تقریب بورن - اوپنهایمر یا تقریب آدیاباتیک

این تقریب همان چیزیست که به هنگام حل معادله شرودینگر برای ملکولها بکار میرود. درسالهای پیش چند جلسه از دوره ماده چگال و فیزیک بس‌ذره‌ای را به بررسی جسم جامد ئیدروژن تخصیص دادم. این جسم جزء جامدات کوانتومی است و واحدهای برهمکنش کننده آن ملکولهای ئیدروژنند. البته این جسم در فشارهای فوق‌العاده زیاد، یعنی بیش از چندین میلیون بار به فلز ئیدروژن تبدیل شده و ملکولهایش می‌شکنند. در هر صورت برای آنکه درباره چنین جسمی حرف بزنیم اول نیاز داریم درباره ملکول ئیدروژن حرف بزنیم.

ملکول ئیدروژن مرکب از دو هسته و دو الکترون است، کلید حل معادله شرودینگر این چهار ذره در این نکته نهفته است که الکترونها از پروتونها سبکترند و در نتیجه حرکت هسته‌ها از حرکت الکترونها بسیار کندتر است.

اساس تقریب آدیاباتیک و یا تقریب بورن - اوپنهایمر هم همین نکته است. در اینجا بدلیل آهسته بودن حرکت هسته‌ها در مقایسه با حرکت الکترونها ابتدا آنها را ایستاده در نظرمی‌گیریم و معادله شرودینگر را برای دو الکترون واقع در میدان هسته‌های ایستاده حل می‌کنیم. انرژی بدست آمده تابعی از فاصله بین دو هسته می‌شود. بعد از آن به معادله شرودینگر برای دو هسته می‌نگریم. اینک هسته‌ها در پتانسیل میانگینی که الکترونها ایجاد کرده‌اند در حرکتند. با حل این معادله تابع موج کل دستگاه، یعنی حاصلضرب تابع موج الکترونی و هسته‌ای بدست می‌آید. برای جزئیات بیشتر به کتاب

Solid Hydrogen Jan-Van Kranendank, 1983

مراجعه کنید. بحث جامد ئیدروژن را فعلاً" کنار می‌گذاریم و به بحث درباره تقریب آدیاباتیک برمی‌گردیم.

برای جامدات هم در عمل از همین تقریب که هسته‌ها در مقایسه با الکترونها حرکت کندی دارند استفاده می‌کنیم. هامیلتونی یک جامد را یکبار دیگر می‌نویسیم.

$$H = \underbrace{\sum_l \frac{P_l^2}{2M_l} + V(R_l)}_{H_p} + \underbrace{\sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_{i,l} U(\vec{r}_i, \vec{R}_l)}_{H_{el}} + \underbrace{}_{H_{e-p}}$$

$$H = H_p + H_{el}$$

$V(R_p) = V(R_l - R_{l'})$ برهمکنش مستقیم یونها با یکدیگر است و انرژی پتانسیل موثر بین یونها را مشخص می‌کند و طیف فونونی را می‌دهد.

در اینجا نیز ابتدا یونها را ایستاده فرض می‌کنیم و بخش الکترونی هامیلتونی را مجزا می‌کنیم.

$$H_{el} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i,l} U(\vec{r}_i, \vec{R}_l) + \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

سرعت الکترونها در نزدیکی سطح فرمی حدود 10^8 cm/s است در حالی که سرعت یونها در حدود دمای گداز

فرض می‌کنیم $\Phi(\vec{u},\vec{r})$ جواب معادله شرودینگر

$$H_e(\vec{u})\,\Phi(\vec{u},\vec{r}) = \mathcal{E}_e(\vec{u})\,\Phi(\vec{u},\vec{r}) \qquad \vec{R}_\rho = \vec{R}_\rho^{\circ} + \vec{u}_\rho$$

باشد. $\vec{r}$ برای مختصات الکترونی و $\vec{u}$ برای مختصات تغییر مکان یونها بکار رفته است.
حالا بدنبال جوابی از نوع

$$\chi(\vec{u},\vec{r}) = \psi(\vec{u})\,\Phi(\vec{u},\vec{r})$$

می‌گردیم. با قراردادن تابع χ در معادله شرودینگر دستگاه

$$H\chi(\vec{u},\vec{r}) = -\sum_\rho \frac{\hbar^2}{2M_\rho}\frac{\partial^2}{\partial \vec{u}_\rho^2}\,\psi(\vec{u})\,\Phi(\vec{u},\vec{r})$$

$$+ V(\vec{u})\,\psi(\vec{u})\,\Phi(\vec{u},\vec{r}) + \mathcal{E}_e(\vec{u})\,\psi(\vec{u})\,\Phi(\vec{u},\vec{r})$$

$$H\chi(\vec{u},\vec{r}) = \Phi_R(\vec{r})\left\{-\sum_\rho \frac{\hbar^2}{2M_\rho}\frac{\partial^2}{\partial \vec{u}_\rho^2} + V(\vec{u}) + \mathcal{E}_e(\vec{u})\right\}\psi(\vec{u})$$

$$-\sum_\rho \frac{\hbar^2}{2M_\rho}\left\{2\frac{\partial\psi(\vec{u})}{\partial \vec{u}_\rho}\cdot\frac{\partial\Phi(\vec{u},\vec{r})}{\partial \vec{u}_\rho} + \psi(\vec{u})\,\frac{\partial^2\Phi(\vec{u},\vec{r})}{\partial \vec{u}_\rho^2}\right\}$$

اگر حالا از جملات سطر آخر صرفنظر کنیم می‌توان $\psi(\vec{u})$ را چنان انتخاب کرد که در معادلهٔ

$$\left\{-\sum_\rho \frac{\hbar^2}{2M_\rho}\frac{\partial^2}{\partial \vec{u}_\rho^2} + V(\vec{u}) + \mathcal{E}_e(\vec{u})\right\}\psi(\vec{u}) = \mathcal{E}\,\psi(\vec{u})$$

صدق کند و باین ترتیب مقدار ویژه انرژی دستگاه را پیدا می‌کنیم. باین عمل می‌گویند تقریب بورن - اوپنهایمر یا تقریب [illegible].

برای آنکه نشان دهیم عمل صرفنظر کردن از جملات آخری بجا بوده است چنین استدلال می‌کنیم: جمله اول دارای ارزش انتظاری صفر خواهد بود. کافیست آنرا در $\Psi^*\Phi^*$ ضرب کنیم و روی $\vec{r}$ انتگرال بگیریم. جواب برابر جمع روی مشتق کل بار الکترون دستگاه نسبت به مختصات مکانی یونها یعنی صفر خواهد شد. در مورد جمله دوم باید بیاد آوریم که $\Phi(\vec{u},\vec{r})$ تابع موج الکترونها در حضور یونهای تغییر مکان یافته است. در بدترین حالت، منطقی است فرض کنیم این توابع همان توابع موج بلاخ $u(\vec{r})$ هستند که از جای خود باندازه $\vec{u}_\rho$ تغییر مکان داده‌اند.

$$\Phi(\vec{u}_\ell, \vec{r}_i) = e^{i\vec{h}\cdot\vec{r}_i}\, U(\vec{r}_i - \vec{u}_\ell) = \Phi(\vec{r}_i - \vec{u}_\ell)$$

و بنابراین

$$\frac{\partial^2 \Phi(\vec{u}_\ell, \vec{r}_i)}{\partial \vec{u}_\ell^{\,2}} = \frac{\partial^2 \Phi(\vec{u}_\ell, \vec{r}_i)}{\partial \vec{r}_i^{\,2}}$$

در سلول واحد ℓ ام. در جریان هر محاسبه‌ای ما فقط باید المان ماتریسی آخرین جمله را حساب کنیم و برای این کار در $\Phi(\vec{r})$ باید ضرب کرده و انتگرال بگیریم.
براحتی دیده می‌شود که هریک از آن جملات مقدار زیر را می‌دهد.

$$\frac{m}{m_\ell}\int \Phi^*(\vec{r}_i - \vec{u}_\ell)\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial \vec{r}_i^{\,2}}\right]\Phi(\vec{r}_i - \vec{u}_\ell)$$

این به معنی انرژی جنبشی الکترونی است ضربدر فاکتور $\frac{m}{m_\ell}$. این جمله نه تنها کوچک است (چون $\frac{m}{m_\ell}$ عدد کوچکی است)، بلکه تابعی از $\vec{u}_\ell$ نیست و بنابراین می‌توان آنرا بصورت یک ثابت در قسمت قبلی هامیلتونی منظور داشت. باین ترتیب حذف این دو جمله در تقریب آدیاباتیک کار خوبی بوده است.

