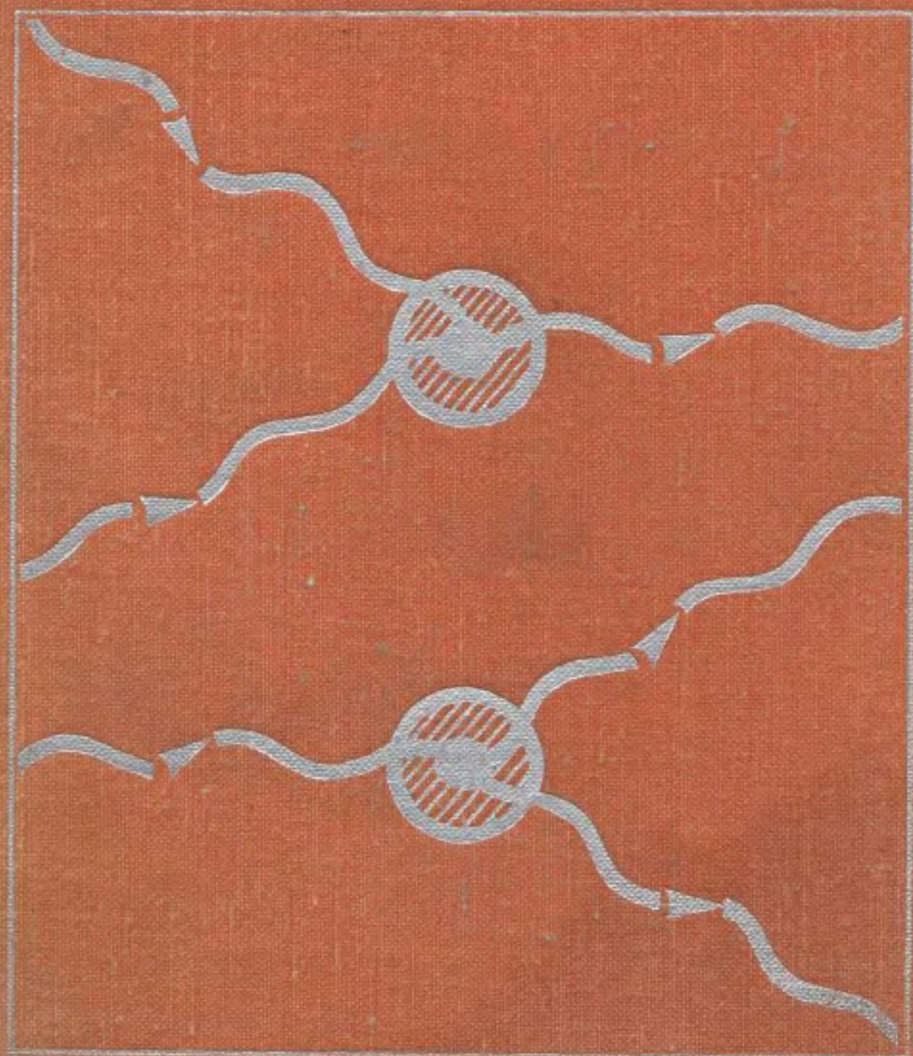


Дж. РЕЙСЛЕНД

---

ФИЗИКА  
ФОНОНОВ





**THE PHYSICS  
of  
PHONONS**

by

**J. A. REISLAND**

**Department of Physics; University of Essex**

---

**JOHN WILEY AND SONS LTD.**

**LONDON — NEW YORK — SYDNEY — TORONTO**

**1973**

**Дж. РЕЙСЛЕНД**

# **ФИЗИКА ФОНОНОВ**

Перевод с английского

Под редакцией

профессора Г. С. Жданова

---

Издательство «Мир»

Москва 1975

Автор книги Дж. Рейсленд — сотрудник физического факультета университета в Эссексе (Англия) — известен своими работами в области динамики решетки.

Автору удалось в доступной форме изложить принципиальные основы, методы и применения динамики решетки к широкому кругу вопросов физики кристаллов. Данная книга выгодно отличается от других, посвященных фононам, «физичностью» изложения даже в главах, наиболее насыщенных математическим формализмом.

