

Kmity atomů v materiálech, fonony

Jan Kuriplach, Vojtěch Chlan

Katedra fyziky nízkých teplot MFF UK

LS 2026

- 1 Úvod
- 2 Kmity mříže jako superpozice vlastních módů
- 3 Fonony
- 4 Fázové transformace a fonony

- 1 Úvod
- 2 Kmity mříže jako superpozice vlastních módů
- 3 Fonony
- 4 Fázové transformace a fonony

- Atomy v PL kmitají kolem rovnovážných poloh, které určují strukturu (krystal, kvazikrystal, polykrystal, ...).
- Pokud jsou výchylky malé, lze považovat kmity za harmonické.
- Velké výchylky potom mohou vést k narušení struktury (roztavení, difuze, sublimace, ...).
- Na teoretické úrovni lze kmity atomů řešit pomocí molekulární dynamiky anebo pomocí konceptu fononů, tj. kolektivních kmitů mříže.
- Teorie fononů je formálně elegantní a umožňuje pracovat s kmity mřížky podobně jako s elektronovou strukturou, nicméně není dostatečně obecná, aby mohla popsat všechny jevy.
- Bornova-Oppenheimerova aproximace nám neříká, kdy můžeme pohyb jader zanedbat. ... Pouze nás poučuje o tom, že můžeme pohyb jader a elektronů efektivně oddělit.
- V některých případech však musíme uvážit, že kmity mříže ovlivňují elektrony → elektron-fononová interakce.

- Molekulární dynamikou jsme se již zabývali a v dalším probereme podstatné aspekty teorie fononů i s tím, jak souvisí s elektronovou strukturou PL.
- Podstata je v tom, že atomy interagují mimo jiné přes své elektronové obaly, takže charakter lokálního 'atomového' potenciálu je spoluurčován elektronovým obalem.
- To znamená, že i v kmitech atomů hraje podstatnou roli elektronová struktura dané PL.
- Energetická škála: energie fononů jsou obvykle v oblasti meV a odpovídající frekvence v oblasti THz.
- Experimentální studium kmitů mříže (fononů) vyžaduje metody, které mohou kmity mříže vybudit: IR & Ramanova spektroskopie, INS & IXS, THz záření, ...
- Fonony způsobují (elastickou) deformaci krystalové mříže a souvisí proto s elasticitou krystalu.

- 1 Úvod
- 2 Kmity mříže jako superpozice vlastních módů**
- 3 Fonony
- 4 Fázové transformace a fonony

Kmity atomů v okolí rovnovážných poloh

- Pokud uvážíme (statickou) mřížku atomů a vychýlíme jeden atom z rovnovážné polohy ($\mathbf{R}_\alpha$), bude mít tendenci se vrátit zpět $\Rightarrow$ v bodě $\mathbf{R}_\alpha$ je minimum potenciálu.
- To znamená, že (klasický) potenciál atomu $V(\mathbf{r})$ v okolí polohy rovnovážné polohy $\mathbf{R}_\alpha$ má tvar (do druhého řádu Taylorova rozvoje)

$$\tilde{V}(\mathbf{u}_\alpha) \approx V(\mathbf{R}_\alpha) + 0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \frac{\partial^2 V(\mathbf{R}_\alpha + \mathbf{u}_\alpha)}{\partial u_{\alpha i} \partial u_{\alpha j}} u_{\alpha i} u_{\alpha j}, \quad (1)$$

kde vektor odchylek od rovnovážné polohy je $\mathbf{u}_\alpha = (u_{\alpha 1}, u_{\alpha 2}, u_{\alpha 3})$.
Parciální derivace jsou vyhodnoceny v bodech $\mathbf{u}_\alpha = \mathbf{0}$.

- Hessián $\partial^2 V(\mathbf{u}_\alpha + \mathbf{R}_\alpha) / \partial u_{\alpha i} \partial u_{\alpha j}$ by měl být pozitivně definitní, jak vyplývá z požadavku minima potenciálu v bodě $\mathbf{R}_\alpha$.
- Druhý člen ($= \nabla_{\mathbf{u}_\alpha} V(\mathbf{u}_\alpha + \mathbf{R}_\alpha) \cdot \mathbf{u}_\alpha$) v rozvoji (1) je nulový díky rovnovážnosti polohy $\mathbf{R}_\alpha$.
- Rozvoj (1) představuje harmonickou aproximaci pro kmity atomů v PL.