در استدلالی که در اینجا آورده‌ایم تنها المانهای قطری را منظور داشته‌ایم و از المانهای غیر قطری خبری نیست. بویژه اولین جمله حاوی $\frac{\partial}{\partial \vec{u}_\ell}$، یعنی تغییر تابع موج الکترون در اثر حرکت یونها است.
بنابراین چنین پتانسیلی می‌تواند موجب گذار الکترونها از یک حالت بحالت دیگر شود. این بنا برای حقیقت چیزی نیست جز جمله برهمکنش الکترون - فونون. تنها چیزی که ما نشان داده‌ایم اینست که المان قطری آن صفر است. در محاسبه انرژی شبکه از اختلال مرتبه دوم جملات غیر صفری بدست خواهیم آورد که حاوی المانهای غیر قطریست.
اصل آدیاباتیک از آنجهت مهم است که جداسازی حرکت یونها از الکترونها را میسر می‌سازد و در نتیجه این کار برهمکنشی باقی می‌ماند که هم بر تابع موج الکترونی و هم بر تابع موج ارتعاشی عمل می‌کند، یعنی موجب جفت‌شدگی الکترونها و یونها می‌شود.
اینک به جملهٔ باقیمانده مجددا" می‌نگریم.

$$-\sum_\ell \frac{\hbar^2}{m_\ell}\frac{\partial \Psi(\vec{u})}{\partial \vec{u}_\ell}\cdot\frac{\partial \Phi(\vec{u}, \vec{r}_i)}{\partial \vec{u}_i} = H_{e-p}\,\Psi(\vec{u})\Phi(\vec{u}, \vec{r})$$

چون این جمله وقتی بین دو حالت متفاوت ساندویچ می‌شود دیگر صفر نیست اگر آنرا بصورت زیر تعبیر کنیم این جمله پراکندگی الکترونها توسط ارتعاشات حرارتی را مشخص می‌کند و سهمی در مقاومت ویژه دارد.
باید بیاد داشت که اگر این جمله بزرگ بود در آن صورت تقریب آدیاباتیک بی‌معنی می‌شد و این فرض که الکترونها پیوسته وضعیت خود را در اثر حرکت یونها تغییر می‌دهند نادرست از کار در می‌آمد و در عوض الکترونها به مدارهای کاملا" متفاوتی راه می‌یافتند. انتظار

می‌رود که این نوع اثرها وقتی پیچیده‌تر که دوره تناوب ارتعاش شبکه از زمان فاصله τ خیلی کوچکتر باشد. یعنی یک الکترون در زمان τ چندین برابر دوره تناوب ارتعاشی در یک حالت بماند. این زمانها هر دو به دما بستگی دارند.

$$\tau > \frac{1}{2\pi\omega}$$

برهمکنش تعریف شده H_{ep} ی بالا تا اندازه‌ای دست و پاگیر است و کارکردن با آن آسان نیست. از اینرو به تعریفی که قبلاً کردیم یعنی

$$H_{e\text{-}p} = \sum \mathcal{U}(\vec{r}_e, \vec{R}_\ell)$$

باز می‌گردیم. موضوع اینست که احتمال پراکندگی در حد استفاده از اولین تقریب اختلالی برای هر دو تعریف یکسان از کار درمی‌آید.

به مقالات زیر رجوع کنید

i) Ziman 1955, ii) Goodman 1958
iii) Chester & Houghton 1959
iv) Ziman, proc. Cambridge phil Soc., 54, 707, (1955).

هامیلتونی فونونی در تقریب هارمونیک

دیدیم که هامیلتونی بخش ارتعاشی H_p برحسب مختصات لحظه‌ای مکان اتمها بصورت زیر است.

$$H_p = \sum \frac{P_\ell^2}{2M_\ell} + \Phi(\vec{R}_1 \cdots \vec{R}_N)$$

که در آن $\vec{R}_\ell = \vec{R}_\ell^{(0)} + \vec{U}(\ell)$ است و $U_\alpha(\ell)$ مؤلفه α ام تغییر مکان ℓ امین اتم از نقطه تعادلی شبکه‌ای، یعنی $R_\ell^{(0)}$ است. M_ℓ و P_ℓ بترتیب جرم و اندازه حرکت اتم ℓ ام است.

می‌توان Φ را برحسب مؤلفه‌های تغییر مکان اتمها فرمولوار بسط داد.

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \Phi_{\alpha_1 \cdots \alpha_n}(\ell_1 \cdots \ell_n)\, U_{\alpha_1}(\ell_1) \cdots U_{\alpha_n}(\ell_n)$$

$$\Phi_{\alpha_1 \cdots \alpha_n}(\ell_1 \cdots \ell_n) = \left.\frac{\partial^n \Phi}{\partial u_{\alpha_1}(\ell_1) \cdots \partial u_{\alpha_n}(\ell_n)}\right|_0$$

علامت $|_0$ به معنی تعیین مقدار مشتقات در نقاط تعادلی شبکه وقتی اتمها در حال سکون ... می‌باشد. با توجه به نیروی وارد بر اتم ℓ ام در جهت α به معنی فیزیکی ضرایب روشن می‌شود.

$$F_\alpha(l) = -\frac{\partial \Phi}{\partial u_\alpha(l)}$$

$$= -\Phi_\alpha(l) - \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{\substack{\alpha_1 \cdots \alpha_n \\ l_1 \cdots l_n}} \frac{1}{n!}\, \Phi_{\alpha\alpha_1\cdots\alpha_n}(l l_1 \cdots l_n)\, u_{\alpha_1}(l_1)\cdots u_{\alpha_n}(l_n)$$

$\Phi_\alpha(l)$ – برابر نیروی وارد بر اتم l ام در جهت α است وقتی که دیگر اتمهای بلور در حال سکون باشند (از نقطه تعادلیشان دور شده باشند)

$\Phi_{\alpha\alpha_1}(l l_1)$ – در تقریب اول برابر مولفه α ام نیروی وارد بر اتم l ام است وقتی که اتم l_1 ام در جهت α_1 ام باندازه یک واحد تغییر مکان داشته باشد و دیگر اتمها در حال سکون باشند.

باین دلیل است که $\Phi_\alpha(l)$ ثوابت نیرو، $\Phi_{\alpha\alpha_1}(l l_1)$ و غیره را ثوابت نیروی اتمی در تقریب اول، دوم و غیره می‌نامند.

چنانکه قبلاً دیدیم $\Phi_\alpha(l)$ ها صفرند، زیرا نقاط شبکه‌ای نقاط تعادلی اتمهاست.