Книга доступна не только теоретикам, но и экспериментаторам. Она будет полезна учащимся (студентам и аспирантам) и специалистам, уже работающим в различных областях физики твердого тела и ее приложений.

*Редакция литературы по физике*

## ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Автор книги, перевод которой предлагается вниманию читателей, сознательно ограничил свою задачу рассмотрением «физики фононов» в идеальном, немаetalлическом кристалле, в котором динамика решетки проявляется в чистом виде без осложнений, вносимых электронным газом (в металле) и структурными дефектами в реальном кристалле. Правда, в конце гл. 8 он отступил от этого ограничения и кратко затронул вопрос о влиянии структурных несовершенств на фононный спектр. Подобное сужение рамок книги вполне понятно и можно считать оправданным. Поставленную задачу — описать физику фононов — автор выполнил с большим мастерством и блеском.

Книгу Рейсленда характеризует логичность изложения и строгий отбор материала, что позволяет наиболее экономными средствами ознакомить читателя с методами, содержанием и использованием динамики решетки в ее современной форме. Ценность книги также в том, что в ней всюду, даже в главах, наиболее насыщенных математическим формализмом (например, в гл. 6, посвященной функциям Грина), дается ясная физическая интерпретация обсуждаемых вопросов. Это можно проследить уже на отношении автора к основному понятию «фонон». В самом начале внимание читателя обращается на различие в квантовании электромагнитного поля и поля звуковых волн в твердом теле, несмотря на математическое сходство описания обоих типов волн. Оказывается, сходство в трактовках фотонов и фононов как частиц является кажущимся. Рейсленд подчеркивает, что рассмотрение механических колебаний решетки как газа частиц возможно только при переходе к пространству Фурье. Каждый фонон представляет одно из квантованных нормальных колебаний кристалла, совокупность которых наглядно изображается узлами обратного пространства. Из содержания книги видно, что понятие «фонон» весьма плодотворно, но автор еще раз указывает на *возможность* (но не *обязательность*) трактовки колебательных уровней решетки как частиц (квазичастиц).

Названия двух последних глав — «Рассмотрение в рамках динамики решетки» (гл. 7) и «Взаимодействие фононов с другими «онами» (гл. 8) — требуют пояснений. В гл. 7 на основе динамики решетки автор обсуждает энергии и времена жизни фононов, термодинамику равновесных процессов и различные физические свойства кристалла как в гармоническом приближении, оперируя с гармоническими фононами (он их образно называет «голыми»), так и в ангармоническом приближении, имея дело с физическими фононами («одетыми»). В этой главе затронута широкая гамма свойств твердого тела: тепловое расширение, упругие постоянные для centro- и нецентросимметричных кристаллов, зависимость этих постоянных от температуры, затухание ультразвука, теплопроводность, диэлектрические свойства, пьезоэлектричество и сегнетоэлектричество. В гл. 8 речь идет о взаимодействии фононов с другими «онами»: фотонами четырех диапазонов энергий (инфракрасными, оптическими, рентгеновскими, гамма-), нейтронами, электронами, с обобщенными возбуждениями кристалла (называемыми «генералонами»), с экситонами, магнонами и, наконец, с возбуждениями, обусловленными несовершенствами кристалла.

Отсюда видно, какой интересный и разнообразный материал физики кристаллов рассмотрен автором с позиций динамики решетки, уравнения которой записываются в координатном пространстве объекта, и с позиций фононов, задаваемых в пространстве импульсов. Следует добавить, что ряд вопросов, связанных с конкретными методами расчетов и различными моделями, вынесен в приложения. Каждая глава снабжена ссылками на литературу — на статьи и обзоры, главным образом последних лет, что, безусловно, поможет читателю сориентироваться в лабиринте научной литературы.

