

Fonony v pevných látkách

Ilja Turek

February 18, 2007

1 Úvod

- pevná látka (PL) jako mnohačasticový problém: jádra, elektrony, fotony
- Born-Oppenheimerova aproximace, klasický hamiltonián H

$$H = \sum_{\mathbf{R}\alpha} \frac{p_{\mathbf{R}\alpha}^2}{2M_{\mathbf{R}}} + V(\{q_{\mathbf{R}\alpha}\}) \quad (1)$$

kde $\mathbf{R}$ čísluje jednotlivá jádra a současně značí jejich rovnovážné polohové vektory, $\alpha = x, y, z$ značí kartézský index, a $q_{\mathbf{R}\alpha}$ a $p_{\mathbf{R}\alpha}$ značí α -tou složku polohy a impulsu $\mathbf{R}$ -tého jádra

- pro $q_{\mathbf{R}\alpha}$ označující malé výchylky z rovnovážných poloh a v harmonické aproximaci:

$$H = \sum_{\mathbf{R}\alpha} \frac{p_{\mathbf{R}\alpha}^2}{2M_{\mathbf{R}}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\alpha} \sum_{\mathbf{R}'\alpha'} A_{\mathbf{R}\alpha, \mathbf{R}'\alpha'} q_{\mathbf{R}\alpha} q_{\mathbf{R}'\alpha'} \quad (2)$$

kde $A_{\mathbf{R}\alpha, \mathbf{R}'\alpha'}$ značí silovou matici, která je reálná, symetrická a pozitivně semidefinitní

- pohybové rovnice:

$$M_{\mathbf{R}} \ddot{q}_{\mathbf{R}\alpha} + \sum_{\mathbf{R}'\alpha'} A_{\mathbf{R}\alpha, \mathbf{R}'\alpha'} q_{\mathbf{R}'\alpha'} = 0 \quad (3)$$

- pro harmonickou časovou závislost $q_{\mathbf{R}\alpha} = q_{\mathbf{R}\alpha}^0 \exp(i\omega t)$ vede podmínka existence netriviálního řešení (tj. nenulových amplitud $q_{\mathbf{R}\alpha}^0$) na

$$\det \left(-M_{\mathbf{R}} \omega^2 \delta_{\mathbf{R}\alpha, \mathbf{R}'\alpha'} + A_{\mathbf{R}\alpha, \mathbf{R}'\alpha'} \right) = 0 \quad (4)$$

což je ekvivalentní se standardním problémem vlastních hodnot

$$\det \left(-\omega^2 \delta_{\mathbf{R}\alpha, \mathbf{R}'\alpha'} + D_{\mathbf{R}\alpha, \mathbf{R}'\alpha'} \right) = 0 \quad (5)$$

kde

$$D_{\mathbf{R}\alpha, \mathbf{R}'\alpha'} = M_{\mathbf{R}}^{-1/2} A_{\mathbf{R}\alpha, \mathbf{R}'\alpha'} M_{\mathbf{R}'}^{-1/2} \quad (6)$$

je dynamická matice (reálná, symetrická, pozitivně semidefinitní)

- vlastní čísla ω^2 dynamické matice $D_{\mathbf{R}\alpha, \mathbf{R}'\alpha'}$ jsou všechna nezáporná, tři z nich jsou nulová

2 Fononová spektra

- rovnovážné polohy jader v PL:

$$\mathbf{R} = \mathbf{B} + \mathbf{T} , \quad \mathbf{T} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 , \quad (7)$$

kde $\mathbf{B}$ značí rovnovážné polohové vektory jader hmotné báze a současně čísluje jednotlivá jádra $(1, 2, \dots, \nu)$; $\mathbf{T}$ značí translační vektory krystalické struktury PL ($\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ - tři základní translační vektory; $n_1, n_2, n_3 \in \mathcal{Z}$)

- periodičnost PL (translační invariance):

$$M_{\mathbf{R}+\mathbf{T}} = M_{\mathbf{R}} , \quad D_{(\mathbf{R}+\mathbf{T})\alpha, (\mathbf{R}'+\mathbf{T})\alpha'} = D_{\mathbf{R}\alpha, \mathbf{R}'\alpha'} , \quad (8)$$

takže nezávislými parametry problému v PL jsou pouze $M_{\mathbf{B}}$ a $D_{\mathbf{B}\alpha, (\mathbf{B}'+\mathbf{T})\alpha'}$

- spektrum (tj. množina vlastních hodnot) dynamické matice pro PL se získá jako limita pro $N \rightarrow \infty$ spektra konečného klastru (velkého rovnoběžnostěnu):

$$\begin{aligned} \mathbf{R} &= \mathbf{B} + \mathbf{T}_n , \\ \mathbf{T}_n &= n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 , \quad 0 \leq n_i < N_i \quad (i = 1, 2, 3) , \end{aligned} \quad (9)$$

kde $n = (n_1, n_2, n_3)$, $N = N_1 N_2 N_3$ je celkový počet primitivních buněk obsažených v klastru a $N_i \rightarrow \infty$ ($i = 1, 2, 3$)

- hraniční podmínky mohou být: a) volné (či pevné, či jinak konkrétně zadané), nebo b) periodické (cyklické, Born-Kármánovy), což znamená, že

$$q_{(\mathbf{R}+N_1 \mathbf{a}_1)\alpha} = q_{(\mathbf{R}+N_2 \mathbf{a}_2)\alpha} = q_{(\mathbf{R}+N_3 \mathbf{a}_3)\alpha} = q_{\mathbf{R}\alpha} . \quad (10)$$

Na výběru hraničních podmínek v limitě $N \rightarrow \infty$ nezávisí (viz dodatek A).

- využití translační invariance (8) a periodických hraničních podmínek (10) ke zjednodušení problému vlastních hodnot (5) (pro případ jedné dimenze - viz dodatek B): k velkému klastru (9) zadefinujeme

$$\mathbf{k}_m = \frac{m_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{m_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{m_3}{N_3} \mathbf{b}_3, \quad 0 \leq m_i < N_i \quad (i = 1, 2, 3), \quad (11)$$

kde $m = (m_1, m_2, m_3)$, $\mathbf{b}_i$ ($i = 1, 2, 3$) je trojice základních mřížkových vektorů v recipročním prostoru, definovaná pomocí

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}, \quad (12)$$

a $\mathbf{k}_m$ je kvazispojitý vektor ležící v rovnoběžnostěnu tvořeném vektory $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$. Vektory $\mathbf{k}_m$ (11) splňují podmínky $\exp(i\mathbf{k}_m \cdot N_j \mathbf{a}_j) = 1$ ($j = 1, 2, 3$). Pak transformujeme dynamickou matici $D_{(\mathbf{B}+\mathbf{T}_n)\alpha, (\mathbf{B}'+\mathbf{T}_{n'})\alpha'}$ pomocí podobnostní transformace na $\tilde{D} = U^{-1} D U$, kde

$$\begin{aligned} U_{nm} &= \exp(i\mathbf{k}_m \cdot \mathbf{T}_n) = \exp\left[2\pi i \left(\frac{n_1 m_1}{N_1} + \frac{n_2 m_2}{N_2} + \frac{n_3 m_3}{N_3}\right)\right], \\ (U^{-1})_{mn} &= \frac{1}{N} \exp(-i\mathbf{k}_m \cdot \mathbf{T}_n). \end{aligned} \quad (13)$$

Dostaneme:

$$\begin{aligned} \tilde{D}_{\mathbf{B}\alpha, \mathbf{B}'\alpha'} &= \sum_n \sum_{n'} (U^{-1})_{mn} D_{(\mathbf{B}+\mathbf{T}_n)\alpha, (\mathbf{B}'+\mathbf{T}_{n'})\alpha'} U_{n'm'} \\ &= \delta_{mm'} \tilde{D}_{\mathbf{B}\alpha, \mathbf{B}'\alpha'}(\mathbf{k}_m), \end{aligned} \quad (14)$$

kde veličiny $\tilde{D}_{\mathbf{B}\alpha, \mathbf{B}'\alpha'}(\mathbf{k})$ jsou definovány pomocí

$$\tilde{D}_{\mathbf{B}\alpha, \mathbf{B}'\alpha'}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{T}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}) D_{\mathbf{B}\alpha, (\mathbf{B}'+\mathbf{T})\alpha'}. \quad (15)$$

Vztah (15) definuje tzv. mřížkovou Fourierovu transformaci matice D .