ثوابت نیروهای اتمی باید از محدودیت و ضوابط خاصی پیروی کنند که توسط شرایط ناوردایی برای یک جسم جامد مشخص می‌شود.

ناوردایی پاناسیل شبکه و مشتقات آن نسبت به تغییر مکان اتمها دو دسته محدودیت ایجاد می‌کند.

الف- محدودیتی که انتقال یا چرخش صلب شبکه برای ثوابت نیروهای اتمی ایجاد می‌کند.

ب- محدودیتی که تقارن‌های یک ساختار بلوری برای ثوابت نیروهای اتمی ایجاد می‌کنند.

در مورد محدودیتهای دسته اول فرض می‌کنیم تمامی بلور باندازهٔ بردار بینهایت کوچک $\vec{v}$ تغییر مکان یافته باشد. در آن صورت پاناسیل شبکه و مشتقات آن باید ناوردا باقی بمانند. در بسط پاناسیل اگر u را به v تبدیل کنیم خواهیم داشت.

$$\sum_{l_1 \cdots l_n} \Phi_{\alpha_1 \cdots \alpha_n}(l_1 \cdots l_n)\, v_{\alpha_1} \cdots v_{\alpha_n} = 0$$

v_α یعنی مولفه α ام $\vec{v}$. چون این رابطه برای کلیه مقادیر $\vec{v}$ صادق است، داریم:

$$\sum_{l_1 \cdots l_n} \Phi_{\alpha\alpha_2 \cdots \alpha_n}(l_1 l_2 \cdots l_n) = 0$$

با بکارگیری همین استدلال در مورد مشتقات پاناسیل شبکه باین نتیجه میرسیم که

$$\sum_{l_1 \cdots l_n} \Phi_{\alpha\alpha_1 \cdots \alpha_n}(l l_1 \cdots l_n) = 0 \qquad n = 1, 2, \ldots$$

همچنین از ناوردایی چرخش تمامی بلور نتیجه می‌شود که

$$\sum_{l_{n+1}} \Phi_{\alpha_1 \cdots \alpha_n \alpha'}(l_1 \cdots l_n l_{n+1})\, R^0_{\alpha}(l_{n+1})$$

$$+ \sum_{\lambda=1}^{n} \sum_{\alpha'_\lambda} \Phi_{\alpha_1 \cdots \alpha'_\lambda \cdots \alpha_n}(l_1 \cdots l_n)\, \varepsilon_{\alpha\alpha_\lambda\alpha'_\lambda}$$

باید نسبت به α جمع‌پذیر α' متقارن باشد. برای حالت $n=0$ این رابطه به شکل

$$\sum_{\alpha'} \Phi_{\alpha\alpha'}(l)\, R^0_{\alpha'}(l) = \sum_{\alpha'} \Phi_{\alpha\alpha'}(l')\, R^0_{\alpha'}(l')$$

$$\sum_{\alpha'} P_{\alpha,\alpha'}(\ell\ell_1) R^{\circ}_{\alpha'}(\ell_1) + \delta_{\alpha,\alpha} P_{\alpha'}(\ell)$$

$$= \sum_{\alpha'} P_{\alpha,\alpha'}(\ell\ell_1) R^{\circ}_{\alpha'}(\ell_1) + \delta_{\alpha,\alpha'} P_{\alpha}(\ell)$$

$P_{\alpha}(\ell_\alpha)$

$\ell_1 \cdots \ell_n$

اینک به دسته دوم محدودیتها که در اثر تقارن‌های ساختار بلوری بوجود می‌آیند می‌پردازیم.
برای مشخص شدن وضع فرض می‌شود که بلور بینهایت است و بردار مکانی $R(\ell\chi)$ مکان اتم χ ام در سلول واحد ℓ ام را معین می‌کند.

$$\vec{R}^{\circ}(\ell\chi) = \vec{R}^{\circ}(\ell) + \vec{R}^{\circ}(\chi)$$

$$\vec{R}^{\circ}(\ell) = \ell_1 \vec{a}_1 + \ell_2 \vec{a}_2 + \ell_3 \vec{a}_3$$

S یکی از المانهای تقارن گروه فضایی (space group) بلور است.
گروه فضایی به معنی تمامی عملگرهای تقارنی که شبکه را به خودش تبدیل می‌کنند. S مانند چرخشهای مناسب یا نامناسب (proper or improper) گروه نقطه‌ای گروه فضایی دارای نمایش ماتریسی است.

اثرژی پتانسیل بلور باید تحت عمل هریک از المانهای گروه نقطه‌ای یعنی S ، ناوردا باقی بماند.

$$S\,R^{\circ}(\ell\chi) = R^{\circ}(LK)$$

$$P(\cdots R^{\circ}(\ell\chi) + U(\ell\chi), \cdots) = P(\cdots R^{\circ}(LK) + SU(\ell\chi) \cdots)$$

گروه نقطه‌ای (point group)

گروهی از تقارنها هستند که یک نقطه از بلور را ثابت نگه میدارند.

+ گروه فضایی (space group)

گروهی از تقارنها که شامل انتقال‌های شبکه‌ای و یا عملگرهایی که روی انتقالها عمل می‌کنند.
۳۲ گروه نقطه‌ای و ۲۳۰ گروه فضایی از طبیعت می‌توانند یافت شوند و این
۲۳۰ عنصر گروه فضایی شبکه‌های براوه را تشکیل میدهند.
عناصر تقارنی چهاردسته‌اند:

۱ـ انتقال‌ها
۲ـ چرخش‌ها
۳ـ انعکاس نسبت به یک صفحه (reflection)
۴ـ وارون سازی نسبت به یک نقطه (inversion)

از بسط دو طرف این معادله و مساوی قرار دادن توانهای مساوی بردار تغییر مکان، u، و مقایسه ضرایب جملات هم توان به روابط زیر میرسیم.

$$\mathcal{P}_\alpha(LK) = \sum_{\alpha_1} S_{\alpha\alpha_1} \mathcal{P}_{\alpha_1}(\ell\chi)$$

$$\mathcal{P}_{\alpha\alpha'}(LK, L'K') = \sum S_{\alpha\alpha_1} S_{\alpha'\alpha_2} \mathcal{P}_{\alpha_1\alpha_2}(\ell\chi_1, \ell'\chi_2)$$

$$\mathcal{P}_{\alpha\alpha'\alpha''}(LK, L'K', L''K'') = \sum_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3} S_{\alpha\alpha_1} S_{\alpha'\alpha_2} S_{\alpha''\alpha_3} \mathcal{P}_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3}(\ell\chi_1, \ell'\chi_2, \ell''\chi_3)$$

این روابط تبدیل، ثوابت نیرو را توصیف میکنند وقتی که بلور تحت اثر عمل یکی از المانهای گروه فضایی خود قرار گرفته باشد.

در عمل بدو طریق ثوابت نیرو وارد مسئله دینامیک شبکه میشوند.

الف- آنها را میتوان بصورت پارامترهایی در نظر گرفت که توسط داده‌هایی باید مشخص شوند.

ب- میتوان رابطه تحلیلی برای برهمکنش دو یا چند اتم نوشت و باین ترتیب کلیه ثوابت نیرو را برحسب پارامترهای این برهمکنش‌ها مشخص کرد.