Kmity atomů v okolí rovnovážných poloh

- V dalším budeme tuto aproximaci používat, poznamenejme však, že uvažováním dalších (tzv. anharmonických členů) bychom mohli pojednat vzájemnou interakci kmitů mříže a teplotní roztažnost (ta je totiž v rámci harmonické aproximace nulová).
- Ve skutečnosti jsou kmity atomů vázané, tj. vzájemně se ovlivňují a nejsou nezávislé.
- Dále uvažíme periodicitu mříže: translační vektory jsou $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ a $\mathbf{a}_3$; v každé buňce máme N atomů s hmotnostmi M_α , $\alpha = 1, 2, \dots, N$, jejichž rovnovážné polohy v buňce určené vektorem $\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3)$ ($\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3$) jsou $\mathbf{R}_{\mathbf{n}\alpha} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 + \boldsymbol{\tau}_\alpha = \mathbf{R}_{\mathbf{n}} + \boldsymbol{\tau}_\alpha$, kde $\boldsymbol{\tau}_\alpha$ udává posunutí atomu α vůči počátku buňky.
- V harmonické aproximaci potom (klasický) hamiltonián takového souboru atomů s výchylkami $\mathbf{u}_{\mathbf{n}\alpha} = (u_{\mathbf{n}\alpha 1}, u_{\mathbf{n}\alpha 2}, u_{\mathbf{n}\alpha 3})$ bude

$$H = \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} \sum_{\alpha=1}^N \frac{M_\alpha \dot{\mathbf{u}}_{\mathbf{n}\alpha}^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{n}' \in \mathbb{Z}^3} \sum_{\alpha, \alpha'} \sum_{i, i'} \phi_{\mathbf{n}\alpha i}^{\mathbf{n}'\alpha' i'} u_{\mathbf{n}\alpha i} u_{\mathbf{n}'\alpha' i'}, \quad (2)$$

přičemž $\phi_{\mathbf{n}\alpha i}^{\mathbf{n}'\alpha' i'}$ jsou tzv. silové konstanty (*force constants*).

Kmity atomů v okolí rovnovážných poloh

- Pokud dále uvážíme, že atomový potenciál můžeme vyjádřit jako párovou interakci atomů, tj.

$$V(\mathbf{R}_{n\alpha} + \mathbf{u}_{n\alpha}) = \sum_{n', \alpha'} V_{n\alpha}^{n'\alpha'}(\mathbf{u}_{n\alpha}, \mathbf{u}_{n'\alpha'}), \quad (3)$$

můžeme silové konstanty vyjádřit jako (viz vztah (1))

$$\phi_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'} \equiv \phi_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'}) = \left. \frac{\partial^2 V_{n\alpha}^{n'\alpha'}(\mathbf{u}_{n\alpha}, \mathbf{u}_{n'\alpha'})}{\partial u_{n\alpha i} \partial u_{n'\alpha' i'}} \right|_{\substack{\mathbf{u}_{n\alpha} = \mathbf{0} \\ \mathbf{u}_{n'\alpha'} = \mathbf{0}}} . \quad (4)$$

- To znamená, že kmity daného atomu v bodě $\mathbf{R}_{n\alpha}$ mohou ovlivňovat kmity atomu v libovolném jiném bodu $\mathbf{R}_{n'\alpha'}$; prakticky však tento vliv nemá nekonečný dosah.
- Při praktických výpočtech se používají supercely (a nikoli primitivní buňky), abychom tento vliv alespoň do určité vzdálenosti mohli zahrnout.

Vlastní módy kmitů atomů

- Pohybové rovnice ($M_\alpha \ddot{\mathbf{u}}_{n\alpha} = -\nabla_{\mathbf{u}_{n\alpha}} \tilde{V}$) vyplývající z hamiltoniánu (2) jsou

$$M_\alpha \ddot{\mathbf{u}}_{n\alpha i} = - \sum_{n'\alpha'i'} \phi_{n\alpha i}^{n'\alpha'i'} \mathbf{u}_{n'\alpha'i'} , \quad (5)$$

což je soustava vzájemně svázaných rovnic pro $\mathbf{u}_{n\alpha}$.