- vlastnosti matic $\tilde{D}(\mathbf{k})$: hermiteovské, tj. $\tilde{D}_{\mathbf{B}\alpha, \mathbf{B}'\alpha'}(\mathbf{k}) = \tilde{D}_{\mathbf{B}'\alpha', \mathbf{B}\alpha}^*(\mathbf{k})$, pozitivně semidefinitní a dále splňující $\tilde{D}_{\mathbf{B}\alpha, \mathbf{B}'\alpha'}(-\mathbf{k}) = \tilde{D}_{\mathbf{B}\alpha, \mathbf{B}'\alpha'}^*(\mathbf{k})$, což plyne z invariance pohybových rovnic (3) vůči inverzi času

- hlavní výsledek: transformovaná dynamická matice (14) je diagonální v indexech m, m' ; pro každou hodnotu vektoru $\mathbf{k} = \mathbf{k}_m$ pak řešíme problém vlastních hodnot s konečnou dimenzí

$$\det(\omega^2 \delta_{\mathbf{B}\alpha, \mathbf{B}'\alpha'} - \tilde{D}_{\mathbf{B}\alpha, \mathbf{B}'\alpha'}(\mathbf{k})) = 0, \quad (16)$$

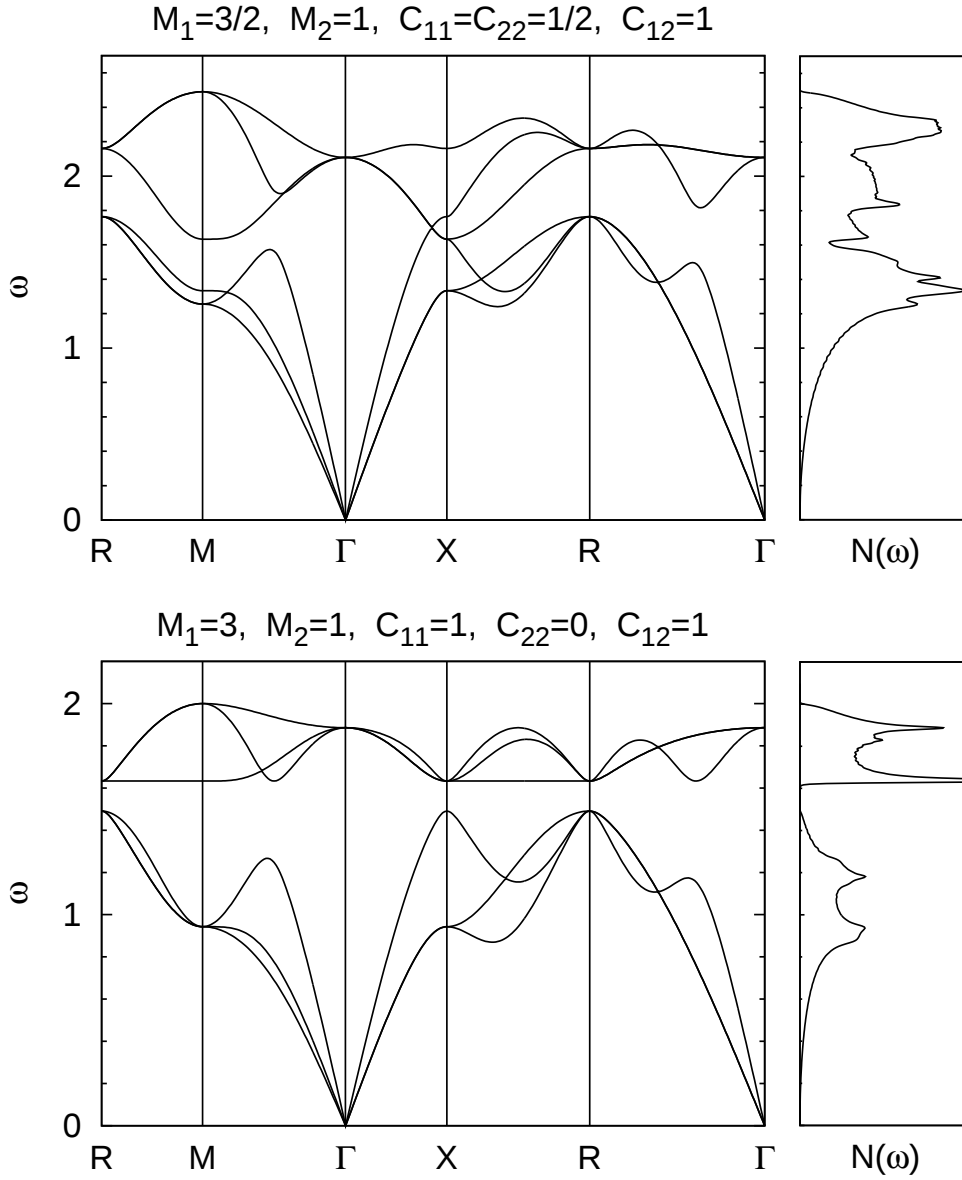


Figure 1: Modelová fononová spektra PL se strukturou CsCl (M_1, M_2 - hmoty atomů báze, C_{11}, C_{22}, C_{12} - párové interakce mezi nejbližšími atomy stejných a různých druhů). Pravý panel - hustota fononových stavů.

odkud dostáváme 3ν vlastních hodnot $\omega_j(\mathbf{k})$ a vlastních vektorů $e_{\mathbf{B}\alpha}^{(j)}(\mathbf{k})$ ($j = 1, 2, \dots, 3\nu$); závislosti $\omega_j(\mathbf{k})$ - fononové spektrum, fononový disperzní zákon

- Brillouinova zóna (BZ) v reciprokém prostoru (první, druhá, ...) - ekvivalent rovnoběžnostěnu z vektorů $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$; objem BZ je $V_{\text{BZ}} = (2\pi)^3/V_0$, kde $V_0 = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$ je objem primitivní buňky v reálném prostoru

- význam $\mathbf{k}$ -vektoru

3 Blochův teorém a normální souřadnice

• souhrn všech výchylek $q_{\mathbf{R}\alpha} = q_{(\mathbf{B}+\mathbf{T})\alpha}$ lze považovat za složky abstraktního vektoru v lokální bázi $|\mathbf{R}\alpha\rangle = |(\mathbf{B} + \mathbf{T})\alpha\rangle \equiv |\mathbf{B}\alpha\mathbf{T}\rangle$ (Diracova symbolika); podobnostní transformace daná maticí U (13) pak odpovídá přechodu k tzv. blochovské bázi, značené $|\mathbf{B}\alpha\mathbf{k}\rangle$ a definované vztahem

$$\langle \mathbf{B}\alpha\mathbf{T} | \mathbf{B}'\alpha'\mathbf{k} \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \delta_{\mathbf{B}\alpha, \mathbf{B}'\alpha'} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}) , \quad (17)$$

kde jsme dodatečně zavedli normalizační faktor $1/\sqrt{N}$; označíme-li souřadnice v blochovské bázi $|\mathbf{B}\alpha\mathbf{k}\rangle$ jako $\tilde{q}_{\mathbf{B}\alpha}(\mathbf{k})$, pak (17) lze zapsat též jako

$$q_{\mathbf{R}\alpha} = q_{(\mathbf{B}+\mathbf{T})\alpha} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}) \tilde{q}_{\mathbf{B}\alpha}(\mathbf{k}) . \quad (18)$$

Touto substitucí se nekonečná soustava pohybových rovnic (3) převede na separované (vzhledem ke $\mathbf{k}$) soustavy pohybových rovnic pro 3ν proměnných $\tilde{q}_{\mathbf{B}\alpha}(\mathbf{k})$ (tj. řešení lze provádět pro každé $\mathbf{k}$ zvlášť).

• blochovská báze je delokalizovaná: $|\mathbf{B}\alpha\mathbf{k}\rangle$ odpovídá výchylkám všech jader $\mathbf{B}$ -tého druhu nekonečné PL, a to ve zvoleném směru α ; přitom se amplitudy výchylek na uzlech vzájemně posunutých o translační vektor $\mathbf{T}_1$ liší pouze fázovým faktorem $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}_1)$:

$$\langle (\mathbf{R} + \mathbf{T}_1)\alpha | \mathbf{B}'\alpha'\mathbf{k} \rangle = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}_1) \langle \mathbf{R}\alpha | \mathbf{B}'\alpha'\mathbf{k} \rangle \quad (19)$$

• nalezené vlastní vektory $e_{\mathbf{B}\alpha}^{(j)}(\mathbf{k})$, $j = 1, 2, \dots, 3\nu$, vedou k definici další delokalizované báze – báze tvořené vlastními kmity (fononovými módy) PL, jejíž každý vektor $|j\mathbf{k}\rangle$ je lineární kombinací blochovských bázových vektorů $|\mathbf{B}\alpha\mathbf{k}\rangle$ se stejným $\mathbf{k}$; explicitní vztah k předchozím bázím zní:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{B}\alpha\mathbf{k} | j\mathbf{k}' \rangle &= \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \frac{1}{\sqrt{M_{\mathbf{B}}}} e_{\mathbf{B}\alpha}^{(j)}(\mathbf{k}) , \\ \langle \mathbf{B}\alpha\mathbf{T} | j\mathbf{k} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{1}{\sqrt{M_{\mathbf{B}}}} e_{\mathbf{B}\alpha}^{(j)}(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}) , \end{aligned} \quad (20)$$

kde zavedení faktoru $1/\sqrt{M_{\mathbf{B}}}$ odpovídá přechodu (6) od matice silové k dynamické

• pro vlastní kmity $|j\mathbf{k}\rangle$ lze dokázat vztah analogický (19), tj.

$$\langle (\mathbf{R} + \mathbf{T}_1)\alpha | j\mathbf{k} \rangle = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}_1) \langle \mathbf{R}\alpha | j\mathbf{k} \rangle . \quad (21)$$

Ten tvoří obsah Blochova teorému: v jednom fononovém módu (vlastním kmitu PL) příslušném danému $\mathbf{k}$ -vektoru se amplitudy výchylek dvou jader vzdálených o translační mřížkový vektor $\mathbf{T}_1$ liší pouze fázovým faktorem $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}_1)$.