با توجه به مطالب ذکر شده چنانکه قبلاً" نیز دیده‌ایم هامیلتونی ارتعاشات شبکه بصورت زیر درمی‌آید.

$$H_p = \sum \frac{\vec{P}_\alpha^2(\ell\chi)}{2m_\chi} + \frac{1}{2}\sum \mathcal{P}_{\alpha\alpha'}(\ell\chi, \ell'\chi') u_\alpha(\ell\chi) u_{\alpha'}(\ell'\chi') + \cdots$$

حدالت مرتبه‌های بالاتر

$u_\alpha(\ell\chi)$ یعنی تغییر مکان از حالت تعادل اتم χ ام از سلول واحد ℓ ام شبکه، جمله اول متناسب $u_\alpha(\ell\chi)$ برابر صفر است زیرا نیروی وارد بر یک اتم در حال تعادل از جانب دیگر اتمهای در حال تعادل صفر است.

با استفاده از روابط جابجایی

$$[u_\alpha(\ell\chi), u_{\alpha'}(\ell'\chi')] = [P_\alpha(\ell\chi), P_{\alpha'}(\ell'\chi')] = 0$$

$$[u_\alpha(\ell\chi), P_{\alpha'}(\ell'\chi')] = i\hbar\, \delta_{\ell\ell'}\delta_{\alpha\alpha'}\delta_{\chi\chi'}$$

و معادلات حرکت

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} u_\alpha(\ell\chi) = [u_\alpha(\ell\chi), H] = i\hbar \frac{p_\alpha(\ell\chi)}{m_\ell}$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} p_\alpha(\ell\chi) = [p_\alpha(\ell\chi), H] = i\hbar \sum \Phi_{\alpha\alpha'}(\ell\ell'\chi) u_{\alpha'}(\ell'\chi')$$

به معادله زیر میرسیم.

$$m_\ell \ddot{u}_\alpha(\ell\chi) = -\sum_{\alpha'\ell'} \Phi_{\alpha\alpha'}(\ell\ell'\chi) u_{\alpha'}(\ell'\chi')$$

اثر جواب این معادله را بصورت

$$u_\alpha(\ell\chi) = \frac{B_\alpha(\ell\chi)}{\sqrt{m_\ell}} e^{-i\omega t}$$

بگیریم معادله مستقل از زمان برای $B_\alpha(\ell\chi)$ ها بدست می‌آوریم.

$$\omega^2 B_\alpha(\ell\chi) = \sum_{\ell'\alpha'} D_{\alpha\alpha'}(\ell\ell'\chi) B_{\alpha'}(\ell'\chi')$$

که در آن $D_{\alpha\alpha'}(\ell\ell'\chi) = \Phi_{\alpha\alpha'}(\ell\ell'\chi)/\sqrt{m_\ell m_{\ell'}}$ است. ماتریس D را ماتریس دینامیکی می‌نامند. این یک ماتریس $3N \times 3N$ است که مقادیر ویژه و بردارهای ویژه آن در معادله فوق صدق می‌کنند.

$$\omega_s^2 B_\alpha^{(s)}(\ell\chi) = \sum_{\alpha'\ell'} D_{\alpha\alpha'}(\ell\ell'\chi) B_{\alpha'}^{(s)}(\ell'\chi')$$

چون ماتریس حقیقی و متقارن است، مقادیر ویژه آن باید حقیقی باشند.
اگر بخواهیم دستگاه در تقریب هارمونیک پایدار باشد ω_s باید حقیقی باشد. چه در غیر اینصورت دامنه حرکت اتمها با زمان بطور نمایی تغییر کرده و موجبات ناپایداری دستگاه را فراهم خواهد کرد. مضافاً اینکه بردارهای ویژه $B_\alpha^{(s)}(\ell\chi)$ را می‌توان چنان انتخاب کرد که شرایط تعامدی بهنجارش را ارضاء کنند.

$$\sum_{\ell\alpha} B_\alpha^{(s)}(\ell\chi) B_\alpha^{(s')}(\ell\chi) = \delta_{ss'}$$

$$\sum_s B_\alpha^{(s)}(\ell\chi) B_{\alpha'}^{(s)}(\ell'\chi') = \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\ell\ell'} \delta_{\chi\chi'}$$

حالت ویژه‌ای با فرکانس ω_s و بردار موج مربوط به s را حالت نرمال (normal mode) دستگاه می‌نامند.
اینک می‌توان را تعریف عملگرهای b_s و $b_s^\dagger$ هامیلتونی فوتونها را ساده کرد.

$$u_\alpha(\ell x) = \left(\frac{\hbar}{2 N_\ell}\right)^{1/2} \sum_s \frac{B_\alpha^{(s)}(\ell x)}{\sqrt{\omega_s}} (b_s + b_s^\dagger)$$

$$P_\alpha(\ell x) = \frac{1}{i} \left(\frac{\hbar N_\ell}{2}\right)^{1/2} \sum_s \sqrt{\omega_s} B_\alpha^{(s)}(\ell x) (b_s - b_s^\dagger)$$

و یا

$$b_s = (2\hbar)^{-1/2} \sum_{\alpha,\ell} B_\alpha^{(s)}(\ell x) \left\{ \sqrt{N_\ell \omega_s}\, u_\alpha(\ell x) + \frac{i P_\alpha(\ell x)}{\sqrt{N_\ell \omega_s}} \right\}$$

$$b_s^\dagger = \text{〃} \sum_{\alpha,\ell} B_\alpha^{(s)}(\ell x) \left\{ \text{〃} - \text{〃} \right\}$$

براحتی می‌توان نشان داد که b_s و $b_s^\dagger$ در روابط جابجایی زیر صدق می‌کنند.

$$[b_s, b_{s'}^\dagger] = \delta_{ss'}, \quad [b_s, b_{s'}] = [b_s^\dagger, b_{s'}^\dagger] = 0$$

وقتی $P_\alpha(\ell x)$ و $u_\alpha(\ell x)$ را برحسب b_s و $b_s^\dagger$ بیان کنیم به هامیلتونی زیر میرسیم.

$$H = \sum_s \hbar\omega_s \left(b_s^\dagger b_s + \frac{1}{2}\right)$$

این هامیلتونی $3N$ نوسانگر هارمونیک مستقل از هم است.
عملگر $\hat{N}_s = b_s^\dagger b_s$ یک عملگر هرمیتی است و لذا مقادیر ویژه آن حقیقی هستند.
این عملگر را عملگر تعداد ذرات می‌نامیم.
اینک از نمایشی استفاده می‌کنیم که در آن عملگر $\hat{N}_s$ قطری است.

$$\hat{N}_s |n_s\rangle = n_s |n_s\rangle$$

بدیهی است که

$$n_s = \langle n_s | \hat{N}_s | n_s \rangle = \sum_{m_s} \langle n_s | b_s^\dagger | m_s \rangle \langle m_s | b_s | n_s \rangle$$
$$= \sum_{m_s} |\langle n_s | b_s^\dagger | m_s \rangle|^2 \geq 0$$

مقادیر ویژه n_s حقیقی و بزرگتر و یا مساوی صفرند.
از روابط جابجایی برای b_s و $b_s^\dagger$ نتیجه می‌شود که

$$\hat{N}_s (b_s | n_s\rangle) = (n_s - 1)(b_s | n_s\rangle)$$
$$\hat{N}_s (b_s^\dagger | n_s\rangle) = (n_s + 1)(b_s^\dagger | n_s\rangle)$$

