkin kuin lähimpien naapurien vuorovaikuttaa keskenään, tulee kulmanopeuden ω riippuvuus aaltovektorista k monimutkaisemmaksi, mutta kvalitatiivisesti edellä esitetty tarkastelu pitää edelleen paikkansa.

Yksiulotteinen kannallinen hila

Oletetaan että alkeiskopissa on kaksi atomia. Olkoot ionien tasapainoasemat na ja $na + d$, missä $d \leq a/2$.

Merkitään ionien poikkeamia näistä tasapainoasemista vastaavasti symboleilla $u_1(na)$ ja $u_2(na)$.

Yksinkertaisuuden vuoksi oletetaan, että atomien massat ovat samat. Lähinaapurien aiheuttama harmoninen vuorovaikutus on

$$\begin{aligned} U^{\text{harm}} &= \frac{K}{2} \sum_n [u_1(na) - u_2(na)]^2 \\ &\quad + \frac{G}{2} \sum_n [u_2(na) - u_1((n+1)a)]^2, \end{aligned}$$

missä K kuvaa ionien na ja $na + d$ sekä G ionien $na + d$ ja $(n+1)a$ välistä vuorovaikutusta.

Klassiset liikeyhtälöt ovat

$$\begin{aligned} M\ddot{u}_1(na) &= -\frac{\partial U^{\text{harm}}}{\partial u_1(na)} \\ &= -K[u_1(na) - u_2(na)] \\ &\quad -G[u_1(na) - u_2((n-1)a)] \\ M\ddot{u}_2(na) &= -\frac{\partial U^{\text{harm}}}{\partial u_2(na)} \\ &= -K[u_2(na) - u_1(na)] \\ &\quad -G[u_2(na) - u_1((n+1)a)]. \end{aligned}$$

Etsitään jälleen muotoa

$$\begin{aligned} u_1(na) &= \epsilon_1 e^{i(kna - \omega t)} \\ u_2(na) &= \epsilon_2 e^{i(kna - \omega t)} \end{aligned}$$

olevia ratkaisuja. Sijoittamalla nämä liikeyhtälöihin saadaan lineaarinen homogeeninen yhtälöryhmä

$$\begin{aligned} [M\omega^2 - (K + G)]\epsilon_1 + (K + Ge^{-ika})\epsilon_2 &= 0 \\ (K + Ge^{ika})\epsilon_1 + [M\omega^2 - (K + G)]\epsilon_2 &= 0. \end{aligned}$$

Ryhmällä on ei-triviaali ratkaisu vain, jos sen kerroindeterminantti on nolla. Tästä ehdosta saadaan kulmanopeudeksi

$$\omega^2 = \frac{K+G}{M} \pm \frac{1}{M} \sqrt{K^2 + G^2 + 2KG \cos ka}.$$

Tällöin amplitudien suhde on

$$\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} = \mp \frac{K + Ge^{ika}}{|K + Ge^{ika}|}.$$

Jokaista sallittua aaltovektorin k arvoa (N kpl) kohti saadaan siis *kaksi* ratkaisua. Kaiken kaikkiaan normaalimoodeja on nyt $2N$ kappaletta. Tarkastellaan erilaisia rajatapauksia.

Tapaus 1. $k \ll \pi/a$

Moodien kulmanopeudet ovat nyt

$$\begin{aligned} \omega &= \sqrt{\frac{2(K+G)}{M}} - \mathcal{O}((ka)^2) \\ \omega &= \sqrt{\frac{KG}{2M(K+G)}}(ka). \end{aligned}$$

Koska jälkimmäinen dispersiorelaatio on lineaarinen, sanotaan vastaavaa moodia *akustiseksi*. Edellisessä moodissa $\omega = \sqrt{2(K+G)/M}$, kun $k = 0$. Koska tämä moodi voi pitkän aallonpituuden rajalla kytkeytyä sähkömagneettiseen säteilyyn, sanotaan sitä *optiseksi haaraksi*.