- ze vztahu (20) plyne přechod od původních výchylek $q_{\mathbf{R}\alpha} = q_{(\mathbf{B}+\mathbf{T})\alpha}$ (složek vektoru v lokální bázi $|\mathbf{R}\alpha\rangle = |(\mathbf{B} + \mathbf{T})\alpha\rangle$) a k nim kanonicky sdružených hybností $p_{\mathbf{R}\alpha} = p_{(\mathbf{B}+\mathbf{T})\alpha}$ k novým výchylkám $Q_j(\mathbf{k})$ (složkám vektoru v bázi vlastních kmitů $|j\mathbf{k}\rangle$) a k nim kanonicky sdruženým hybnostem $P_j(\mathbf{k})$:

$$\begin{aligned} q_{(\mathbf{B}+\mathbf{T})\alpha} &= \frac{1}{\sqrt{M_{\mathbf{B}}}} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{j=1}^{3\nu} e_{\mathbf{B}\alpha}^{(j)}(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}) Q_j(\mathbf{k}) , \\ P_j(\mathbf{k}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{T}} \sum_{\mathbf{B},\alpha} \frac{1}{\sqrt{M_{\mathbf{B}}}} e_{\mathbf{B}\alpha}^{(j)}(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}) p_{(\mathbf{B}+\mathbf{T})\alpha} . \end{aligned} \quad (22)$$

Při normování vlastních vektorů $e_{\mathbf{B}\alpha}^{(j)}(\mathbf{k})$ na jednotku, tj.

$$\sum_{\mathbf{B}\alpha} |e_{\mathbf{B}\alpha}^{(j)}(\mathbf{k})|^2 = 1 , \quad (23)$$

přejde původní hamiltonián (2) v nových proměnných do tvaru

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{j=1}^{3\nu} \frac{1}{2} \left[P_j^2(\mathbf{k}) + \omega_j^2(\mathbf{k}) Q_j^2(\mathbf{k}) \right] , \quad (24)$$

což odpovídá systému $3\nu N$ nezávislých harmonických oscilátorů. Veličiny $Q_j(\mathbf{k})$ jsou tzv. normální souřadnice, $P_j(\mathbf{k})$ jsou příslušné hybnosti.

Poznámka: naznačený přechod k (24) není úplně přesný - správně bychom měli vzít v úvahu omezení plynoucí z reálnosti veličin $q_{\mathbf{R}\alpha}$ a $p_{\mathbf{R}\alpha}$, která není v transformaci (22) zohledněna, neboť vlastní vektory $e_{\mathbf{B}\alpha}^{(j)}(\mathbf{k})$ jsou obecně komplexní. Správná formulace proto musí vzít v úvahu některé další vlastnosti fononových spekter, jako např. $\omega_j(-\mathbf{k}) = \omega_j(\mathbf{k})$ a možnost volby vlastních vektorů tak, že splňují rovnost $e_{\mathbf{B}\alpha}^{(j)}(-\mathbf{k}) = [e_{\mathbf{B}\alpha}^{(j)}(\mathbf{k})]^*$.

4 Vlastnosti fononových spekter

- periodičita v reciprokém prostoru: $\omega_j(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = \omega_j(\mathbf{k})$, kde

$$\mathbf{G} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3 , \quad m_1, m_2, m_3 \in \mathbb{Z} \quad (25)$$

jsou vektory reciproké mřížky

- pozitivnost: $\omega_j^2(\mathbf{k}) \geq 0$
- invariance vůči inverzi času: $\omega_j(-\mathbf{k}) = \omega_j(\mathbf{k})$
- bodová symetrie mřížky (A - operace symetrie): $\omega_j(A\mathbf{k}) = \omega_j(\mathbf{k})$
- ekvifrekvenční plochy: $\omega_j(\mathbf{k}) = \text{konst.}$
- hustota fononových stavů:
 - a) v reciprokém prostoru je konstantní - pro velký klast s objemem NV_0 je celkový počet fononových stavů v 1. BZ roven $3\nu N$
 - b) na frekvenční ose je počet vlastních hodnot ve frekvenčním intervalu $(\omega, \omega + d\omega)$ roven $\mathcal{N}(\omega) d\omega$, kde hustota stavů (na jednu primitivní buňku) je rovna

$$\begin{aligned}\mathcal{N}(\omega) &= \sum_{j=1}^{3\nu} \mathcal{N}_j(\omega) , \\ \mathcal{N}_j(\omega) &= \frac{V_0}{(2\pi)^3} \int_{\omega_j(\mathbf{k})=\omega} \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} \omega_j(\mathbf{k})|} ,\end{aligned}\tag{26}$$

kde plošný integrál se bere po ekvifrekvenční ploše; alternativně

$$\begin{aligned}\mathcal{N}_j(\omega) &= \frac{V_0}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} \delta(\omega - \omega_j(\mathbf{k})) d^3k \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}}^{\text{BZ}} \delta(\omega - \omega_j(\mathbf{k})) ,\end{aligned}\tag{27}$$

kde integrál se bere přes 1. BZ v reciprokém prostoru, zatímco součet probíhá přes diskrétní (kvazispojitý) vektor $\mathbf{k} = \mathbf{k}_m$ (11)

c) při znalosti vlastních vektorů $e_{\mathbf{B}\alpha}^{(j)}(\mathbf{k})$ příslušných k řešení problému (16) lze celkovou hustotu stavů $\mathcal{N}(\omega)$ rozložit na příspěvky od jednotlivých $\mathbf{B}\alpha$ -komponent (tzv. projektované hustoty stavů):

$$\begin{aligned}\mathcal{N}(\omega) &= \sum_{\mathbf{B}\alpha} \mathcal{N}_{\mathbf{B}\alpha}(\omega) , \\ \mathcal{N}_{\mathbf{B}\alpha}(\omega) &= \sum_{j=1}^{3\nu} \frac{V_0}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} |e_{\mathbf{B}\alpha}^{(j)}(\mathbf{k})|^2 \delta(\omega - \omega_j(\mathbf{k})) d^3k \\ &= \sum_{j=1}^{3\nu} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}}^{\text{BZ}} |e_{\mathbf{B}\alpha}^{(j)}(\mathbf{k})|^2 \delta(\omega - \omega_j(\mathbf{k}))\end{aligned}\tag{28}$$

- kritické body fononové disperzní závislosti, singularity v hustotě fononových stavů, různé typy kritických bodů a singularit