- Tuto soustavu je celkem beznadějně řešit, pokud neuvažíme explicitně periodicitu krystalu.
- Díky této periodicitě – obdobně jako pro elektrony – můžeme odvodit, že řešení rovnic (5) je možné obecně (až na multiplikativní konstantu) zapsat jako funkce oscilující v čase a prostoru

$$\mathbf{u}_{n\alpha} = \frac{1}{\sqrt{M_\alpha}} \mathbf{e}_\alpha \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n - \omega t)] , \quad (6)$$

kde $\mathbf{e}_\alpha = (e_{\alpha 1}, e_{\alpha 2}, e_{\alpha 3})$ jsou polarizační vektory (nezávisí na $\mathbf{n}$) a $\mathbf{k}$ je vektor z reciprokého prostoru krystalu (s translacemi $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$ a $\mathbf{b}_3$; $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$).

- Obecně jsou $\mathbf{u}_{n\alpha}$, $\mathbf{e}_\alpha$ a ω funkcí $\mathbf{k}$.

Vlastní módy kmitů atomů

- Řešení ve tvaru (6) se nazývá vlastním módem vibrací krystalu (*normal mode*) a je možno ho popsat následovně: výchylka $\mathbf{u}_{n\alpha}$ paralelní s vektorem $\mathbf{e}_\alpha$ se šíří krystalem ve směru vektoru $\mathbf{k}$, přičemž všechny atomy typu α kmitají synchronně s úhlovou frekvencí ω .
- Dosazením řešení (6) do rovnic (5) dostaneme pro každé $\mathbf{k}$ soustavu $3N$ lineárních rovnic pro N různých $\mathbf{e}_\alpha$

$$\omega^2(\mathbf{k}) e_{\alpha i}(\mathbf{k}) = \sum_{\alpha' i'} D_{\alpha i}^{\alpha' i'}(\mathbf{k}) e_{\alpha' i'}(\mathbf{k}), \quad (7)$$

kde $D_{\alpha i}^{\alpha' i'}(\mathbf{k})$ je tzv. dynamická matice (*dynamic matrix*) definovaná následovně

$$D_{\alpha i}^{\alpha' i'}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{M_\alpha M_{\alpha'}}} \sum_{\mathbf{n}} \Phi_{\alpha i}^{\alpha' i'}(\mathbf{R}_n) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} \quad (8)$$

a silové konstanty se díky periodicitě mříže redukují na

$$\Phi_{\alpha i}^{\alpha' i'}(\mathbf{R}_n) \equiv \phi_{n \alpha i}^{\mathbf{0} \alpha' i'}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_0) \quad (9)$$

s počátkem souřadnic $\mathbf{R}_0 \equiv \mathbf{0} = (0, 0, 0)$.

Vlastní módy kmitů atomů

- Poznamenejme, že podle definice (8) je dynamická matice vlastně diskrétní Fourierova transformace silových konstant (až na faktor $1/\sqrt{M_\alpha M_{\alpha'}}$).
- Soustava (7) má netriviální řešení pouze tehdy, když

$$\det[\mathbb{D}(\mathbf{k}) - \omega^2(\mathbf{k}) \mathbb{I}] = 0 \quad (10)$$

a zároveň jsme definovali, že $\mathbb{D}(\mathbf{k})$ je matice $3N \times 3N$ vytvořená z prvků $D_{\alpha i}^{\alpha' i'}(\mathbf{k})$ (αi je sloupcový a $\alpha' i'$ řádkový index); $\mathbb{I}$ je jednotková matice $3N \times 3N$.

- Jelikož je $\mathbb{D}(\mathbf{k})$ hermitovská matice, musí mít reálná vlastní čísla. Navíc pokud polohy $\mathbf{R}_{n\alpha}$ odpovídají rovnovážným polohám atomů, měla by tato vlastní čísla být nezáporná (tj. $\omega^2 \geq 0$).
- Z problému (10) na vlastní čísla získáme spektrum $\omega^{(l)}(\mathbf{k})$, kde pro $l = 1, 2, \dots, 3N$, pro všechna $\mathbf{k}$ z první Brillouinovy zóny a stejně tak získáme vlastní vektory (= polarizační vektory) $\mathbf{e}_\alpha^{(l)}(\mathbf{k})$.