Pitkän aallonpituuden rajalla, kun $k \approx 0$, amplitudit toteuttavat relaation

$$\epsilon_1 = \mp \epsilon_2$$

ylemmän merkin vastatessa optista moodia ja alemman akustista moodia.

Tapaus 2. $k = \pi/a$

Brillouinin vyöhykkeen rajalla moodit ovat

$$\begin{aligned} \omega &= \sqrt{\frac{2K}{M}}, \text{ optinen haara} \\ \omega &= \sqrt{\frac{2G}{M}}, \text{ akustinen haara.} \end{aligned}$$

Amplitudeille on vastaavasti voimassa

$$\epsilon_1 = \mp \epsilon_2.$$

Tapaus 3. $K \gg G$

Dispersiorelaatiot ovat nyt

$$\begin{aligned} \omega &= \sqrt{\frac{2K}{M}} \left[1 + \mathcal{O}\left(\frac{G}{K}\right) \right] \\ \omega &= \sqrt{\frac{2G}{M}} \sin \frac{1}{2}ka \left[1 + \mathcal{O}\left(\frac{G}{K}\right) \right], \end{aligned}$$

ja amplitudit toteuttavat relaatiot

$$\epsilon_1 \approx \mp \epsilon_2.$$

Optisen haaran frekvenssi on nyt riippumaton aaltovektorista. Suuruudeltaan se vastaa jousivakiolla K toisiinsa kytketyn kahden samamassaisen atomin muodostaman molekyylin vibraatiofrekvenssiä. Akustinen haara puolestaan on sama kuin lineaarisen ketjun tapauksessakin.

Tapaus 4. $K = G$

Nyt kyseessä on yksiatominen Bravais'n hila, jonka alkeiskopin pituus on $a/2$.

Kolmiulotteinen yksiatominen Bravais'n hila
Matriisimerkintää käyttäen voidaan harmoninen potentiaali kirjoittaa kompaktimpaan muotoon

$$U^{\text{harm}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \mathbf{u}(\mathbf{R}) \mathbf{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{u}(\mathbf{R}').$$

Riippumatta ionien välisistä voimista matriisi $\mathbf{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ noudattaa tiettyjä symmetrioita:

1. $D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = D_{\nu\mu}(\mathbf{R}' - \mathbf{R})$

Tämä ominaisuus nähdään vaihtamalla

derivointijärjestystä matriisin $\mathbf{D}$ alkioiden määritelmässä

$$D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial u_\mu(\mathbf{R}) \partial u_\nu(\mathbf{R}')} \right|_{\mathbf{u}=\mathbf{o}}.$$

2. $\mathbf{D}(\mathbf{R}) = \mathbf{D}(-\mathbf{R})$

Tarkastellaan hilaa, jossa ionien poikkeamat tasapainoasemasta ovat $\mathbf{u}(\mathbf{R})$. Vastaavassa invertoidussa hilassa poikkeamat ovat $-\mathbf{u}(-\mathbf{R})$. Koska jokainen Bravais'n hila on inversiosymmetrinen, täytyy molempien hilojen energioiden olla samoja olivatpa poikkeamat $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ mitä tahansa, ts.

$$\begin{aligned} U^{\text{harm}} &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \mathbf{u}(\mathbf{R}) \mathbf{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{u}(\mathbf{R}') \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} (-\mathbf{u}(-\mathbf{R})) \mathbf{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') (-\mathbf{u}(-\mathbf{R}')) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \mathbf{u}(\mathbf{R}) \mathbf{D}(\mathbf{R}' - \mathbf{R}) \mathbf{u}(\mathbf{R}'), \end{aligned}$$

missä $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ on mielivaltainen. Tämä on voimassa vain, jos

$$\mathbf{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \mathbf{D}(\mathbf{R}' - \mathbf{R}).$$

Symmetrian 1 perusteella on lisäksi voimassa

$$D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = D_{\nu\mu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}'),$$

eli matriisi $\mathbf{D}$ on symmetrinen.