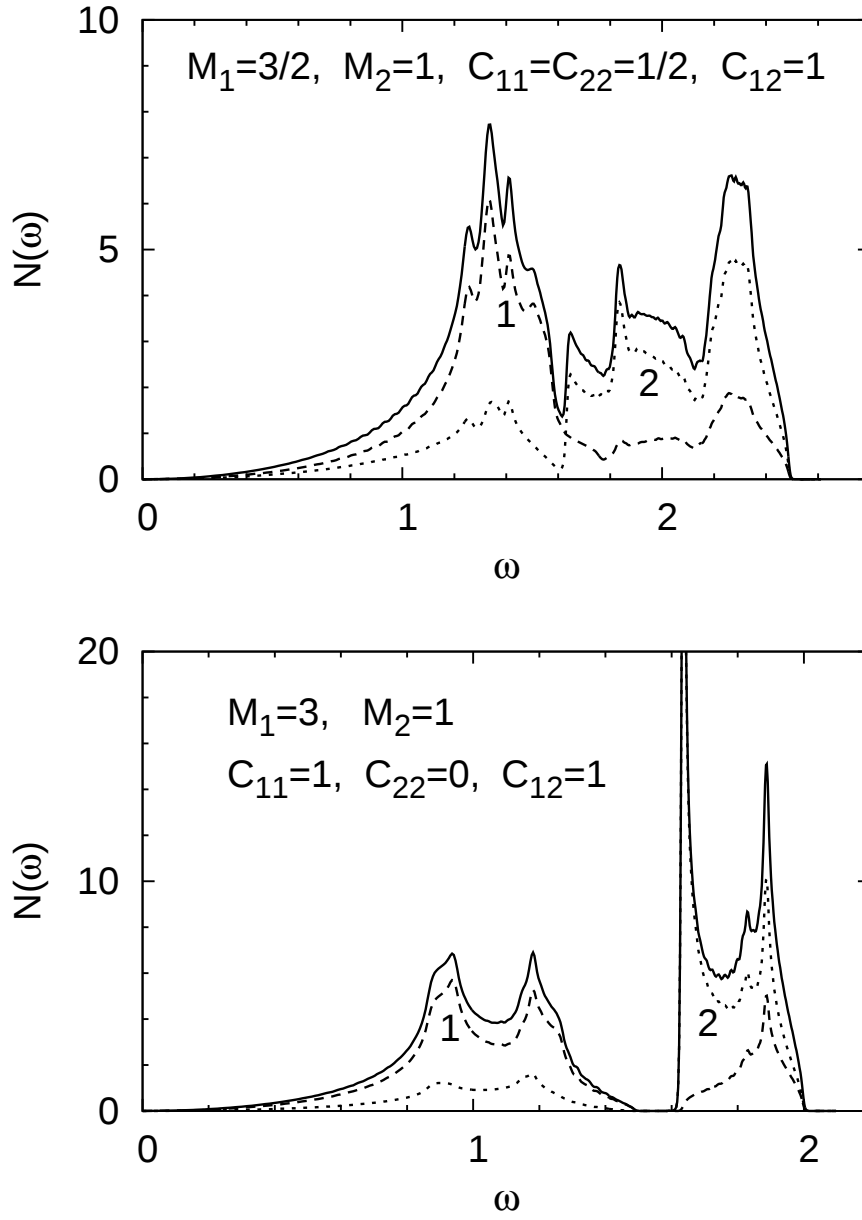


Figure 2: Rozklad celkové hustoty stavů na příspěvky od dvou druhů atomů pro modelová fononová spektra PL se strukturou CsCl (M_1, M_2 - hmoty atomů báze, C_{11}, C_{22}, C_{12} - párové interakce mezi nejbližšími atomy stejných a různých druhů).

- chování $\omega_j(\mathbf{k})$ pro $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{0}$: 3 větve akustické ($\omega_j(\mathbf{0}) = 0$), ostatní větve optické
- akustické fonony v případě Bravaisovy mřížky (index $\mathbf{B}$ vynechán):

$$\omega^2 \sim k^2 \left[\frac{\partial^2}{(\partial k)^2} \tilde{D}_{\alpha, \alpha'}(\mathbf{k}) \right]_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{0}}, \quad (29)$$

ovšem (R_β značí β -tou složku vektoru $\mathbf{R} = \mathbf{T}$)

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial^2}{\partial k_\beta \partial k_{\beta'}} \tilde{D}_{\alpha, \alpha'}(\mathbf{k}) \right]_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{0}} &= - \sum_{\mathbf{R}} R_\beta R_{\beta'} D_{\mathbf{0}\alpha, \mathbf{R}\alpha'} \\ &= - \frac{1}{M} \sum_{\mathbf{R}} R_\beta R_{\beta'} A_{\mathbf{0}\alpha, \mathbf{R}\alpha'} \\ &\sim \frac{1}{M} V_0 \Lambda = \frac{\Lambda}{\rho}, \end{aligned} \quad (30)$$

kde Λ je nějaká elastická konstanta, M je hmota jádra a $\rho = M/V_0$ je hustota PL. Nakonec pro $k \rightarrow 0$ bude:

$$\frac{\omega}{k} \sim \sqrt{\frac{\Lambda}{\rho}} = v_s, \quad (31)$$

kde v_s je rychlost zvuku z teorie elasticity (mechaniky kontinua).

5 Kvantová teorie

- kvantová teorie v normálních souřadnicích, tj. pro systém nezávislých harmonických oscilátorů (24)

- vlastní stavy jsou charakterizovány posloupností $\{n_j(\mathbf{k})\}$, kde $n_j(\mathbf{k}) \in \{0, 1, \dots\}$ je kvantové číslo $j\mathbf{k}$ -tého oscilátoru; vlastní energie je rovna

$$E(\{n_j(\mathbf{k})\}) = \sum_{\mathbf{k}}^{\text{BZ}} \sum_{j=1}^{3\nu} \hbar \omega_j(\mathbf{k}) \left[n_j(\mathbf{k}) + \frac{1}{2} \right] \quad (32)$$

a vlnová funkce vlastního stavu je dána vzorcem

$$\Psi(\{Q_j(\mathbf{k})\}; \{n_j(\mathbf{k})\}) = \prod_{\mathbf{k}}^{\text{BZ}} \prod_{j=1}^{3\nu} \psi_{n_j(\mathbf{k})}(Q_j(\mathbf{k}); \omega_j(\mathbf{k})), \quad (33)$$

kde $\psi_n(Q; \omega)$ označuje vlnovou funkci n -tého vlastního stavu harmonického operátoru s kruhovou frekvencí ω a s hmotou rovnou jedné - srv. (24)

- od operátorů polohy $\hat{Q}_j(\mathbf{k})$ a hybnosti $\hat{P}_j(\mathbf{k})$ lze přejít k anihilačním a kreačním operátorům $j\mathbf{k}$ -tého oscilátoru pomocí

$$\begin{aligned} \hat{Q}_j(\mathbf{k}) &= \sqrt{\frac{\hbar}{2}} \frac{1}{\sqrt{\omega_j(\mathbf{k})}} [\hat{a}_j^+(\mathbf{k}) + \hat{a}_j(\mathbf{k})], \\ \hat{P}_j(\mathbf{k}) &= i \sqrt{\frac{\hbar}{2}} \sqrt{\omega_j(\mathbf{k})} [\hat{a}_j^+(\mathbf{k}) - \hat{a}_j(\mathbf{k})], \end{aligned} \quad (34)$$

a též k operátoru počtu fononů $j\mathbf{k}$ -tého oscilátoru

$$\hat{n}_j(\mathbf{k}) = \hat{a}_j^+(\mathbf{k}) \hat{a}_j(\mathbf{k}) \quad (35)$$

6 Termodynamické vlastnosti

- termodynamické vlastnosti se získají snadno díky zavedení normálních souřadnic (systém nezávislých oscilátorů); přehled termodynamických vlastností jediného oscilátoru je v dodatku C

- střední hodnota energie kmitů mřížky (na jednu primitivní buňku) se získá z (24, 96):

$$\begin{aligned} U(T) &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}}^{\text{BZ}} \sum_{j=1}^{3\nu} \frac{\hbar \omega_j(\mathbf{k})}{2} \coth\left(\frac{\beta \hbar \omega_j(\mathbf{k})}{2}\right) \\ &= \int_0^\infty \mathcal{N}(\omega) \frac{\hbar \omega}{2} \coth\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right) d\omega, \end{aligned} \quad (36)$$

kde $\mathcal{N}(\omega)$ je fononová hustota stavů (26) a $\beta = (k_B T)^{-1}$

- měrné teplo bude $C(T) = \partial U(T) / \partial T$;
v limitě vysokých teplot ($k_B T \gg \hbar \omega_{\max}$) vyjde

$$U(T) = \int_0^\infty \mathcal{N}(\omega) k_B T d\omega = 3\nu k_B T, \quad C(T) = 3\nu k_B, \quad (37)$$

což je Dulong-Petitův zákon;

pro $T \rightarrow 0$ se uplatní jen akustické fonony a vyjde (*cvičení*)

$$C(T) \sim T^3 \quad (38)$$

- střední kvadratická výchylka kmitů jednotlivých jader (jen pro Bravaisovu mřížku, tj. $\nu = 1$, index $\mathbf{B}$ vynechán, $\mathbf{R} = \mathbf{T}$): podle (22) platí

$$q_{\mathbf{R}\alpha} = \frac{1}{\sqrt{NM}} \sum_{\mathbf{k}}^{\text{BZ}} \sum_{j=1}^3 Q_j(\mathbf{k}) e_\alpha^{(j)}(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}), \quad (39)$$

odkud [viz pozn. pod (24)]

$$\begin{aligned} \langle q_{\mathbf{R}\alpha}^2 \rangle &= \frac{1}{NM} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}^{\text{BZ}} \sum_{j, j'=1}^3 \langle Q_j(\mathbf{k}) Q_{j'}(\mathbf{k}') \rangle \\ &\quad \times e_\alpha^{(j)}(\mathbf{k}) \left[e_\alpha^{(j')}(\mathbf{k}') \right]^* \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}]. \end{aligned} \quad (40)$$