В качестве замечания можно отметить неудачную с нашей точки зрения трактовку в § 8 гл. 4 термодинамики гетерогенного процесса плавления как гомогенного процесса. Согласно Ф. Линдеману, за температуру плавления принимается температура, при которой амплитуды тепловых колебаний становятся настолько большими, что частицы не удерживаются более в положениях равновесия межмолекулярными силами и решетка разрушается. Такая трактовка применима скорее к сублимации, когда испаряющаяся частица действительно теряет связи с остальными частицами кристалла, а не к плавлению, при котором разрывается небольшое число связей (в среднем 10—15%). Далее, согласно М. Борну, принимается, что плавление происходит при температуре, отвечающей обращению в нуль модуля сдвига кристалла. Потеря упругой устойчивости отвечает нарушению условия гомогенного равновесия кристалла, что должно происходить при температурах, недостижимых на опыте, так как при более низких температурах нарушается условие гетерогенного равновесия,

а именно равенство свободных энергий двух фаз: кристалл — жидкость. Отметим, что термодинамически неправильная трактовка плавления как гомогенного процесса встречается не только в данной книге, но и в работах и книгах ряда других авторов. Попутно мы исправили в табл. 4.10 приведенные значения межатомных расстояний для структур типа алмаза.

В целом книга Рейсленда представляет собой интересно задуманную и полезную монографию, в которой изложено современное состояние одного из важных разделов физики твердого тела — физики фононов. В каждой главе сжато формулируются основные положения и полученные результаты, имеются хорошо подобранные иллюстрации. Все это облегчает пользование книгой, и она, несомненно, найдет широкий круг читателей, начиная от тех, кто еще только изучает основы физики твердого тела, и кончая теми, кто уже давно работает в этой области. Книга предполагает знание лишь общих основ физики твердого тела и принципов квантовой механики, поэтому можно полагать, что она будет полезна и доступна не только теоретикам, но и экспериментаторам.

Перевод книги выполнен канд. физ.-мат. наук А. В. Колпаковым. В заключение пользуюсь случаем выразить благодарность сотруднику кафедры физики твердого тела МГУ Е. Н. Овчинниковой за работу по подготовке перевода книги Рейсленда к изданию.

*Г. С. Жданов*





## ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

НАШИ ДЕЙСТВИЯ ЗАВИСЯТ ОТ СИЛ,  
КОТОРЫЕ ДЕЙСТВУЮТ НА НАС.

*Шекспир, «Ричард II»*  
(Акт III, сцена III)

Влияние фононов приходится принимать во внимание при изучении почти каждого вопроса физики твердого тела. Одиночный фонон — совсем нетрудное понятие. В гл. 1 обсуждаются уравнения движения совершенной решетки и нормальная мода колебания, которую, как мы обнаружим, во многих случаях можно рассматривать как частицу. В гл. 2 вводятся модели твердого тела, описывающие коллектив фононов. Мы сталкиваемся с практическими трудностями при вычислении энергий фононов из основных взаимодействий между атомами. Приближенные решения проблемы намечены в общих чертах. Так как приближенные решения динамики решетки должны в конце концов привести к числовым результатам, а не к абстрактным выводам, часть этой главы и приложения к ней посвящены деталям численных расчетов.

Конечно, вскоре мы теряем интерес к фононам как таковым и далее выясняем их влияние на свойства кристалла. В гл. 3 описывается формализм чисел заполнения фононных состояний и используются операторы рождения и уничтожения отдельных фононов. Отсюда, естественно, возникает необходимость понять статистическое поведение фононов (гл. 4); в результате мы находим выражения, позволяющие предсказать термодинамические свойства кристалла. Далее делается отступление, и мы показываем, как вычисляются некоторые из соответствующих величин.

Модель независимых фононов не описывает точно свойства решетки в равновесном состоянии. Взаимодействие между фононами изменяет эти равновесные свойства, более того, оно является существенным для объяснения некоторых неравновесных свойств. В гл. 5, где рассматриваются следствия этого взаимодействия, становится понятным, что наше простое первоначальное представление усложнилось и привело к устрашающему алгебраическому описанию. Читатели, не склонные к изучению математического аппарата, могут не читать гл. 6, однако она содержит важную расчетную технику. Литература по динамике решетки, а фактически по всей физике твердого тела как целого написана преимущественно на языке функции Грина. Обзор соответствующих методов примени-

тельно к фононам сделан весьма бегло, но, можно надеяться, что он свяжет «общепринятые» методы с более «учеными», в которых используется мощная и элегантная техника квантовой теории поля.

