

FONÓNY → kvantová teória

A) Adiabatická priblíženie

hamiltonian súčet častí: $H = \underbrace{T_{el} + T_{ion}}_{\text{kinetická energia}} + \underbrace{H_{ee} + H_{ii} + H_{ei}}_{\text{Coulombovská energia}} \quad (1)$

$\vec{r}_i$... miera elektrónov

$\vec{R}_i$... miera iónov

Adiabatická priblíženie: elektróny sú omnoho rýchlejšie ako ióny
 → pevná konfigurácia iónov $\vec{R}$
 elektróny máme popísať pomocou $\psi(\vec{r}, \vec{R})$:

$$[T_{el}(\vec{r}) + H_{ee}(\vec{r}) + H_{ei}(\vec{r}, \vec{R})] \psi(\vec{r}, \vec{R}) = E_e(\vec{R}) \psi(\vec{r}, \vec{R})$$

($\vec{R}$ je parameter)

celková vlnná funkcia: $\Psi = \psi(\vec{R}) \psi(\vec{r}, \vec{R})$

Dokážeme, že $H\Psi = E\Psi$ za $H \neq$ konštanty (1)

Prípad

$$T_{ion} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \frac{\partial^2}{\partial R_i^2}$$

$$T_{ion} \Psi = \psi T_{ion} \psi(\vec{r}, \vec{R}) + \psi(\vec{r}, \vec{R}) T_{ion} \psi(\vec{R}) = \psi T_{ion} \psi + \sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \frac{\partial \psi}{\partial R_i} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial R_i}$$

Potom $H\Psi = E\Psi$ máme písať:

$$E\Psi = \psi(\vec{r}, \vec{R}) [T_{ion}(\vec{R}) + H_{ii}(\vec{R}) + E_e(\vec{R})] \psi(\vec{R}) + \underbrace{\psi T_{ion} \psi - \sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \frac{\partial \psi}{\partial R_i} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial R_i}}_{\text{adiabatická priblíženie}}$$

adiabatická priblíženie
 je veľko-členy zanedbávajúc

totalizácia: počítajme $\int d^3r \int d^3R \Psi^* [\psi T_{ion} \psi - \sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \frac{\partial \psi}{\partial R_i} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial R_i}] =$ korekcia
 a ukážeme, že táto korekcia má malý vplyv na celkovú energiu

$$konecna = \int d^3r \psi^* T_{kin} \psi - \sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \int d^3R \psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial R_i^2} \cdot \int d^3r \psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial R_i^2}$$

kedže $\psi(\vec{r})$ máme normalizované, máme $\int d^3r \psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial R_i^2} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial R_i} \int |\psi|^2 d\vec{r}$
 lebo $\int d^3R |\psi(R)|^2 = 1$ $\rightarrow = 0$ (normovaná vln. funkcia)

$$Teda \quad konecna = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \int d^3R \psi^*(\vec{r}, R) \frac{\partial^2}{\partial R_i^2} \psi(\vec{r}, R)$$

$\downarrow$ odhad: $\approx \left(\frac{m}{M} \right) \cdot \text{kinetická energia elektrónu}$
 $\sim \frac{1}{2000} \ll 1 \rightarrow \text{zanedbat'!}$

Teda v adiabatickom približovaní

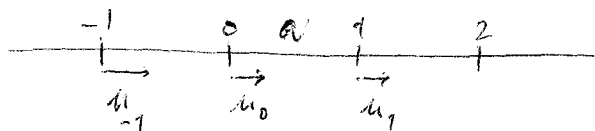
$$H\psi = E\psi \rightarrow \boxed{\left[T_{kin}(R) + H_{ei}(R) + E_e(R) \right] \varphi(R) = E \varphi(R)}$$

$\hookrightarrow$ potenciálna energia $V(R)$
 $\hookrightarrow$ kvôli $E_e(R)$ má je iba málo príspevok energie!