Ovšem díky nezávislosti normálních souřadnic pro různé fononové módy bude

$$\langle Q_j(\mathbf{k}) Q_{j'}(\mathbf{k}') \rangle = \delta_{jj'} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \langle Q_j^2(\mathbf{k}) \rangle, \quad (41)$$

takže z (40) a díky normalizaci vlastních vektorů (23) nakonec vyjde

$$\begin{aligned}\langle q_{\mathbf{R}\alpha}^2 \rangle &= \frac{1}{NM} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{j=1}^3 \langle Q_j^2(\mathbf{k}) \rangle |e_{\alpha}^{(j)}(\mathbf{k})|^2, \\ \langle \mathbf{q}_{\mathbf{R}}^2 \rangle &= \sum_{\alpha} \langle q_{\mathbf{R}\alpha}^2 \rangle = \frac{1}{NM} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{j=1}^3 \langle Q_j^2(\mathbf{k}) \rangle.\end{aligned}\quad (42)$$

Odtud je vidět, že střední kvadratická výchylka kmitů je pro všechna jádra stejná (nezávislá na $\mathbf{R}$). Při použití klasické statistiky (92) dostaneme

$$\langle \mathbf{q}_{\mathbf{R}}^2 \rangle = \frac{k_{\text{B}}T}{M} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{j=1}^3 \frac{1}{\omega_j^2(\mathbf{k})}, \quad (43)$$

zatímco v kvantovém případě (96) bude výsledek

$$\langle \mathbf{q}_{\mathbf{R}}^2 \rangle = \frac{1}{M} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{j=1}^3 \frac{\hbar}{2\omega_j(\mathbf{k})} \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega_j(\mathbf{k})}{2}\right). \quad (44)$$

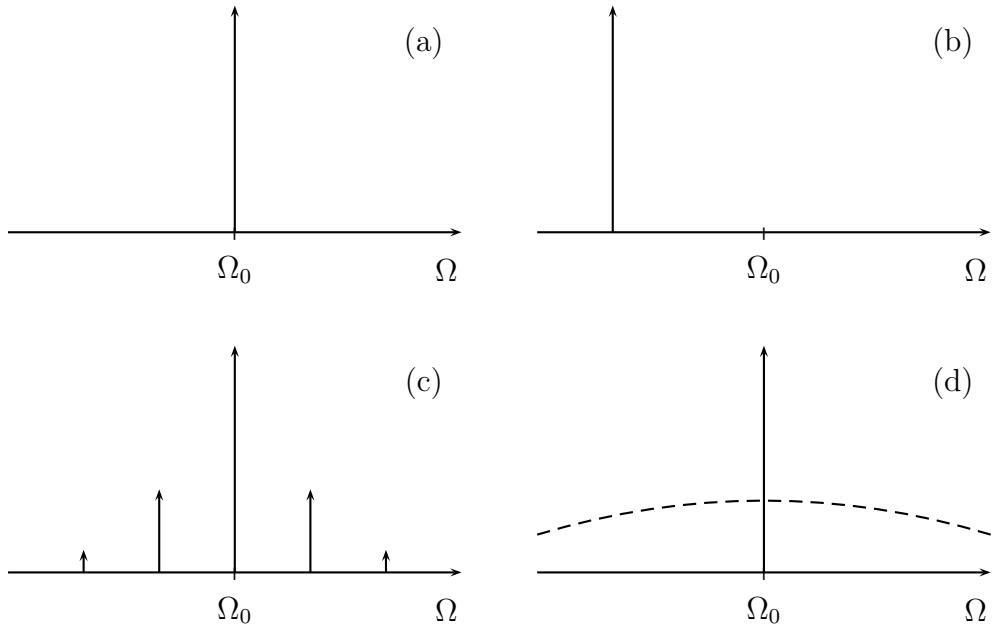
Oba výrazy se shodují pro vysoké teploty; pro $T = 0$ přejde kvantový výraz na

$$\langle \mathbf{q}_{\mathbf{R}}^2 \rangle|_{T=0} = \frac{\hbar}{2M} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{j=1}^3 \frac{1}{\omega_j(\mathbf{k})}, \quad (45)$$

což se liší od výrazu klasického (43) díky tzv. nulovým kmitům v kvantovém případě.

7 Fonony a Mössbauerův jev

- jádro při přechodu z excitovaného do základního stavu vyzařuje foton s vlnovým vektorem $\mathbf{K}$ a s frekvencí Ω_0 danou energetickým rozdílem obou stavů; přechod je způsoben interakcí vnitřních stupňů volnosti jádra s elektromagnetickým polem
- při uvážení pohybu těžiště jádra se díky zpětnému rázu (zachování impulsu a energie) vyzaří foton s frekvencí menší než Ω_0
- jádro v PL vyzařuje fotony s frekvencemi změněnými od Ω_0 o frekvence z fononového spektra; kromě toho je však ve spektru přítomna též komponenta s původní frekvencí Ω_0 (*Mössbauerův jev* - viz obr.)



Obrázek znázorňující spektrální hustotu (jako funkci frekvence Ω) el.-mag. záření emitovaného z jádra: (a) nehybného, (b) volného, (c) v poli jediného harmonického oscilátoru, (d) v pevné látce.

- hodnoty pro jádro ^{57}Fe : energie jaderného přechodu 14 keV, přirozená šířka čáry 5×10^{-9} eV, energie zpětného rázu 2×10^{-3} eV

7.1 Klasický popis pohybu jader

- v tomto případě popíšeme el.-mag. pole i kmity jader klasicky; kvantově pojednáme pouze jaderné vnitřní stupně volnosti
- nejprve uvažujeme jádro o hmotě M pohybující se pouze ve směru vlnového vektoru $\mathbf{K}$; jádro se nachází v poli jediného harmonického oscilátoru s frekvencí ω , tj. časová závislost výchylky jádra $q(t)$ je dána periodickou funkcí

$$q(t) = q \cos(\omega t) + \frac{p}{M\omega} \sin(\omega t) , \quad (46)$$

kde q a p značí hodnotu výchylky a hybnosti v čase $t = 0$

- frekvenci el.-mag. záření označíme Ω ; pro vlnové délky záření mnohem větší než rozměry jádra lze časovou závislost interakčního členu hamiltoniánu $\hat{H}'(t)$ a příslušného maticového elementu tohoto hamiltoniánu v Diracově

reprezentaci $\hat{H}'_D(t)$ mezi stavem počátečním (i - excitovaným) a konečným (f - základním) popsat vztahy (jen členy odpovídající emisi fotonu)

$$\begin{aligned}\hat{H}'(t) &\sim \exp(i\Omega t) \exp[-iKq(t)] , \\ \langle f | \hat{H}'_D(t) | i \rangle &\sim \exp(-i\Omega_0 t) \exp(i\Omega t) \exp[-iKq(t)] \\ &= \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n \exp[i(\Omega - \Omega_0 + n\omega)t] ,\end{aligned}\quad (47)$$

kde jsme zavedli Fourierovy koeficienty C_n (závislé na počátečních podmínkách p, q) periodické funkce $\exp[-iKq(t)]$:

$$\exp[-iKq(t)] = \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n \exp(in\omega t) . \quad (48)$$

Časová závislost (47) vede k pravděpodobnosti přechodu za jednotku času závislé na frekvenci Ω podle

$$w_{fi}(\Omega) \sim \sum_{n=-\infty}^{\infty} |C_n|^2 \delta(\Omega - \Omega_0 + n\omega) , \quad (49)$$

tj. přechody budou nastávat pro frekvence Ω posunuté vzhledem k Ω_0 o celistvé násobky frekvence oscilátoru $n\omega$ (viz předchozí obr.), a to s intenzitami úměrnými $|C_n|^2$.