В гл. 7 круг наших интересов расширен. Жертвуя глубиной изложения ради широты, мы обсуждаем ряд явлений, в которых важную роль играет динамика решетки. Точно так же и в гл. 8 глубина изложения приносится в жертву благоприятному случаю рассмотреть вместе наиболее важные из других кристаллических возбуждений, с которыми могут взаимодействовать фононы. Для восполнения недостатков изложения, возникших из-за того, что мы опустили подробности, во всех этих главах приведены ссылки на более полные исследования.

Некоторые места в первых главах могут оказаться понятными не для всех читателей. Там, где объяснения этих мест нарушают последовательность доказательств, они вынесены в примечания. В конце каждой главы также приведен список работ и книг, на которые в тексте делались ссылки. Я сознаю, что хотя в книге приведены ссылки более чем на 300 работ, легко можно было пропустить важные, возможно, даже очень важные работы. Если это действительно произошло, то не умышленно и я искренне прошу меня простить. При выборе работ из имеющихся многочисленных публикаций предпочтение отдавалось оригинальным статьям и самым последним работам (а если возможно, обзорам), содержащим подробный список литературы по данному вопросу. Кроме этого, включены работы, в которых сообщается о выдающихся успехах. Весьма вероятно, что список работ, относящихся к этой последней категории, неполон.

Там, где необходим выбор единиц, используется система СИ; однако множители типа  $4\pi\epsilon_0$  всюду сохранены, так что соответствующие выражения легко можно перевести в другие системы единиц. Специалисты по разным разделам физики твердого тела обычно используют свои собственные удобные и привычные единицы: спектроскописты, говоря об излучении, пользуются  $\text{см}^{-1}$ , кристаллографы предпочитают  $\text{Å}$  и т. д. Поэтому приведена таблица коэффициентов перехода между постоянно употребляемыми единицами измерения.

Мои благодарности адресованы авторам книг, обзоров и статей, которые вместе составляют обширное собрание сочинений по динамике решетки, им мое скромное спасибо. Наконец, я должен выразить очень большую признательность моей жене за терпеливое и аккуратное перепечатывание неразборчивых рукописей, за подборку цитируемых работ и за всю другую утомительную, но необходимую для создания книги работу.

# ФОНОН

---

## § 1. Введение

Атомы в твердом теле взаимодействуют между собой с помощью различных сложных сил. Имеются как слабые, так и сильные взаимодействия, и ясно, что, поскольку твердое состояние стабильно, существуют силы притяжения и отталкивания, которые действуют на атомы и в точках устойчивого равновесия взаимно уравновешивают друг друга. Иногда при описании взаимодействия можно упростить анализ, выбрав подходящую функцию, которая имеет заметную величину только для ограниченного числа окружающих атомов. Примеры этого приближения приведены в приложении I. В некоторых твердых телах могут присутствовать дальнедействующие силы, из-за которых нельзя сделать такого приближения, и требуется включить довольно большое число атомов, в результате чего выполнить суммирование оказывается невозможным. Тогда изобретают другие методы, физическая интерпретация которых часто не очень ясна; их применение оправдывают получаемые с их помощью результаты. Для многих типов реальных твердых тел, интересных для нас, существуют другие сложности, которые должны быть включены непосредственно или устранены путем введения аппроксимаций. Они могут быть связаны с тем, что нет полного соответствия между реальным твердым телом и теорией, используемой для его описания, что члены, отвечающие взаимодействию, слишком сложны для работы с ними, что отсутствуют точные и достаточные экспериментальные данные для подгонки параметров, выведенных в теории, что существуют критические точки, ведущие к структурным изменениям, и т. д.