B) Klasicke kvá kvantové modely - 1D prípad

• model s jednoduchošou latou

jednoduchý model:



$$V = \frac{K}{2} \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2$$

$$\text{Lagrangian: } L = \frac{M}{2} \sum_n \dot{u}_n^2 - \frac{K}{2} \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2$$

polynomálna rovnica

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{u}_n} \right) = \frac{\partial L}{\partial u_n} \rightarrow M \ddot{u}_n = -K(2u_n - u_{n+1} - u_{n-1})$$

spektrum makroskopické křivky není ostrý
počínající (až konečné koncentrace) → volba

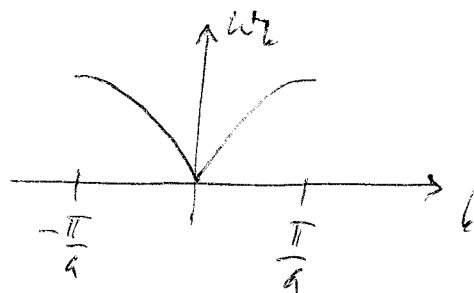
jednoduchý případ: $u_{n+N} = u_n$

Fourier: $u_n \propto e^{ikna}$ → zvolíme $k = \frac{2\pi}{Na}$ (celé číslo)

navíc, k a $k \pm \frac{2\pi}{a}$ vedou na to samé fyzikálně

→ obvyklé na $-\frac{\pi}{a} \leq k < \frac{\pi}{a}$ — N hodnot k
(= počet atomů v křivce)

$$\rightarrow \boxed{\omega_k = \Omega \sqrt{2(1 - \cos ka)}} \quad \Omega = \sqrt{\frac{K}{M}}$$

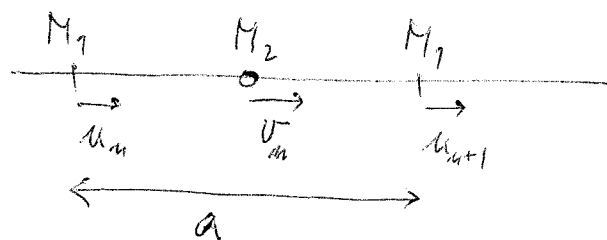


pro $k \rightarrow 0$: $\omega_k = v k \rightarrow$ zvuková rychlost!

$$v = \Omega a$$

rychlost zvuku

• analýza a dynamika systému



$$V = \frac{K}{2} \sum_n \left[(v_n - u_n)^2 + (u_{n+1} - v_n)^2 \right], \quad T = \frac{1}{2} \sum_n \left[M_1 \dot{u}_n^2 + M_2 \dot{v}_n^2 \right]$$

$$L = T - V$$

hybné rovnice:

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

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

4 Ansatz: $u_n = u e^{i(kan - \omega t)}$

$v_n = v e^{i(kan - \omega t)}$

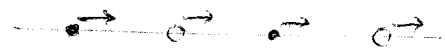
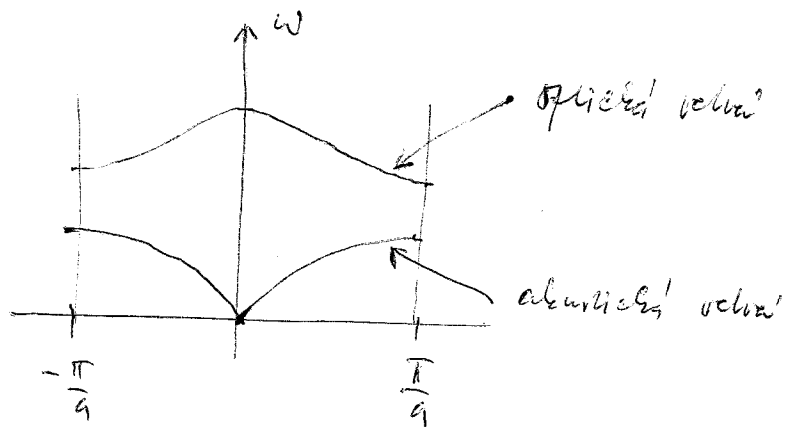
polymer' rovnice:

$$\begin{pmatrix} 2K - M_1 \omega^2 & -(1 + e^{-ika})K \\ -(1 + e^{ika})K & 2K - M_2 \omega^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = 0 \quad (*)$$

determinant = 0

$$M_1 M_2 \omega^4 - 2K(M_1 + M_2) \omega^2 + 2K^2(1 - \cos ka) = 0$$

$$\omega^2 = \frac{K(M_1 + M_2) \pm K \sqrt{(M_1 + M_2)^2 - 2M_1 M_2(1 - \cos ka)}}{M_1 M_2}$$