- koeficienty C_n splňují sumační pravidlo (důsledek $|\exp[-iKq(t)]| = 1$)

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} |C_n|^2 = 1 , \quad (50)$$

takže relativní zastoupení komponenty s nezměněnou frekvencí Ω_0 ve spektru je dáno veličinou C_0^2 (C_0 je reálné)

- explicitní vyjádření C_n lze získat pomocí Besselových funkcí $J_n(z)$ a vztahu

$$\exp(iz \sin t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n(z) \exp(int) ; \quad (51)$$

vyjde mj. $C_0 = J_0(Kr)$ a $|C_n|^2 = J_n^2(Kr)$, kde $r^2 = q^2 + (p/M\omega)^2$

- při experimentech na souboru identických jader v termodynamické rovnováze s teplotou T bude frekvence Ω_0 zastoupena ve spektru s relativní intenzitou $\langle C_0^2 \rangle$, kde $\langle \dots \rangle$ značí statistické středování přes proměnné p, q (viz dodatek C); pro $\langle C_0^2 \rangle$ lze díky (93) získat dolní odhad

$$\langle C_0^2 \rangle \geq \langle C_0 \rangle^2 , \quad \langle C_0 \rangle = \exp\left(-\frac{K^2}{2} \langle q^2 \rangle\right) , \quad (52)$$

který dokazuje, že komponenta s původní frekvencí Ω_0 bude ve spektru vždy přítomna. Poznamenejme, že $\langle C_0 \rangle$ udává vystředovanou hodnotu *amplitudy* komplexní funkce (48).

- přesný výpočet $\langle C_0^2 \rangle$ s využitím (51) vede k výsledku

$$\begin{aligned} \langle C_0^2 \rangle &= \exp(-K^2 \langle q^2 \rangle) J_0(iK^2 \langle q^2 \rangle) \\ &= \exp(-K^2 \langle q^2 \rangle) \left(1 + \frac{K^4}{4} \langle q^2 \rangle^2 + \dots \right), \end{aligned} \quad (53)$$

který ukazuje, že dolní odhad (52) je velice dobrým vyjádřením pro malé hodnoty $K^2 \langle q^2 \rangle$, s relativní chybou řádu $K^4 \langle q^2 \rangle^2$

- pro jádro v PL je nutno nahradit faktor $\exp[-iKq(t)]$ v (47) obecným výrazem $\exp[-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{q}(t)]$, kde $\mathbf{q}(t)$ je výchylka mössbauerovského jádra, jehož rovnovážnou polohu volíme uvnitř buňky s $\mathbf{T} = \mathbf{0}$, tj. $\mathbf{R} = \mathbf{B}$; po přechodu k normálním souřadnicím $Q_s(t) = Q_j(\mathbf{k}, t)$ podle (22) dostaneme

$$\begin{aligned} \mathbf{K} \cdot \mathbf{q}(t) &= \sum_s \kappa_s Q_s(t), \quad s \equiv (j\mathbf{k}), \quad \mathbf{k} \in \text{BZ}, \quad j = 1, \dots, 3\nu, \\ \kappa_s &= \frac{1}{\sqrt{M_{\mathbf{B}}}} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\alpha} K_{\alpha} e_{\mathbf{B}\alpha}^{(j)}(\mathbf{k}), \end{aligned} \quad (54)$$

kde jsme zavedli kvazispojitý složený index s normálních módů s frekvencemi $\omega_s = \omega_j(\mathbf{k})$. Jednotlivé fononové módy přitom vstupují do fáze el.-mag. vlny s efektivními vlnovými čísly κ_s , přičemž $\kappa_s \rightarrow 0$ pro $N \rightarrow \infty$.

- vzhledem k nezávislosti normálních módů je zřejmé, že ve spektru budou obsaženy frekvence $\Omega = \Omega_0 + \sum_s n_s \omega_s$, kde všechna n_s jsou celá čísla; relativní intenzita čáry s frekvencí Ω_0 (tj. všechna $n_s = 0$) bude pak dána součinem výrazů (53) přes všechny módy; vyjde výraz

$$f = \exp\left(-\sum_s \kappa_s^2 \langle Q_s^2 \rangle\right) \left(1 + \frac{1}{4} \sum_s \kappa_s^4 \langle Q_s^2 \rangle^2 + \dots\right), \quad (55)$$

kde sumu v argumentu exponenciály lze podle (54) ztotožnit s $\langle (\mathbf{K} \cdot \mathbf{q})^2 \rangle$ (nezávislost normálních módů), zatímco druhá suma i další vytečkované členy pro nekonečnou PL ($N \rightarrow \infty$) vymizí; výsledek tedy je

$$f = \exp\left\{-\langle (\mathbf{K} \cdot \mathbf{q})^2 \rangle\right\}, \quad (56)$$

což je tzv. Lambův-Mössbauerův faktor: relativní intenzita čáry s neposunutou frekvencí Ω_0 je dána střední hodnotou kvadrátu výchylky jádra ve směru emitovaného fotonu

7.2 Kvantový popis pohybu jader

- v tomto případě popisujeme klasicky pouze el.-mag. pole; pro kmity jader i jaderné vnitřní stupně volnosti použijeme kvantový popis
- pro jádro v poli jediného oscilátoru s hamiltoniánem

$$\hat{H}_{\text{osc}} = \frac{\hat{p}^2}{2M} + \frac{M\omega^2}{2} \hat{q}^2, \quad (57)$$

jehož vlastní hodnoty jsou $E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$, kde $n \in \{0, 1, \dots\}$, a pro počáteční kvantový stav $|i\rangle$ s jádrem v excitovaném stavu a oscilátorem ve stavu n a pro konečný stav $|f\rangle$ s jádrem v základním stavu a oscilátorem ve stavu n' dostaneme pro interakční hamiltonián [srv. (47)]

$$\begin{aligned} \hat{H}'(t) &\sim \exp(i\Omega t) \exp(-iK\hat{q}), \\ \langle f | \hat{H}'_D(t) | i \rangle &\sim \exp\{i[\Omega - \Omega_0 + (n' - n)\omega]t\} C_{n'n}, \end{aligned} \quad (58)$$

kde $C_{n'n}$ značí maticový element

$$C_{n'n} = \langle n' | \exp(-iK\hat{q}) | n \rangle. \quad (59)$$

Z časové závislosti (58) plyne pravděpodobnost přechodu za jednotku času

$$w_{fi}(\Omega) \sim |C_{n'n}|^2 \delta(\Omega - \Omega_0 + (n' - n)\omega), \quad (60)$$

tj. přechod pro frekvenci Ω posunutou vzhledem k Ω_0 o $(n' - n)\omega$; intenzity jednotlivých přechodů budou úměrné $|C_{n'n}|^2$.

- maticové elementy $C_{n'n}$ splňují sumační pravidlo

$$\sum_{n'=0}^{\infty} |C_{n'n}|^2 = 1, \quad (61)$$

takže C_{nn}^2 udává relativní intenzitu komponenty s nezměněnou frekvencí Ω_0 (C_{nn} jsou reálné)

- spektrum souboru identických jader o teplotě T bude obsahovat čáru s frekvencí Ω_0 s relativní intenzitou $\langle C_{nn}^2 \rangle$, kde $\langle X_n \rangle \equiv \sum_{n=0}^{\infty} \rho_n X_n$ značí statistické středování s boltzmannovským rozdělením, tj. $\rho_n \sim \exp(-\beta E_n)$ (viz dodatek C); s užitím (97) lze pro $\langle C_{nn}^2 \rangle$ získat dolní odhad

$$\begin{aligned} \langle C_{nn}^2 \rangle &\geq \langle C_{nn} \rangle^2, \\ \langle C_{nn} \rangle &= \langle \exp(-iK\hat{q}) \rangle = \exp\left(-\frac{K^2}{2} \langle \hat{q}^2 \rangle\right), \end{aligned} \quad (62)$$

který je kvantovou analogií klasického odhadu (52)

- přesnější výpočet $\langle C_{nn}^2 \rangle$ lze snadno provést jen ve fyzikálně významné limitě $K \rightarrow 0$; z Taylorova rozvoje exponenciály v (59) do členů $\sim K^4$ se získá

$$\langle C_{nn}^2 \rangle - \langle C_{nn} \rangle^2 \approx \frac{K^4}{4} \left(\langle \langle n | \hat{q}^2 | n \rangle^2 \rangle - \langle \hat{q}^2 \rangle^2 \right) . \quad (63)$$

Díky vztahu $\langle n | \hat{q}^2 | n \rangle = E_n / (M\omega^2)$ lze pravou stranu v (63) vyjádřit pomocí stavové sumy harmonického oscilátoru; výsledek lze psát ve tvaru [srv. (53)]

$$\langle C_{nn}^2 \rangle = \exp(-K^2 \langle \hat{q}^2 \rangle) \left[1 + \frac{K^4}{4} \left(\langle \hat{q}^2 \rangle^2 - \langle \hat{q}^2 \rangle_0^2 \right) + \dots \right] , \quad (64)$$

kde $\langle \hat{q}^2 \rangle_0 = \hbar / (2M\omega)$ značí kvadrát výchylky oscilátoru v základním stavu. Poznamenejme pro úplnost, že přesný vztah zní:

$$\langle C_{nn}^2 \rangle = \exp(-K^2 \langle \hat{q}^2 \rangle) J_0 \left(i K^2 \sqrt{\langle \hat{q}^2 \rangle^2 - \langle \hat{q}^2 \rangle_0^2} \right) , \quad (65)$$

což je opět analogické výrazu klasickému (53).