Vlastní módy kmitů atomů

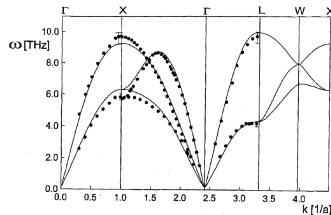
- Takové řešení charakterizuje plně klasické kmity atomů v krystalu:
 - Frekvence $\omega^{(l)}(\mathbf{k})$ jsou frekvencemi vlastních kmitů krystalové mříže (nejedná se tedy o 'kvantování' frekvencí/energií ve smyslu kvantové teorie).
 - Směr kmitů atomů určený vektory $\mathbf{e}_\alpha^{(l)}(\mathbf{k})$ je dán jednoznačně.
 - Amplituda kmitů (daná velikostí vektorů $\mathbf{e}_\alpha^{(l)}(\mathbf{k})$) není nijak omezena z matematických důvodů, avšak atomy by se neměly dostat příliš blízko sebe, aby nebyla narušena platnost harmonické aproximace.
 - Rozšíření oblasti vektorů $\mathbf{k}$ mimo první BZ nepřinese nic nového (viz vztahy (6) a (8)).
 - Libovolná lineární kombinace vlastních módů je rovněž řešením pohybových rovnic.
- Silové konstanty mohou být vypočteny na základě klasických meziatomových potenciálů anebo derivací sil určených z kvantově-mechanických výpočtů elektronové struktury.

Vlastní módy kmitů atomů

- Pokud si označíme sílu působící na atom typu α v bodě $\mathbf{R}_{n\alpha}$ v důsledku výchylky atomu α' v jiném bodě $\mathbf{R}_{0\alpha'}$ jako $\mathbf{F}_{n\alpha}(\mathbf{u}_{0\alpha'})$, bude potom

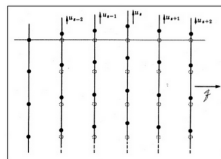
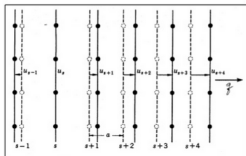
$$\Phi_{\alpha i}^{\alpha' i'}(\mathbf{R}_n) = -\frac{\partial F_{n\alpha i}(\mathbf{u}_{0\alpha'})}{\partial u_{0\alpha' i'}}. \quad (11)$$

- V případě QM výpočtů určíme sílu pomocí Hellmannova-Feynmanova teorému (viz elektrostatický teorém) a derivaci v rovnici (11) provedeme numericky (výchylka $\mathbf{u}_{0\alpha'}$ je při praktickém výpočtu konečná s velikostí $\sim 0.01 \text{ \AA}$).
- Pokud má primitivní buňka krystalové mříže $\tilde{N}$ atomů, bude se ve spektru frekvencí vlastních módů vyskytovat $3\tilde{N}$ 'pásů'.
- To je dokumentováno v obrázku pro Al ($\tilde{N} = 1$), kde silové konstanty byly vypočteny metodou pseudopotenciálu (LDA) v rámci DFT, a spektrum porovnáno s experimentem. (Převzato z P. Scharoch et al., APPA **97**, 349 (2000).)

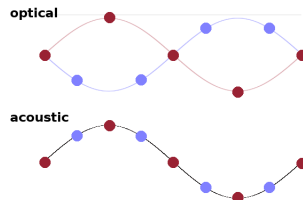


Vlastní módy kmitů atomů

- Z hlediska směru kmitů atomů dělíme vlastní módy na podélné a příčné (longitudinální a transverzální) vzhledem ke směru šíření k , což má rozumný smysl jen pokud je k rovnoběžné s nějakým významným krystalografickým směrem.