$k \rightarrow 0: \omega_- = v k, \quad v = a \sqrt{\frac{K}{2(M_1 + M_2)}}$

$$\omega_+^2 = 2K \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)$$

$k \rightarrow \pm \frac{\pi}{a}: \quad \left. \begin{aligned} \omega_+^2 &= \frac{2K}{M_1} \\ \omega_-^2 &= \frac{2K}{M_2} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &\text{mnozí všim existují také tzv. f'z.} \\ &\text{Ten takhle, ab } M_1 = M_2. \\ &(\text{Vždy dostaneme směr ten s jehož směrem k'item!}) \end{aligned}$

amplitudy u, v pro $k \rightarrow 0$:

z (*) máme

$$v = \left(1 - \frac{M_2 \omega^2}{2K} \right) u$$

akustická věta: $v \approx u \dots$ kmily posouvají se
v stejném směru

optická věta: $v \approx -\frac{M_1}{M_2} u \dots$ kmily posouvají se
v opačných směrech!

c) FONONY - vlnový funkci 3D mřížky

R = index mřížkové buňky

s = index atomu v b. t. y
 $s = 1, \dots, 2$

$\vec{u}_{R_s}$ = výchylka atomu R_s
 od rovnovážné polohy

$$L = \frac{1}{2} \sum_{R_s} M_s (\dot{\vec{u}}_{R_s})^2 - \frac{1}{2} \sum_{RR'} \sum_{ss'} \sum_{\alpha\alpha'} K_{ss'}^{\alpha\alpha'}(R, R') u_{R_s}^{\alpha} u_{R'_s}^{\alpha'} \quad (1)$$

transl. invariantní: $K_{ss'}^{\alpha\alpha'}(R+\rho, R'+\rho) = K_{ss'}^{\alpha\alpha'}(R, R')$

symetria: $K_{ss'}^{\alpha\alpha'}(R, R') = K_{s's}^{\alpha'\alpha}(R', R)$

polytr. rovnice:

$$M_s \ddot{u}_{R_s}^{\alpha} = - \sum_{R'_s \alpha'} K_{ss'}^{\alpha\alpha'}(R, R') u_{R'_s}^{\alpha'}$$

Ansatz:

$$u_{R_s}^{\alpha} = \frac{1}{\sqrt{M_s}} e_s^{\alpha}(k) e^{ik \cdot R - i\omega t}$$

$$D_{ss'}^{\alpha\alpha'}(k) e_s^{\alpha'}(k) = \omega^2 e_s^{\alpha}(k)$$

tedy

$$D_{ss'}^{\alpha\alpha'}(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{M_s M_{s'}}} \sum_{R'} K_{ss'}^{\alpha\alpha'}(R, R') e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}' - \vec{R})} \quad (2)$$

→ dynamická matice $\alpha s \Rightarrow 3s$ hodnot $\rightarrow 3n \times 3n$ matice

$$D_{ss'}^{\alpha\alpha'}(\vec{k})^* = D_{s's}^{\alpha'\alpha}(\vec{k}) \rightarrow D \text{ je hermitovská}$$

→ reálné vlastní čísla $\rightarrow 3$ akustické módy
 $\rightarrow 3n-3$ optických módů

6

vl. vektory $e_s^\alpha(k\lambda)$, $\lambda = 1, \dots, 3n$.