- pro jádro v nekonečné PL lze opět přejít k normálním souřadnicím; vyjde, že intenzita čáry s nezměněnou frekvencí Ω_0 (tj. četnost jaderného přechodu nedoprovázeného změnou fononového stavu PL) je dána kvantovým Lamb-Mössbauerovým faktorem

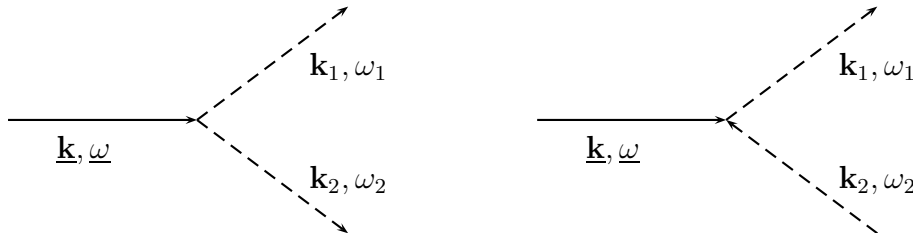
$$f = \exp \left\{ - \langle (\mathbf{K} \cdot \hat{\mathbf{q}})^2 \rangle \right\} . \quad (66)$$

Jeho hodnota je menší než v přístupu klasickém (56), zejména pro nízké teploty, avšak dostatečná pro pozorování a využití Mössbauerova jevu.

8 Fonony - experiment

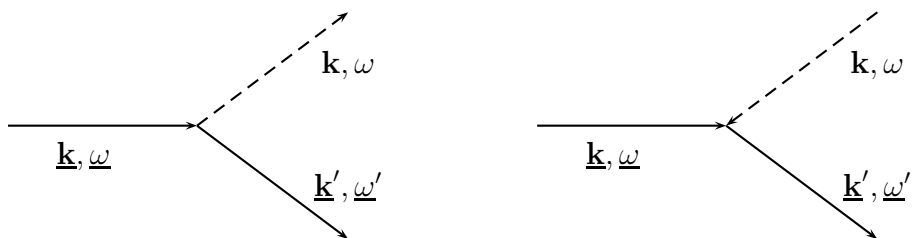
- fononové energie: 0.01 – 0.1 eV (frekvence $\sim 10^{13}$ Hz)
- absorpce el.-mag. záření (fotonů)
- rozptyl, difrakce: fotonů, neutronů
- zákon zachování energie: fonon $\dots \hbar\omega_j(\mathbf{k})$
- zákon zachování impulsu: fonon $\dots \hbar(\mathbf{k} + \mathbf{G})$
- *Infračervená absorpce*
- lze prakticky zanedbat impuls fotonů

- absorpce pro frekvence rovné frekvencím transverzálních optických fononů pro $\mathbf{k} = \Gamma$
- vícefononové procesy



- *Rozptyl optických fotonů na fononech*

- energie fotonů 1 – 10 eV
- bez změny energie fotonu: Rayleighův rozptyl
- s účastí (emise, absorpce) fononu optického: Ramanův rozptyl
akustického: Brillouinův rozptyl



- *Rozptyl rentgenového záření na fononech*

- obtížnost měřit změny energie fotonů

- *Rozptyl neutronů na fononech*

- energie neutronů $10^{-2} - 1$ eV
- možnost sledovat jak změny energie, tak impulsu [tj. disperzní závislost $\omega_j(\mathbf{k})$]

- *Teplotní závislost intenzity difrakčních maxim (neutrony, rtg. záření)*

- $\hbar\mathbf{K}$ značí přenesený impuls ($\mathbf{K} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$)
- uvažujeme jen Bravaisovy mřížky ($\mathbf{R} = \mathbf{T}$)
- bez fononů je intenzita $I \sim AA^*$, kde amplituda A je

$$A \sim \sum_{\mathbf{R}} \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}) \sim \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{K} - \mathbf{G}) , \quad (67)$$

tj. maxima pro $\mathbf{K} = \mathbf{G}$ (Braggova podmínka)

- se zahrnutím fononů nutno vzít

$$A \rightarrow \langle A \rangle \sim \left\langle \sum_{\mathbf{R}} \exp[i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{R} + \mathbf{q}_{\mathbf{R}})] \right\rangle \quad (68)$$

kde $\langle \dots \rangle$ zahrnuje kvantově-mechanické středování přes jednotlivé fononové stavy a statistické středování při dané teplotě T

- středování amplitudy $\Longleftrightarrow$ fononový stav nezměněn

- pro $\langle A \rangle$ s využitím normálních souřadnic a vztahu (97) vyjde

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &\sim \sum_{\mathbf{R}} \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}) \langle \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{q}_{\mathbf{R}}) \rangle , \\ \langle \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{q}_{\mathbf{R}}) \rangle &= \exp \left\{ -\frac{1}{2} \langle (\mathbf{K} \cdot \mathbf{q}_{\mathbf{R}})^2 \rangle \right\} \equiv \exp(-W) , \\ W &= \frac{1}{2} \langle (\mathbf{K} \cdot \mathbf{q}_{\mathbf{R}})^2 \rangle , \end{aligned} \quad (69)$$

kde W je úměrné střední hodnotě kvadrátu výchylky jádra ve směru vektoru $\mathbf{K}$; přitom W závisí na velikosti vektoru $\mathbf{K}$, ale nezávisí na $\mathbf{R}$ [srv. (42)]

- pro intenzitu pak vyjde

$$I \sim |\langle A \rangle|^2 \sim \exp(-2W) \left| \sum_{\mathbf{R}} \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}) \right|^2 , \quad (70)$$

čili maxima intenzity jsou opět pro $\mathbf{K} = \mathbf{G}$, ale intenzita v těch maximech je snížena příslušným Debye-Wallerovým faktorem $\exp(-2W)$

- podobnost Debye-Wallerova a Lamb-Mössbauera faktoru [srv. (66)]

A Vliv hraničních podmínek na spektrum

Pro jednodimenzionální řetízek délky N složený ze stejných atomů kmitajících jen v jednom směru a se silovou maticí spojující jen nejbližší sousedy se problém nalezení spektra kmitů zredukuje v podstatě na dva případy (oba s maticemi v indexech $m, n = 1, 2, \dots, N$).

- *Volné hraniční podmínky:*

Příslušná dynamická matice je (až na nepodstatné přeskálování a posuvy na ose $\lambda = \omega^2$) ekvivalentní matici:

$$D_{mn} = \delta_{m,n+1} + \delta_{m+1,n} , \quad (71)$$

jejíž vlastní hodnoty λ_n a jim příslušející (nenormalizované) vlastní vektory $|\bar{n}\rangle$ jsou dány vztahy:

$$\lambda_n = 2 \cos\left(\frac{\pi n}{N+1}\right) , \quad \langle m|\bar{n}\rangle = \sin\left(\frac{\pi mn}{N+1}\right) . \quad (72)$$

Poslední vztah využívá Diracovy symboliky: $\langle m|\bar{n}\rangle$ značí amplitudu vlastního vektoru $|\bar{n}\rangle$ na m -tém uzlu. Pro $N \rightarrow \infty$ vyplní vlastní hodnoty celý interval $\lambda \in (-2, 2)$, a to s hustotou $w(\lambda) = \pi^{-1}(4 - \lambda^2)^{-1/2}$.

Poznámka: Přesněji řečeno odpovídá matice (71) případu, kdy atomy s $1 \leq n \leq N$ kmitají, zatímco ostatní atomy nekonečného řetízku ($n \leq 0$, $n \geq N+1$) jsou pevně drženy ve svých rovnovážných polohách.

- *Periodické hraniční podmínky:*

Příslušná dynamická matice je ekvivalentní matici:

$$D_{mn} = \delta_{m,n+1} + \delta_{m+1,n} + \delta_{m,1} \delta_{n,N} + \delta_{m,N} \delta_{n,1} , \quad (73)$$

kde poslední dva členy popisují interakci prvního a N -tého atomu. Vlastní hodnoty λ_n a příslušné vlastní vektory $|\bar{n}\rangle$ jsou tentokrát rovny:

$$\lambda_n = 2 \cos\left(\frac{2\pi n}{N}\right) , \quad \langle m|\bar{n}\rangle = \exp\left(\frac{2\pi i mn}{N}\right) . \quad (74)$$

Pro $N \rightarrow \infty$ vyplní vlastní hodnoty stejný interval a se stejnou hustotou $w(\lambda)$ jako v předchozím případě.