از اینرو b_s و $b_s^\dagger$ بترتیب عملگرهای خلق کسو ر از بین برنده هستند.
کاربرد مکرر b_s بالاجبار در مرحله‌ای باید به صفر بیانجامد، چه در غیر اینصورت به مقادیر منفی n_s برمیخوریم که نادرست است. لذا تنها مقادیر ممکن n_s می‌تواند 0 و 1 و 2 و... باشد.
چون $b_s^\dagger$ مقدار ویژه را یکی بالا می‌برد، حالت بهنجار $|n_s>$ عبارتست از

$$|n_s> = \frac{1}{\sqrt{n_s!}} (b_s^\dagger)^{n_s} |0>$$

$|0>$ حالت پایه را توصیف می‌کند و $b_s|0> = 0$ است.
باین ترتیب، مقادیر ویژه و توابع ویژه هامیلتونی H_p در نمایش تعداد فونات عبارتند از :

$$|n_1 \cdots n_{3N}> = |n_1>|n_2>\cdots|n_{3N}>$$

$$= \left(\prod_{s=1}^{3N} n_s!\right)^{-1/2} \prod_{s=1}^{3N} (b_s^\dagger)^{n_s} |0>$$

$$E_{n_1 \cdots n_{3N}} = \sum_s \hbar\omega_s \left(n_s + \frac{1}{2}\right)$$

عمل b_s و $b_s^\dagger$ روی بردار حالت بصورت زیر است.

$$b_s |n_1 \cdots n_{3N}> = \sqrt{n_s}\, |n_1 \cdots n_{s-1} \cdots n_{3N}>$$

$$b_s^\dagger |n_1 \cdots n_{3N}> = \sqrt{n_s+1}\, |n_1 \cdots n_s+1 \cdots n_{3N}>$$

حالت پایای (stationary) چنین دستگاهی توسط $3N$ عدد n_s مشخص می‌شود و این اعداد معین تعداد کوانتومهای انرژی $\hbar\omega_s$ مربوط به نوسانگرام هستند.
به کوانتوم انرژی با مقدار $\hbar\omega$ فونون گفته می‌شود.
در حل معادلهٔ مقدار ویژه $\sum \Phi_{\alpha\alpha'}(\ell\ell') B_{\alpha'}(\ell'\vec{k}) = \omega^2 B_\alpha(\ell\vec{k})$ دیدیم.
چون N بزرگ است فوق‌العاده مشکل خواهد بود. ولی در مورد بلورها بدلیل تقارن شبکه‌ای مسئله فوق‌العاده ساده می‌شود و ماتریس دینامیکی شکل مکرری بخود می‌گیرد. باین معنی که قطری کردن ماتریس $3N \times 3N$ به قطری کردن ماتریس کوچک $3r \times 3r$ که در آن r تعداد اتمهای یک سلول واحد است ساده می‌شود.
در یک بلور کاملاً تناوبی جرم اتمها به سلول واحد ℓ بستگی ندارد. ثوابت نیروی $\Phi_{\alpha\alpha'}(\ell\ell')$ تنها به $\ell - \ell'$ بستگی دارند. در چنین صورتی هامیلتونی فونونی H_p با عملگرهای انتقالی که بلور را باندازه یک بردار شبکه‌ای انتقال می دهند، جابجا می‌شود. از اینجا نتیجه می‌شود که توابع ویژه‌ای می‌توان یافت که همزمان توابع ویژه هامیلتونی Hp و عملگر انتقال شبکه‌ای هستند. چون تابع ویژه عملگر انتقال شبکه‌ای به صورت $\exp(i\vec{k}\cdot\vec{\ell})$ است.

$u_\alpha(\ell\chi)$ ناچار باید بصورت زیر باشد.

$$u_\alpha(\ell\chi) = \frac{e_\alpha(\chi)}{\sqrt{m_\chi}} \exp\{i(\vec{k}\cdot\vec{R}_\ell - \omega t)\}$$

$\vec{R}_\ell$ بردار مکان ℓامین سلول واحد است و χ مکان اتمهای درون یک سلول را مشخص می‌کند. برای آنکه ببینیم $\vec{k}$ چه مقادیری را اختیار می‌کند از شرایط مرزی تناوبی استفاده می‌کنیم. فرض می‌کنیم بلورهای مکعبی شکلی با اضلاعی بطول L کنار یکدیگر قرار داشته و تمامی فضا را پر کرده باشند، در آنصورت شرط مرزی تناوبی می‌گوید

$$\vec{u}(\ell_1\ \ell_2\ \ell_3\ \chi) = \vec{u}(\ell_1 + m_1 L),\ (\ell_2 + m_2 L),(\ell_3 + m_3 L),\chi)$$

این شرایط بما می‌گوید که $\vec{k}$ تنها مقادیر زیر را اختیار می‌کند.

$$\vec{k} = \frac{n_1}{L}\vec{b}_1 + \frac{n_2}{L}\vec{b}_2 + \frac{n_3}{L}\vec{b}_3 \qquad , L^3 = N$$

$$n_i = 1, 2, \ldots L$$

$\vec{b}_3$ ، $\vec{b}_2$ ، $\vec{b}_1$ بردارهای شبکه معکوسند.

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad , \ldots$$

برای آنکه کلیه جوابهای متمایز از یکدیگر را بیابیم که در رابطه پراشیدگی برای ω^2 صدق می‌کنند، می‌باید تنها آن $\vec{k}$هایی را در نظر بگیریم که در یک سلول واحد شبکه معکوس قرار دارند. ما اولین ناحیه بریلوئن را انتخاب می‌کنیم که درباره نحوه ساخت آن قبلاً" صحبت کرده‌ایم.

اهمیت و مفید بودن انتخاب اولین ناحیه بریلوئن در این نکته نهفته است که تحت اثر عملگرهای گروه نقطه‌ای گروه فضایی بلور که همان گروه نقطه‌ای شبکه معکوس باشد ناوردا باقی می‌ماند. point group of the space group of the crystal

با قرار دادن $u_\alpha(\ell\chi)$ فوق‌الذکر در رابطه پراشیدگی خواهیم داشت.

$$\omega^2 e_\alpha(\chi|\vec{k}) = \sum D_{\alpha\alpha'}(\chi\chi'|\vec{k})\, e_{\alpha'}(\chi'|\vec{k})$$

$$D_{\alpha\alpha'}(\chi\chi'|\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{m_\chi m_{\chi'}}} \sum_{\ell\ell'} \Phi_{\alpha\alpha'}(\ell\chi, \ell'\chi') \exp[-i\vec{k}\cdot(\vec{R}_{\ell'} - \vec{R}_\ell)]$$

برای یاوری که r اتم در هر سلول واحد دارد ماتریس دینامیکی $D(\vec{k})$ یک ماتریس هرمیتی $3r \times 3r$ است. یعنی

$$D_{\alpha\alpha'}(\chi\chi'|\vec{k}) = D^{*}_{\alpha'\alpha}(\chi'\chi|\vec{k})$$

معادله ویژه مقدار

$$\omega^2 e_\alpha(\chi|\vec{k}) = \sum_{\chi'\alpha'} D_{\alpha\alpha'}(\chi\chi'|\vec{k})\, e_{\alpha'}(\chi'|\vec{k})$$

دارای $3r$ جواب است که ما این جوابها را با اندیس j نمایش می‌دهیم و آنرا اندیس شاخه‌ای (branch index) می‌نامیم.

$$j = 1, 2, \ldots 3r$$

و بنابراین ترتیب:

$$\omega_j^2(\vec{k})\, e_\alpha(\chi|\vec{k}j) = \sum_{\chi'\alpha'} D_{\alpha\alpha'}(\chi\chi'|\vec{k})\, e_{\alpha'}(\chi'|\vec{k}j)$$

بنابراین چنانکه قبلاً گفته شد بدلیل خصوصیت تناوبی بلور معادله ویژه مقدار با رابطه پراکندگی دارای مرتبه $3r$ بجای $3N$ است و این امر مسئله را فوق‌العاده ساده می‌کند. البته در مورد شبه بلورها و یا وقتی بی‌نظمی در دستگاه وجود دارد بدیهی است که چنین سادگی معادله حل نمی‌شود.