3. $\sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}(\mathbf{R}) = \mathbf{o}$

Siirretään jokainen ioni $\mathbf{R}$ paikkaan $\mathbf{R} + \mathbf{d}$. Tämä on täsmälleen sama kuin koko hilaa siirrettäisiin vektorin $\mathbf{d}$ verran. Siirretyn hilan ja alkuperäisen tasapainoasemassa olevan hilan potentiaalienergiat ovat samoja (0), eli

$$\begin{aligned} 0 &= \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} d_\mu D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') d_\nu \\ &= \sum_{\mu\nu} N d_\mu d_\nu \left(\sum_{\mathbf{R}} D_{\mu\nu}(\mathbf{R}) \right). \end{aligned}$$

Koska vektori $\mathbf{d}$ on mielivaltainen, täytyy olla voimassa

$$\sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}(\mathbf{R}) = \mathbf{0}.$$

Klassiset liikeyhtälöt

$$M\ddot{u}_{\mu}(\mathbf{R}) = -\frac{\partial U^{\text{harm}}}{\partial u_{\mu}(\mathbf{R})} = -\sum_{\mathbf{R}'\nu} D_{\mu\nu}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')u_{\nu}(\mathbf{R}'),$$

tai matriisimuodossa

$$M\ddot{\mathbf{u}}(\mathbf{R}) = -\sum_{\mathbf{R}'} \mathbf{D}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')\mathbf{u}(\mathbf{R}')$$

muodostavat $3N$ yhtälön ryhmän. Etsitään jälleen muotoa

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}, t) = \epsilon e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}-\omega t)}$$

olevia ratkaisuja. Tässä *polarisaatiovektori* ϵ ilmoittaa ionien liikkeen suunnan. Vaaditaan edelleen, että ratkaisut toteuttavat jokaista primitiivivektoria $\mathbf{a}_i$ kohti Born-von Karmanin reunaehdot

$$\mathbf{u}(\mathbf{R} + N_i\mathbf{a}_i) = \mathbf{u}(\mathbf{R}),$$

alkeiskoppien kokonaismäärän ollessa $N = N_1N_2N_3$. Nämä ehdot toteutuvat vain jos aaltovektori $\mathbf{k}$ on muotoa

$$\mathbf{k} = \frac{n_1}{N_1}\mathbf{b}_1 + \frac{n_2}{N_2}\mathbf{b}_2 + \frac{n_3}{N_3}\mathbf{b}_3.$$

Tässä vektorit $\mathbf{b}_i$ ovat käänteishilan primitiivivektoreita ja suureet n_i kokonaislukuja.

Nähdään, että erillisiä ratkaisuja saadaan vain, jos $\mathbf{k}$ on rajoitettu 1. Brillouinin vyöhykkeeseen, ts. sallittuja aaltovektorin arvoja on täsmälleen N kappaletta. Sijoitetaan yrite liikeyhtälöihin, jolloin saadaan

$$M\omega^2\epsilon = \mathbf{D}(\mathbf{k})\epsilon, \quad (*)$$

missä

$$\mathbf{D}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}(\mathbf{R})e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$$

on ns. *dynaaminen matriisi*. Jokaista sallittua arvoa $\mathbf{k}$ kohti saadaan yhtälön (*) ratkaisuna kolme ominaisarvoa ja ominaisvektoria. Normaalmuodeja on siis kaikkiaan $3N$ kappaletta.

Matriisin $\mathbf{D}(\mathbf{R})$ symmetriaominaisuuksia hyväksikäyttäen voidaan dynaaminen matriisi kirjoittaa muotoon

$$\begin{aligned} \mathbf{D}(\mathbf{k}) &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}(\mathbf{R})[e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} - 2] \\ &= \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}(\mathbf{R})[\cos(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}) - 1] \\ &= -2 \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}(\mathbf{R}) \sin^2\left(\frac{1}{2}\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}\right). \end{aligned}$$