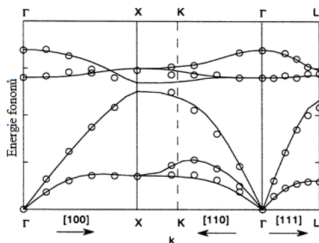


- Další dělení kmitů vyplývá z chování příslušného pásu $\omega(k)$ v okolí počátku reciprokého prostoru (Γ bod): pokud $\omega(k) \rightarrow 0$ pro $k \rightarrow 0$, příslušný mód se nazývá akustický; v opačném případě se jedná o mód optický.



Vlastní módy kmitů atomů

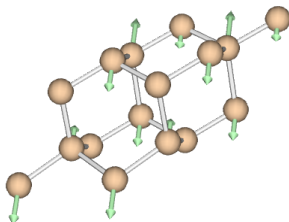
- Pokud je tedy k ve význačném krystalografickém směru, v akustickém módu atomy kmitají ve fázi, nikoli však v optickém módu.
- Vypočítané i naměřené spektrum polovodiče CdTe je na následujícím obrázku. Jelikož máme 2 atomy na primitivní buňku (struktura je typu sfalerit, ZnS), máme celkem 6 módů a také 6 pásů ve spektru (které jsou v některých částech BZ degenerované).



- Obecně jsou vždy 3 pásy akustické (A), $3\tilde{N}-3$ pásů je optických (O). Jednotlivé módy pak mohou být typu TA, TO, LA, LO – podle toho, zda-li se jedná o módy transversální nebo longitudinální.

Vlastní módy kmitů atomů

- Existuje několik počítačových programů na výpočet spekter vlastních kmitů krystalů (a dalších vlastností) na základě silových konstant (či dynamických matic) určených z prvoprincipiálních metod (DFT):
 - PHONON (Polsko, placená licence),
 - PHONOPY (Japonsko, volná licence),
 - PHON (Velká Británie, volná licence).
- Vizualizace vlastních módů pro různé krystaly lze nalézt na adrese <http://henriquemiranda.github.io/phononwebsite/phonon.html>, kde je mimojiné možné zobrazit následující optický mód pro krystal křemíku:



- 1 Úvod
- 2 Kmity mříže jako superpozice vlastních módů
- 3 Fonony**
- 4 Fázové transformace a fonony

Kvantování kmitů mříže

- Použití harmonické aproximace pro kmity atomů nabízí možnost kvantování kmitů mříže na základě analogie s harmonickým oscilátorem (HO).
- V případě kmitů krystalu však máme kmity jednotlivých atomů vzájemně vázané.
- Řešením je přetransformovat vázané harmonické kmity atomů na kolektivní kmity nezávislých harmonických oscilátorů.
- To, co se kvantuje, je 'množství vibrací' na konkrétní vlastní mód, který je reprezentován nezávislým HO.
- Tato kvanta vibrací se nazývají fonony (*phonons*).
- Se vzrůstající teplotou pak stoupá počet fononů pro jednotlivé oscilátory (vlastní módy).
- Počet fononů je dán Boseho-Einsteinovou statistikou, neboť fonony lze identifikovat s bosony s nulovým spinem.
- Dále je pak možné získat termodynamické veličiny, které závisí na kmitech mříže (měrné teplo, entropie, volná energie atd.).

- Vyjádříme si nejprve výchylku $\mathbf{u}_{n\alpha}$ jako lineární kombinaci vlastních módů pro atomy α :

$$\mathbf{u}_{n\alpha}(t) = \sum_{l\mathbf{k}} c_l(\mathbf{k}) \mathbf{e}_{\alpha}^{(l)}(\mathbf{k}) \frac{e^{i[\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n - \omega^{(l)}(\mathbf{k})t]}}{\sqrt{M_{\alpha}N}}, \quad (12)$$

kde sčítáme přes všechny vlastní módy ($l = 1, 2, \dots, 3N$) a první BZ.

- Zavedme dále 'souřadnice'

$$X_l(\mathbf{k}, t) = c_l(\mathbf{k}) e^{-i\omega^{(l)}(\mathbf{k})t}, \quad (13)$$

s jejichž pomocí můžeme vyjádřit lagrangián našeho kmitajícího krystalu (záměnou znaménka u druhého členu v hamiltoniánu (2)) jako

$$L = \frac{1}{2} \sum_{l\mathbf{k}} \left[\dot{X}_l(-\mathbf{k}, t) \dot{X}_l(\mathbf{k}, t) - \omega^{(l)}(\mathbf{k})^2 X_l(-\mathbf{k}, t) X_l(\mathbf{k}, t) \right]. \quad (14)$$

- 'Hybnost' $P_l(\mathbf{k}, t)$ sdružená se souřadnicí $X_l(\mathbf{k}, t)$ je dána pomocí $\partial L / \partial \dot{X}_l$.