اطلاعات کلی درباره ماتریس دینامیکی و ویژه مقدارهای طیف فونونی

۱- [illegible]

۲- بدلیل هرمیتی بودن ماتریس دینامیکی مقادیر ویژه $\omega_j^2(\vec{k})$ باید حقیقی باشند و شرط پایداری دستگاه مستلزم آنست که مثبت نیز باشد. به عبارت دیگر $\omega_j(\vec{k})$ یا حقیقی یا موهومی خالص است.

۳- با تبدیل $\vec{k}$ به $-\vec{k}$ و یافتن مزدوج مختلط معادلهٔ مقدار ویژه، متوجه می‌شویم که $\omega_j(-\vec{k})$ با ویژه بردارهای $e^{*}_{\alpha}(\chi|-\vec{k})$ نیز ویژه مقدار و ویژه بردارهای ماتریس دینامیکی $D(\vec{k})$ هستند، یعنی با انتخاب فاز مناسب

$$e^{*}_{\alpha}(\chi|-\vec{k}j) = e_\alpha(\chi|\vec{k}j) = e_j(\vec{k})$$
$$\omega_j^2(\vec{k}) = \omega_j^2(-\vec{k})$$

۴- ویژه بردارها $e_j(\vec{k})$ حقیقی‌اند.

۵- $3r$ ویژه بردارهای پلاریزاسیون، یعنی $e_j(\vec{k})$، $3r$ حالتهای ویژه بلور را برای یک $\vec{k}$ ی معین توصیف می‌کنند.

۶- مانند هر نمایش ماتریسی یگانه ویژه بردارها می‌توانند بهنجاریده و متعامد شوند.

$$\sum_{\chi\alpha} e_\alpha(\chi|\vec{k}j)\, e_\alpha(\chi|\vec{k}j') = \delta_{jj'}$$

$$\sum_{j} e^{*}_{\alpha}(\chi|\vec{k}j)\, e_{\alpha'}(\chi'|\vec{k}j) = \delta_{\chi\chi'}\delta_{\alpha\alpha'}$$

زیرا $D(\vec{k})$ هرمیتی است و توابع ویژه آن تا حد یک فاکتور ثابت اختیاری هستند.
۶ـ شاخه‌های حالتهای ارتعاشی عموماً ناتبهگنند ولی ممکن است روی نقطه یا خطوط تقارن ناحیه بریلوئن بیافتند. برای آنکه این نوع تبهگنی و خواص تقارنی $\omega(\vec{k})$ را مطالعه کنیم، اینک نتایج حاصل از اعمال $\tilde{S}$ بر $\vec{R}$ را بررسی می‌کنیم. S نمایش ماتریس متعامد یکی از المانهای چرخش(proper یا improper) گروه نقطه‌ای از گروه فضایی بلور است، برای ساده کردن موضوع تنها درباره بلورهایی با یک اتم در سلول واحد حرف میزنیم.
چون $\Phi_{\alpha\alpha'}(\ell\ell')$ تنها به $\vec{\ell}-\vec{\ell}'$ بستگی دارد و نه به $\vec{\ell}$ یا $\vec{\ell}'$، داریم.

$$D_{\alpha\alpha'}(\tilde{S}\vec{k}) = \frac{1}{M}\sum_{\ell}\Phi_{\alpha\alpha'}(0,\vec{\ell})\exp[i(\tilde{S}\vec{k})\cdot\vec{R}_{\ell}]$$

$$= \frac{1}{M}\sum_{\ell}\Phi_{\alpha\alpha'}(0,\vec{\ell})\exp[i\vec{k}\cdot\tilde{S}^{-1}\vec{R}_{\ell}]$$

$$= \frac{1}{M}\sum_{\ell}\Phi_{\alpha\alpha'}(0,L)\exp[i\vec{k}\cdot\vec{R}_{\ell}]$$

L مشخص کننده مکان شبکه‌ای $\tilde{S}\vec{R}_{\ell}$ است. آخرین خط بدلیل آنست که $\tilde{S}\vec{R}_{\ell}$ نیز یک بردار شبکه‌ایست.

$$D_{\alpha\alpha'}(\tilde{S}\vec{k}) = \sum S_{\alpha\alpha_1} D_{\alpha_1\alpha_1'}(\vec{k})(S^{-1})_{\alpha_1'\alpha'}$$

می‌توان نشان داد که

$$D_{\alpha\alpha'}(\tilde{S}\vec{k}) = \sum S_{\alpha\alpha_1} D_{\alpha_1\alpha_1'}(\vec{k})(S^{-1})_{\alpha_1'\alpha'}$$

$$\Phi_{\alpha\alpha'}(LK, L'K') = \sum_{\alpha_1\alpha_2} S_{\alpha\alpha_1} S_{\alpha'\alpha_2}\Phi_{\alpha_1\alpha_2}(\ell\chi,\ell'\chi')$$

$$= \sum S_{\alpha\alpha_1}\Phi_{\alpha_1\alpha_2}(\ell\chi,\ell'\chi')S^{-1}_{\alpha_2\alpha'}$$

یا بصورت

$$\Phi(LK, L'K') = S\,\Phi(\ell\chi,\ell'\chi')\,S^{-1}$$

در اینجا از رابطه موجود برای تبدیل $\Phi(Lk)$ به $\Phi(lk)$ و از رابطه $S_{\alpha\beta} = (S^{-1})_{\alpha\beta}$ استفاده کرده‌ایم، بنابراین $D(k)$ و $D(Sk)$ از طریق یک تبدیل متعامد یگانه بهم مربوطند پس دارای مجموعه یکسانی از مقادیر ویژه می‌باشند.

$$\omega_j^2(\vec{Sk}) = \omega_j^2(\vec{k})$$

نتیجه اینکه $\omega_j^2(\vec{k})$ دارای تقارن گروه نقطه‌ای گروه فضایی بلور است.
این نتیجه برای بلوری با سلول واحدی که بیش از یک اتم دارد نیز صادق است.
اگر گروه نقطه‌ای منطبق بر گروه هولوهدری بر یک هولوهدر باشد، (یعنی منطبق بر گروه چرخشهایی باشد که شبکه براوه را ناوردا باقی می‌گذارد) در آنصورت $\omega_j^2(k)$ دارای تقارن ناحیه بریلوئن خواهد بود. وقتی سلول واحد بیش از یک اتم داشته باشد این موضوع لزوماً همیشه برقرار نیست.
مثلاً اینکه $\omega_j^2(k)$ همیشه تابع زوجی از $\vec{k}$ است ولو آنکه گروه نقطه‌ای بلور ماوی المان تقارن وارونی هندسی inversion باشد.[1]
۷ معادله ویژه مقدار

$$\omega_j^2(\vec{k})\ e_\alpha(\chi|\vec{kj}) = \sum_{\chi'\alpha'} D_{\alpha\alpha'}(\chi\chi'|\vec{k})\, e_{\alpha'}(\chi'|\vec{kj})$$

دارای سه جواب با فرکانس صفر و بردارهای ویژه

$$e_\alpha(\chi|0j) = \sqrt{\frac{m_\chi}{m_T}}\ e_\alpha(j)$$

است، زیرا

$$\sum_{\chi'\beta'} D_{\alpha\alpha'}(\chi\chi'|0) = \frac{1}{\sqrt{m_\chi m_{\chi'}}} \sum_{l'} \Phi_{\alpha\alpha'}(\chi l, \chi' l') = 0$$

(از $e_\alpha(j)$ هر سه بردار واحد متعامد است و m_χ برابر جرم کل اتمهای سلول واحد اولیه است.[2]
چون این مُدها با بردارهای ویژه $\sqrt{\frac{m_\chi}{m_T}}\ e_\alpha(j)$ مُدهای مجازی نبوده و بخشی از یک بیوستار تند، داریم،

$$\lim_{\vec{k}\to 0} \omega_j(\vec{k}) = C_j(\vec{k})\,|\vec{k}|$$

۱ـ از اینجا نتیجه می‌شود که ما برای بررسی رابطه پراشیدگی مانند نظریه نوارهای الکترونی به اولین ناحیه بریلوئن مراجعه می‌کنیم و می‌پرسیم که ω در امتداد خطوط تقارنی چگونه تغییر می‌کند. به ... مربوطه مراجعه شود.