Nähdään, että $\mathbf{D}(\mathbf{k})$ on reaalinen ja parillinen aaltovektorin $\mathbf{k}$ funktio. Koska $\mathbf{D}(\mathbf{R})$ on symmetrinen, on myös $\mathbf{D}(\mathbf{k})$ symmetrinen. Kirjoitetaan yhtälö (*) muotoon

$$\mathbf{D}(\mathbf{k})\epsilon_s(\mathbf{k}) = \lambda_s(\mathbf{k})\epsilon_s(\mathbf{k}).$$

Reaalisen symmetrisen matriisin ominaisarvoina suureet $\lambda_s(\mathbf{k})$ ovat reaalisia ja ominaisvektorit $\epsilon_s(\mathbf{k})$ voidaan ortonormittaa, ts.

$$\epsilon_s(\mathbf{k}) \cdot \epsilon_{s'}(\mathbf{k}) = \delta_{ss'}, \quad s, s' = 1, 2, 3.$$

Kolmen normaalimoodin polarisaatiot ovat $\epsilon_s(\mathbf{k})$ ja kulmanopeudet vastaavasti

$$\omega_s(\mathbf{k}) = \sqrt{\frac{\lambda_s(\mathbf{k})}{M}}.$$

Oletetaan nyt, että ionien välinen vuorovaikutus pienenee nopeasti etäisyyden kasvaessa. Tarkasti ottaen oletetaan, että

$$\lim_{\mathbf{R} \rightarrow \infty} \mathbf{D}(\mathbf{R}) = \mathcal{O}(R^{-5}).$$

Tällöin pitkällä aallonpituuksilla, ts. kun $\mathbf{k} \approx \mathbf{0}$, on voimassa

$$\sin^2\left(\frac{1}{2}\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}\right) \approx \left(\frac{1}{2}\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}\right)^2$$

ja

$$\mathbf{D}(\mathbf{k}) \approx -\frac{k^2}{2} \sum_{\mathbf{R}} (\hat{\mathbf{k}}\cdot\mathbf{R})^2 \mathbf{D}(\mathbf{R}).$$

Olkoot $c_s(\hat{\mathbf{k}})^2$ matriisin

$$-\frac{1}{2M} \sum_{\mathbf{R}} (\hat{\mathbf{k}}\cdot\mathbf{R})^2 \mathbf{D}(\mathbf{R})$$

ominaisarvot. Nähdään, että pienillä aaltovektorin arvoilla frekvenssi on

$$\omega_s(\mathbf{k}) = c_s(\hat{\mathbf{k}})k.$$

Kaikkien kolmen moodin dispersio on siis lineaarinen aaltovektorin k funktio eli kaikki kolme moodia ovat akustisia. Yleensä $c_s(\hat{\mathbf{k}})$ ja siten myös $\omega_s(\mathbf{k})$ riippuvat moodin s lisäksi myös aallon etenemissuunnasta $\hat{\mathbf{k}}$.

Kolmiulotteinen kannallinen hila

Menetellään täsmälleen samoin kuin yksiulotteisen kannallisen hilan tapauksessa. Oletetaan, että alkeiskopissa olevien ionien määrä on p . Jokainen alkeiskopin ioni lisää yhden vapausasteen, joten tietyllä aaltovektorin $\mathbf{k}$ arvolla moodien kokonaislukumäärä on $3p$. Vastaavat frekvenssit ovat $\omega_s^i(\mathbf{k})$, missä nyt $s = 1, 2, 3$ ja $i = 1, 2, \dots, p$. Vastaavat poikkeamat ovat

$$\mathbf{u}_s^i(\mathbf{R}, t) = \epsilon_s^i(\mathbf{k})e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}-\omega_s^i(\mathbf{k})t)}.$$

Polarisaatiot eivät enää ole ortogonaalisia vaan toteuttavat relaation

$$\sum_{i=1}^p \epsilon_s^{i*}(\mathbf{k}) \cdot \epsilon_{s'}^i(\mathbf{k}) = \delta_{ss'}.$$

Analogisesti yksiulotteisen hilan kanssa nyt kolme moodeista on akustista ja loput $3(p-1)$ moodia optista.