- Původní hamiltonián (2) můžeme proto přepsat následovně

$$H = \frac{1}{2} \sum_{l\mathbf{k}} \left[P_l(-\mathbf{k}, t) P_l(\mathbf{k}, t) + \omega^{(l)}(\mathbf{k})^2 X_l(-\mathbf{k}, t) X_l(\mathbf{k}, t) \right], \quad (15)$$

což již připomíná požadovaný tvar hamiltoniánu pro soubor nezávislých HO.

- Kvantování takového systému je možno provést přechodem ke QM operátorům ($H \rightarrow \hat{H}$, $X_l \rightarrow \hat{X}_l$, $P_l \rightarrow \hat{P}_l$), takže pro hamiltonián jakožto operátor dostáváme:

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{l\mathbf{k}} \left[\hat{P}_l(-\mathbf{k}) \hat{P}_l(\mathbf{k}) + \omega^{(l)}(\mathbf{k})^2 \hat{X}_l(-\mathbf{k}) \hat{X}_l(\mathbf{k}) \right]. \quad (16)$$

- Na základě definice $u_{n\alpha}$, X_l a P_l je možno pro QM operátory odvodit, že $[\hat{X}_l(\mathbf{k}), \hat{P}_{l'}(\mathbf{k}')] = i\hbar \delta_{ll'} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$.
- Tyto komutační relace již odpovídající kanonické komutační relaci pro operátory souřadnice a hybnosti.

- Pokud nyní zavedeme kreační a anihilační operátory ‘kvant’ vibrací nezávislých HO pomocí vztahů

$$\hat{X}_l(\mathbf{k}) = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega^{(l)}(\mathbf{k})}} \left[\hat{a}_{l,\mathbf{k}} + \hat{a}_{l,-\mathbf{k}}^+ \right] \quad (17)$$

a

$$\hat{P}_l(\mathbf{k}) = i \sqrt{\frac{2\omega^{(l)}(\mathbf{k})}{\hbar}} \left[\hat{a}_{l,\mathbf{k}}^+ - \hat{a}_{l,-\mathbf{k}} \right], \quad (18)$$

pro soustavu oscilátorů dostaneme hamiltonián

$$\hat{H} = \sum_{l\mathbf{k}} \hbar\omega^{(l)}(\mathbf{k}) \left[\hat{a}_{l,\mathbf{k}}^+ \hat{a}_{l,\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \right], \quad (19)$$

přičemž platí komutační relace

$$[\hat{a}_{l,\mathbf{k}}, \hat{a}_{l',\mathbf{k}'}] = [\hat{a}_{l,\mathbf{k}}^+, \hat{a}_{l',\mathbf{k}'}^+] = 0 \quad \text{a} \quad [\hat{a}_{l,\mathbf{k}}, \hat{a}_{l',\mathbf{k}'}^+] = \delta_{ll'} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} . \quad (20)$$

- Tímto jsem skutečně převedli kmity atomů na soustavu nezávislých harmonických oscilátorů, které popisují kolektivní kmity mříže.

Význam a využití fononů

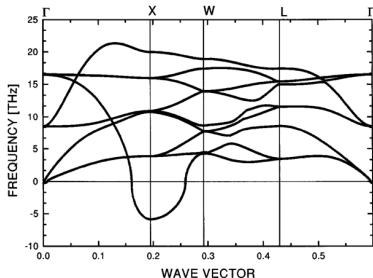
- Vytvoření jednoho kvanta vibrace (fononu) s energií $\hbar\omega^{(l)}(\mathbf{k})$ odpovídá vybuzení vlastního módu vibrací popsaného úhlovou frekvencí $\omega^{(l)}(\mathbf{k})$, polarizacemi $e_{\alpha}^{(l)}(\mathbf{k})$ pro výchylky atomů a který se šíří krystalem ve směru $\mathbf{k}$.
- V principu můžeme vybudit nekonečně mnoho kvant, v praktické situaci je však třeba, aby střední kvadratické odchylky atomů nebyly moc velké, aby platila harmonická aproximace.
- Použitím postupů termodynamiky a statistiky pro bosony bychom mohli vypočítat např. příspěvek mříže k měrnému teplu krystalu.
- Defekty v materiálech mění vlastnosti fononů a ovlivňují tak i termodynamické vlastnosti krystalů.
- V dalším si ukážeme jak je možno použít fononů ke studiu strukturních fázových transformací.