vl. hodnoty $\omega_{k\lambda}^2$

$$D_{ss'}^{\alpha\alpha'}(k) e_{s'}^{\alpha'}(k\lambda) = \omega_{k\lambda}^2 e_s^\alpha(k\lambda) \quad (3)$$

mažeme $D_{ss'}^{\alpha\alpha'}(-k) = -D_{s's}^{\alpha'\alpha}(k)$

mažeme komplexní združení + to znamená $k \rightarrow -k$:

$$D_{ss'}^{\alpha\alpha'}(k) e_{s'}^{\alpha'}(-k\lambda)^* = \omega_{-k\lambda}^2 e_s^\alpha(-k\lambda)^*$$

→ možno získať

$$\boxed{\vec{e}_s(k\lambda)^* = \vec{e}_s(-k\lambda)} \quad \boxed{\omega_{k\lambda}^2 = \omega_{-k\lambda}^2} \quad (4)$$

normalizácia:

$$\sum_{\lambda} e_s^\alpha(k\lambda)^* e_{s'}^{\alpha'}(k\lambda) = \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{ss'}$$

ortogonalizácia:

$$\sum_{\alpha s} e_s^\alpha(k\lambda)^* e_s^\alpha(k\lambda') = \delta_{\lambda\lambda'} \quad (5)$$

Výrobcene' pole nýčlytick možno písať

$$\vec{u}_{R_0} = \frac{1}{\sqrt{NM_0}} \sum_{k\lambda} Q_{k\lambda} \vec{e}_s(k\lambda) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$$

$N \cdot 3n$ veličín

$k = N$ hodnôt

$\lambda = 3n$ hodnôt

(6) $Q_{k\lambda}$ -- fyzikálne
nízke hodnoty

$$Q_{k\lambda} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{R_0} \sqrt{M_0} \vec{u}_{R_0} \cdot \vec{e}_s(k\lambda)^* e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} \quad \text{invertovaná transformácia} \quad (6')$$

7
Dobrodne do (1) vyjadrenie (6): $L = T - V$

$$V = \frac{1}{2} \sum_{k\lambda} \omega_{k\lambda}^2 Q_{k\lambda} Q_{-k\lambda} \quad (\text{pouiti (5) a } \frac{1}{N} \sum_k e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} = \delta_{R0})$$

to (6) vyplyva:

$$\dot{\vec{u}}_{R0} = \frac{1}{\sqrt{NM_0}} \sum_{k\lambda} \dot{Q}_{k\lambda} \vec{e}_s(k\lambda) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$$

preto kinetická energia

$$T = \frac{1}{2} \sum_{k\lambda} \dot{Q}_{k\lambda} \dot{Q}_{-k\lambda}$$

$$L = \frac{1}{2} \sum_{k\lambda} [\dot{Q}_{k\lambda} \dot{Q}_{-k\lambda} - \omega_{k\lambda}^2 Q_{k\lambda} Q_{-k\lambda}] \quad (7)$$

hamiltonián $H = \sum_{k\lambda} P_{k\lambda} \dot{Q}_{k\lambda} - L$

$$P_{k\lambda} = \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_{k\lambda}} = \dot{Q}_{-k\lambda} \quad \text{--> zoviesobená' fyzikálna}$$

↳ dobrodne to $\dot{Q}_{-k\lambda}$ + rovnice 6' a pouiti $\vec{P}_{R0} = M_0 \dot{\vec{u}}_{R0}$

$$P_{k\lambda} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{R0} \frac{1}{\sqrt{M_0}} \vec{P}_{R0} \cdot \vec{e}_s(k\lambda) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \quad (8)$$

invertná transformácia

$$\vec{P}_{R0} = \sqrt{\frac{M_0}{N}} \sum_{k\lambda} P_{k\lambda} \vec{e}_s(k\lambda)^* e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} \quad (8')$$

$$H = \frac{1}{2} \sum_{k\lambda} [P_{k\lambda} P_{-k\lambda} + \omega_{k\lambda}^2 Q_{k\lambda} Q_{-k\lambda}] \quad (9) \quad \text{Hamiltonián}$$

↳ systém vzájomných harmonických oscilátorov