۲ـ M_T به متناورنرمالیزه بودن ویژه بردارهای پلاریزاسیون بصیان آورده شده‌اند.

فونونها در جامدات سه بعدی

$$H = \sum \frac{P_l^2}{2M_l} + \frac{1}{2}\sum_{l\neq l'} V(\vec{R}_l - \vec{R}_{l'})$$

$\vec{R}_l$ مکان l امین اتم است

$$\vec{R}_l = \vec{R}_l^0 + \vec{U}(l)$$

$\vec{U}(l)$ بردار تغییر مکان اتم l ام است

$$\sum V(\vec{R}_l - \vec{R}_{l'}) = \sum_{l\neq l'} V(\vec{R}_l^0 - \vec{R}_{l'}^0)$$

$$+ \sum (U(l) - U(l')) \cdot \nabla V(R_l^0 - R_{l'}^0)$$

$$+ \frac{1}{2}\sum [U(l) - U(l')]_\alpha \, [U(l) - U(l')]_{\alpha'} \, \varphi_{\alpha\alpha'}(R_l^0 - R_{l'}^0)$$

جمله دوم صفر است (نیروهای وارد بر اتمها در نقاط تعادلی شان صفر است)

$$\varphi_{\alpha\alpha'}(R_l^0 - R_{l'}^0) = \frac{\partial^2 V(R_l - R_{l'})}{\partial u_\alpha(l) \, \partial u_{\alpha'}(l')}\Big|_{u=0}$$

$$\frac{1}{2}\sum V(\vec{R}_l - \vec{R}_{l'}) = \text{ثابت}$$

$$+ \frac{1}{2}\sum U_\alpha(l) \Phi_{\alpha\alpha'}(l - l') U_{\alpha'}(l')$$

$$+ O(U^3)$$

$$\Phi_{\alpha\alpha'}(l, l') = \delta_{ll'} \cdot \sum_{l''} \varphi_{\alpha\alpha'}(R_l - R_{l''}) - \varphi_{\alpha\alpha'}(R_l - R_{l'})$$

$$H = \sum \frac{P_\alpha^2(l)}{2M_l} + \frac{1}{2}\sum_{\substack{ll' \\ \alpha\alpha'}} \Phi_{\alpha\alpha'}(ll') \, U_\alpha(l) \, U_{\alpha'}(l')$$

$U_\alpha(\ell)$ مؤلفه α ام تغییر مکان اتم ℓ ام از موقعیت تعادلی

$$\vec{R}_\ell = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$

است. M_ℓ جرم اتم ℓ ام و $\Phi_{\alpha\alpha'}(\ell\ell')$ ثابتهای نیروی هارمونیک است.

معادله حرکت کلاسیک

$$M_\ell \ddot{U}_\alpha(\ell) = -\sum_{\ell'\alpha'} \Phi_{\alpha\alpha'}(\ell\ell')\, U_{\alpha'}(\ell')$$

$$\dot{U}_\alpha(\ell) = \frac{\partial H}{\partial P_\alpha(\ell)} = + \frac{P_\alpha(\ell)}{M_\ell}$$

$$\dot{P}_\alpha(\ell) = -\frac{\partial H}{\partial U_\alpha(\ell)} = -\sum_{\ell'\alpha'} \Phi_{\alpha\alpha'}(\ell,\ell')\, U_{\alpha'}(\ell')$$

معادلات کوانتومی

$$\dot{U}_\alpha(\ell) = \frac{i}{\hbar}[H, U_\alpha(\ell)] = P_\alpha(\ell)/M_\ell$$

$$\dot{P}_\alpha(\ell) = \frac{i}{\hbar}[H, P_\alpha(\ell)] = -\sum_{\alpha\alpha'\ell\ell'} D_{\alpha\alpha'}(\ell\ell')\, U_{\alpha'}(\ell')$$

که با استفاده از روابط جابجایی زیر بدست آمده اند

$$[U_\alpha(\ell), P_{\alpha'}(\ell')] = i\hbar\, \delta_{\alpha\alpha'}\, \delta_{\ell\ell'}$$

$$[U_\alpha(\ell), U_{\alpha'}(\ell')] = 0$$

$$[P_\alpha(\ell), P_{\alpha'}(\ell')] = 0$$

اگر از $e^{-i\omega t}$ زیر استفاده کنیم

$$U_\alpha(\ell) = \frac{1}{\sqrt{M_\ell}} B_\alpha(\ell)\, e^{-i\omega t}$$

به معادلات مستقل از زمان

$$\omega^2 B_\alpha(\ell) = -\sum D_{\alpha\alpha'}(\ell\ell')\, B_{\alpha'}(\ell')$$

ماتریس دینامیکی

$$D_{\alpha\alpha'}(\ell\ell') = \Phi_{\alpha\alpha'}(\ell\ell') / \sqrt{M_\ell M_{\ell'}}$$

اگر جسم جامد N اتم داشته باشد، ماتریس دینامیکی یک ماتریس $3N \times 3N$، حقیقی و متقارن خواهد بود.

مقادیر ویژه این ماتریس، ω_s^2، باید حقیقی باشند

بنابراین

$$\omega_s^2 \, B_\alpha^{(s)}(\ell) = - \sum_{\alpha' \ell'} D_{\alpha\alpha'}(\ell\ell') \, B_{\alpha'}^{(s)}(\ell')$$

$B_\alpha^{(s)}(\ell)$ ها را می‌توان متعامد و بهنجار شده اختیار کرد

$$\sum_{\alpha\ell} B_\alpha^{(s)}(\ell) \, B_\alpha^{(s')}(\ell) = \delta_{ss'}$$

$$\sum_{s} B_\alpha^{(s)}(\ell) \, B_{\alpha'}^{(s)}(\ell') = \delta_{\alpha\alpha'} \, \delta_{\ell\ell'}$$