- 1 Úvod
- 2 Kmity mříže jako superpozice vlastních módů
- 3 Fonony
- 4 Fázové transformace a fonony**

- Za určitých okolností mohou vypočítaná fononová spektra přinést informaci o možných strukturních transformacích.
- Jedná se o transformace s malými posuvy atomů (*displacive transformation*), ke kterým dochází v důsledku kmitů mříže.
- Takovým případům odpovídají ve fononovém spektru imaginární frekvence ($i\omega$). (?)
- To znamená, že harmonický potenciál ($\frac{1}{2}m(i\omega)^2u^2$) je záporný, takže atomy jsou odpuzovány od svých 'rovnovážných' poloh.
- Takovým fononovým módům se říká měkké (*soft modes*).
- Pokud uvážíme volnou energii $F = E - TS$, tak měkké módy se mohou realizovat pouze tehdy, když je přírůstek vnitřní energie kompenzován entropickým členem ($-TS$).
- Při poklesu teploty pak dochází k fázové přeměně.

Měkké módy

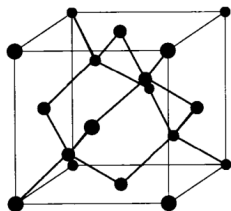
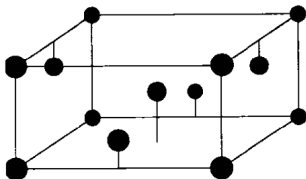
- Taková situace nastává např. v ZrO_2 , kdy při vysoké teplotě je stabilní kubická fáze, která pod teplotou $\sim 2600\text{ K}$ přechází ve fázi tetragonální.
- Následující schéma fononových hladin pro kubickou fázi vykazuje měkký mód (odpovídající záporným frekvencím) v okolí bodu X v BZ (podle článku PRL **78**, 4063 (1997)):



- Odpovídající vlastní mód má směr typu $\langle 001 \rangle$, což je kompatibilní s tetragonální deformací kyslíkových atomů v tetragonální fázi.

Fázová přeměna mezi α -Sn a β -Sn

- Nízkoteplotní fáze cínu (tj. α -Sn) je stabilní při teplotách nižších než přibližně 13°C , má strukturu diamantu (viz obrázek vpravo) a je to polovodič se zanedbatelnou šířkou zakázaného pásu.
- Nad teplotou 13°C je cín kovový a má tetragonální strukturu (β -Sn; viz obrázek vlevo).



- Transformace $\alpha \longleftrightarrow \beta$ nastává v důsledku změn entropie mříže v závislosti na teplotě.
- Pokud známe fononové spektrum, můžeme určit entropii pocházející z kmitů mříže podle vztahu

$$S(T) = -2k_B \sum_{l,\mathbf{k}} \sinh \left(\frac{\hbar\omega^{(l)}(\mathbf{k})}{2k_B T} \right). \quad (21)$$

Fázová přeměna mezi α -Sn a β -Sn

- Volná energie potom bude

$$F(V, T) = E(V) - T S(T), \quad (22)$$

kde $E(V)$ je vnitřní energie vypočtená z prvních principů.

- Na obrázku jsou vypočtené závislosti $F(T)$, $E(T)$ a $S(T)$ pro obě fáze Sn.
- Vidíme, že entropický člen (TS) je podstatný pro posouzení fázové stability.
- Teorie předpovídá, že k fázové přeměně dochází ca o 50 °C výše než ve skutečnosti, což je uspokojivý souhlas.
- K lepšímu souhlasu by zřejmě bylo třeba uvážit anharmonicitu kmitů mříž.