B Fourierovy transformace v případě jedné dimenze

Uvažujeme pro jednoduchost pouze kmitý v jediném směru, takže index α odpadne, a dále vezmeme pouze jeden atom v hmotné bázi, takže index **B**

také odpadne. Mřížkové uzly číslujeme pomocí $n \in \mathcal{Z}$.

Periodické hraniční podmínky (10) s periodou N znamenají

$$q_{n+N} = q_n \quad (75)$$

pro všechna $n \in \mathcal{Z}$. Pro takové periodické posloupnosti můžeme psát jejich Fourierův rozklad ve tvaru (diskrétní Fourierova transformace):

$$q_n = \sum_{m=0}^{N-1} c_m \exp\left(\frac{2\pi i m n}{N}\right) , \quad (76)$$

kde konstanty c_m , $m = 0, 1, \dots, N-1$, jsou libovolné. Inverzní vztah zní

$$c_m = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} q_n \exp\left(-\frac{2\pi i m n}{N}\right) . \quad (77)$$

Dodefinujeme-li c_m periodicky pro všechna celá m :

$$c_{m+N} = c_m , \quad (78)$$

pak v (76, 77) lze počítat přes libovolnou posloupnost délky N ($\equiv P.D.N$). Potom lze (76, 77) psát ve tvaru

$$q_n = \sum_m^{P.D.N} U_{nm} c_m , \quad c_m = \sum_n^{P.D.N} (U^{-1})_{mn} q_n , \quad (79)$$

kde elementy matic U a U^{-1} jsou dány pomocí

$$U_{nm} = \exp\left(\frac{2\pi i m n}{N}\right) , \quad (U^{-1})_{mn} = \frac{1}{N} \exp\left(-\frac{2\pi i m n}{N}\right) . \quad (80)$$

Periodičnost (translační invariance) dynamické matice (8) znamená, že

$$D_{nn'} = D_{(n+t)(n'+t)} \quad (81)$$

pro všechna $n, n', t \in \mathcal{Z}$.

Poznámka: Fyzikální důvody vedou k předpokladu konečného dosahu interakcí, což pro dynamickou matici znamená, že existuje nějaká kladná veličina L taková, že

$$|n - n'| > L \implies D_{nn'} = 0 . \quad (82)$$

Volba periodických hraničních podmínek ovšem vede k požadavku

$$D_{(n+N)n'} = D_{nn'} = D_{n(n'+N)} , \quad (83)$$

který je s (82) ve sporu. Pokud ale volíme $N \gg L$ (nebo aspoň $N > 2L$), lze (83) považovat za změnu původní konečnědosahové dynamické matice (82). Tato změna se týká jen maticových elementů $D_{nn'}$ pro $|n - n'| \geq N - L$ a na konečném výsledku se neprojeví (viz níže).

Počítejme nyní matici $\tilde{D} = U^{-1}DU$, jejíž spektrum je shodné se spektrem dynamické matice D . Dostaneme postupně ($0 \leq m, m' < N$):

$$\begin{aligned}
\tilde{D}_{mm'} &= \sum_{nn'}^{P.D.N} (U^{-1})_{mn} D_{nn'} U_{n'm'} \\
&= \frac{1}{N} \sum_{nn'}^{P.D.N} \exp\left[\frac{2\pi i}{N}(-mn + m'n')\right] D_{nn'} \quad [n' = n + t] \\
&= \frac{1}{N} \sum_{nt}^{P.D.N} \exp\left\{\frac{2\pi i}{N}[(m' - m)n + m't]\right\} D_{n(n+t)} \quad [D_{n(n+t)} = D_{0t}] \\
&= \frac{1}{N} \sum_n^{P.D.N} \exp\left[\frac{2\pi i}{N}(m' - m)n\right] \sum_t^{P.D.N} \exp\left(\frac{2\pi i m' t}{N}\right) D_{0t} \\
&= \delta_{mm'} \sum_t^{P.D.N} \exp\left(\frac{2\pi i m t}{N}\right) D_{0t} .
\end{aligned} \tag{84}$$

Zde jsme v posledním kroku využili vztahu

$$\frac{1}{N} \sum_n^{P.D.N} \exp\left[\frac{2\pi i}{N}(m' - m)n\right] = \delta_{mm'} , \tag{85}$$

který lze snadno dokázat pomocí vzorce pro součet geometrické řady. Hlavní výsledek (84) spočívá v diagonálním tvaru matice $\tilde{D}_{mm'}$.

Výsledek lze přepsat do tvaru:

$$\tilde{D}_{mm'} = \delta_{mm'} \tilde{D}(k_m) , \tag{86}$$

kde (pro velké N a pro $0 \leq m < N$)

$$k_m = \frac{2\pi m}{N} \tag{87}$$

je kvazispojitá proměnná z intervalu $[0, 2\pi)$ a

$$\tilde{D}(k) = \sum_t \exp(ikt) D_{0t} \tag{88}$$

je periodická funkce reálné proměnné k (s periodou 2π); vztah (88) je její Fourierovou řadou.

Poznámka: Součet v (88) se provádí přes libovolnou $P.D.N$ a s maticovými elementy D_{0t} změněnými podle (83). Pokud tedy sčítáme přes $-(N/2) \leq$

$t \leq (N - 1)/2$, pak součet fakticky obsahuje jen členy pro $-L \leq t \leq L$, a to díky (82) a předpokladu $N \gg L$, tj. obsahuje jen původní (nezměněné) maticové elementy dynamické matice. S nimi pak lze – opět díky jejich konečnému dosahu (82) – rozšířit součet v (88) na všechna $t \in \mathcal{Z}$. Funkce $\tilde{D}(k)$ definovaná z původních elementů dynamické matice vztahem (88) tedy na N nezávisí.

C Statistické vlastnosti harmonického oscilátoru

- *Klasický případ:*

Pro jediný harmonický oscilátor s jednotkovou hmotou a frekvencí ω máme hamiltonián [srv. (24)]

$$H(P, Q) = \frac{1}{2} (P^2 + \omega^2 Q^2) . \quad (89)$$

Při teplotě T je statistické středování $\langle \dots \rangle$ definováno vztahem

$$\langle f(P, Q) \rangle = \frac{\int \exp(-\beta H(P, Q)) f(P, Q) dP dQ}{\int \exp(-\beta H(P, Q)) dP dQ} , \quad (90)$$

kde $f(P, Q)$ je libovolná funkce ve fázovém prostoru a $\beta = (k_B T)^{-1}$. S užitím gaussovského integrálu

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{x^2}{2} + hx\right) dx = \sqrt{2\pi} \exp\left(\frac{h^2}{2}\right) \quad (91)$$

lze dokázat platnost následujících vztahů:

$$\langle P^2 \rangle = \omega^2 \langle Q^2 \rangle = \langle H(P, Q) \rangle = k_B T , \quad (92)$$

$$\langle \exp(cQ) \rangle = \exp\left(\frac{c^2}{2} \langle Q^2 \rangle\right) , \quad (93)$$

kde c je libovolná (i komplexní) konstanta.

- *Kvantový případ:*

Kvantovou analogií klasického hamiltoniánu (89) je

$$\hat{H} = \frac{1}{2} (\hat{P}^2 + \omega^2 \hat{Q}^2) = \hbar\omega \left(\hat{n} + \frac{1}{2}\right) , \quad (94)$$

kde $\hat{n}$ je operátor počtu kvant [srv. (35)]. Kvantové statistické středování $\langle \dots \rangle$ je definováno pomocí

$$\langle \hat{f} \rangle = \frac{\text{Tr} [\exp(-\beta \hat{H}) \hat{f}]}{\text{Tr} [\exp(-\beta \hat{H})]} , \quad (95)$$

kde $\hat{f}$ je libovolný hermiteovský operátor a Tr značí stopu operátoru. Ze známého spektra hamiltoniánu (94) lze pomocí součtu nekonečné geometrické řady a pomocí viriálového teorému odvodit vztahy

$$\begin{aligned} \langle \hat{n} \rangle &= \frac{1}{\exp(\beta \hbar \omega) - 1} , \\ \langle \hat{H} \rangle &= \langle \hat{P}^2 \rangle = \omega^2 \langle \hat{Q}^2 \rangle = \frac{\hbar \omega}{2} \coth\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right) . \end{aligned} \quad (96)$$

Pro $\hbar \rightarrow 0$ (klasická limita), nebo pro $T \rightarrow \infty$ (limita vysokých teplot) přejde kvantový výraz pro střední hodnotu hamiltoniánu v klasický (92). Dále lze dokázat platnost vztahu

$$\langle \exp(c \hat{Q}) \rangle = \exp\left(\frac{c^2}{2} \langle \hat{Q}^2 \rangle\right) , \quad (97)$$

v naprosté analogii s klasickým vztahem (92).