حالت ویژه با فرکانس ω_s و بردار موج q را $B_\alpha^{(s)}(\ell)$

حالت نرمال یا ناسنه

normal mode

eigen mode

بیان سرد زنجیره عملگرهای خلق و فنا را تعریف می‌کنیم

$$U_\alpha(\ell) = \sqrt{\frac{\hbar}{2M_\ell}} \sum_s \frac{B_\alpha^{(s)}(\ell)}{\sqrt{\omega_s}} \left(b_s + b_s^\dagger \right)$$

$$P_\alpha(\ell) = \frac{1}{i} \sqrt{\frac{\hbar M_\ell}{2}} \sum_s \sqrt{\omega_s} \, B_\alpha^{(s)}(\ell) \left(b_s - b_s^\dagger \right)$$

$$b_s = \frac{1}{\sqrt{2\hbar}} \sum_{\ell\alpha} B_\alpha^{(s)}(\ell) \left\{ \sqrt{M_\ell \omega_s} \, U_\alpha(\ell) + \frac{i}{\sqrt{M_\ell \omega_s}} P_\alpha(\ell) \right\}$$

$$b_s^\dagger = \text{〃} \sum_{\ell\alpha} B_\alpha^{(s)}(\ell) \left\{ \quad \text{〃} \quad - \quad \text{〃} \quad \right\}$$

$$[b_s, b_{s'}^\dagger] = \delta_{ss'}$$

$$[b_s, b_{s'}] = 0$$

$$[b_s^\dagger, b_{s'}^\dagger] = 0$$

$$H = \sum_{s=1}^{3N} \hbar\omega_s \left(b_s^\dagger b_s + \frac{1}{2}\right)$$

این دستگاه N اتمی هم ارز دستگاهی متشکل از $3N$ نوسانگر هارمونیک ساده (SHO) مستقل است

$$\hat{N}_s = b_s^\dagger b_s \qquad \text{particle number operator}$$

$$\hat{N}_s |n_s\rangle = n_s |n_s\rangle$$

$$n_s = \langle n_s | \hat{N}_s | n_s \rangle = \langle n_s | b_s^\dagger b_s | n_s \rangle$$

$$= \sum_{s'} \langle n_s | b_s^\dagger | n_{s'} \rangle \langle n_{s'} | b | n_s \rangle$$

$$= \sum_{s'} |\langle n_s | b_s^\dagger | n_{s'} \rangle|^2 \geq 0$$

$$b_s^\dagger |n_s\rangle = \sqrt{n_s + 1}\, |n_s + 1\rangle$$

$$b_s |n_s\rangle = \sqrt{n_s}\, |n_s - 1\rangle$$

$$b_s |0\rangle = 0 \qquad n_s = 0, 1, 2, \ldots$$

$|n_1, n_2 \cdots n_{3N}\rangle$ حالت دستگاه را نشان داده می‌شود،

$$E_{n_1, n_2 \cdots n_{3N}} = \sum_{s=1}^{3N} \hbar\omega_s \left(n_s + \frac{1}{2}\right)$$

در اینجا نیز حالت ارتعاشی با انرژی $\hbar\omega_{qs}$ را

فونون

می نامیم. همه آنها به این دستگاه نیز به صورت یک

گاز فونونی

می نگریم که ذرات آن دارای کوانتوم انرژی $\hbar\omega_{qs}$

هستند و ω_{qs} معین کننده یکی از این $3N$

حالت ارتعاشی است.

اگر جسم جامد مرکب می را در نظر بگیریم که در آن هر نقطه شبکه‌ای

بیش از یک اتم تخصیص داده شده باشد، این مرتبه‌بندی را

با دگرگونی تبدیل به تبدیل دهیم. در آن صورت نیز به معادله

مقدار ویژه

$$\omega_j^2(k)\, e_\alpha(\chi|k_j) = \sum D_{\alpha\alpha'}(\chi\chi'|k)\, e_{\alpha'}(\chi'|k_j)$$

خواهیم رسید و هامیلتونی برحسب عملگرهای خلق و فنا

به صورت زیر در می آید

$$H = \sum_{k\lambda} \hbar\omega_{k\lambda}\left(b^\dagger_{k\lambda} b_{k\lambda} + \frac{1}{2}\right)$$

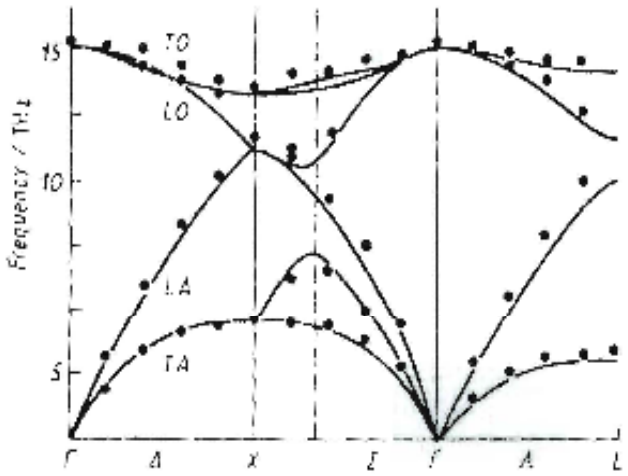

Fig. 1.4. Dispersion curves of the lattice vibrations for silicon. The points and lines of high symmetry in the Brillouin zone are labelled by Greek and Latin capitals (cf. fig. 1.1). The solid circles represent the experimental values from inelastic coherent scattering of cold neutrons (cf. appendix A3.3.). The solid lines show results obtained by the bond charge model (cf. section 1.6.1.) TO, LO (TA, LA) denote transverse and longitudinal optical (acoustic) modes (after Weber, 1977, experimental points from Dolling, 1963, and Nilsson and Nelin, 1972)

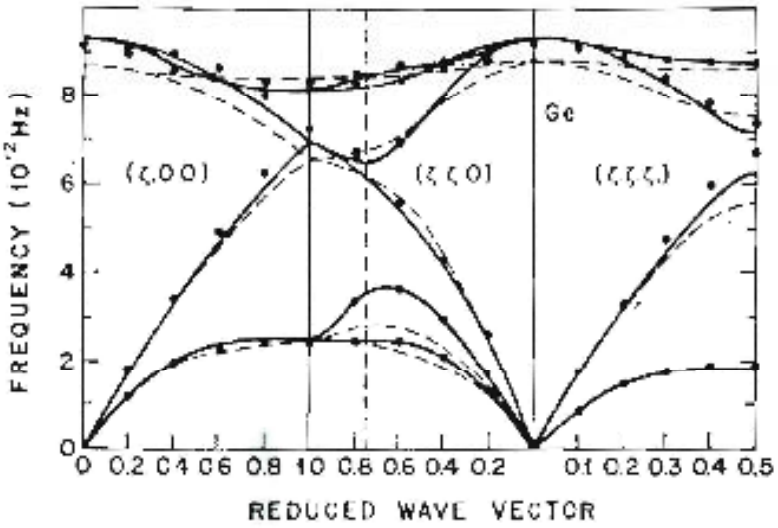

Fig.4.13. Phonon dispersion of Ge. The calculated frequencies (solid lines) are based on the bond charge model (4.127) containing 4 parameters only [4.17]. Dashed lines depict the results from the shell model of [4.10]

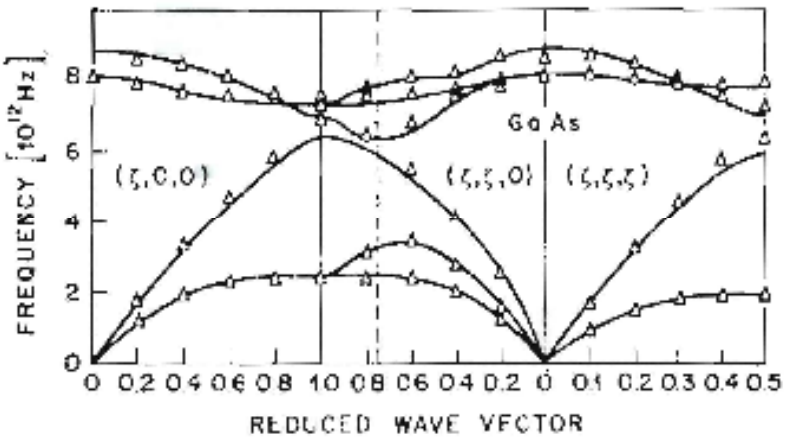

Fig.4.14. Phonon dispersion of GaAs. The calculated frequencies (solid lines) are based on the bond charge model (4.127) containing 6 parameters [4.18]