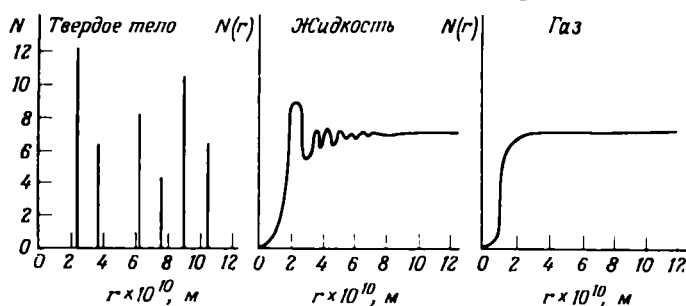
Поэтому не удивительно, что при изучении твердого тела возникает множество различных проблем, которые не имеют строгого решения. Близкое соседство атомов, содержащих много электронов, неизбежно ведет к очень сложным волновым функциям. Атомы каждого элемента имеют различную электронную структу-

ру, и, следовательно, существует много различных очень сложных систем. К тому же большинство твердых тел, которые нас могут интересовать, содержат более одного сорта атомов. Можно еще долго продолжать перечислять трудности для тех, кто никогда не пытался решать проблемы твердого тела, однако, несмотря на эти трудности, создан ряд довольно успешных теорий, которые особенно хороши из-за их простоты. Физику твердого тела можно описать как искусство приближения, подкрепленное научными методами применения.

Мы начинаем с определения простых моделей твердого тела и придумываем способы проверки их правильности. Эти модели дают жалкое подобие реального твердого тела: оно представляется через некоторое частное свойство, относящееся к исследуемой задаче. Затем, имея это простое описание, мы переводим задачу в такое представление, которое нас устраивает, и вступаем на длинный путь решения и улучшения его. Из всех характеризующих твердое тело свойств наиболее важное, которое мы будем рассматривать, — пространственная периодичность расположения атомов. В данной книге мы будем изучать только кристаллические твердые тела.

## § 2. Порядок

Для расположения атомов в твердом теле характерен дальний порядок. Этим твердое тело отличается от жидкости и газа, у которых расположению атомов присущ ближний порядок и беспорядок



Фиг. 1.1. Типичный вид распределения атомов в твердом теле, жидкости и газе.

Для твердого тела  $N$  — число, для жидкости и газа  $N(r)$  — радиальная функция распределения. Масштаб по оси ординат для газа на несколько порядков меньше, чем для жидкости. Масштабы по осям ординат для жидкости и твердого тела примерно соответствуют друг другу.

соответственно. Критерий «порядка» виден наиболее ясно, если обратиться к графическому представлению распределения атомов (или молекул) в зависимости от расстояния от некоторой произвольной точки отсчета. Из фиг. 1.1 видно, что твердое тело сохра-

няет структуру согласно функции распределения его частиц на больших расстояниях от начала, в то время как в жидкости функция распределения достигает постоянной средней величины, которая связана с плотностью жидкости. Функция становится постоянной величиной уже на очень малых расстояниях от рассматриваемой точки. Масштаб по оси абсцисс одинаков во всех случаях; следует, однако, обратить внимание на другой порядок величины ординаты для газа.

Средние положения атомов кристаллического твердого тела в пространстве можно с очень хорошим приближением сопоставить с точками математической решетки. Очевидно, что самая простая модель твердого тела — совокупность атомов, локализованных в точках пространства, образующих совершенную решетку. Это есть, следовательно, основная модель твердого тела. Свойства твердых тел зависят не только от расположения, но и от типа атомов, из которых они состоят. Для определения структуры широко применяется рентгенография [1]. Кристаллические структуры были классифицированы на основе интерпретации дифракционных картин, полученных при прохождении через кристалл или отражении от кристалла пучков рентгеновских лучей. Мы не будем сколько-нибудь широко обсуждать кристаллографию, но позже мы вернемся к этому предмету в другой связи.

### § 3. Движение атомов

Атомы твердого тела не находятся в покое, каждый из них непрерывно движется в области пространства с центром в узле решетки. Атомы локализованы в объеме, который имеет определенную величину для каждого атома при низких температурах; объемы, занятые различными атомами, не перекрываются. (При квантовомеханическом описании атом можно представить с помощью волновой функции, которая должна быть конечной в значительном объеме. В этой простой модели мы рассматриваем атом как математическую точку.) Атомы вынуждены оставаться локализованными благодаря мощным силам, которые действуют на них, когда они смещаются из узлов решетки. Силы вызываются взаимодействием атома со всеми другими атомами. Узлы решетки — это положения равновесия для атома, находящегося под действием таких сил, т. е. точки, в которых силы притяжения и отталкивания взаимно уравновешиваются. Всегда, когда атом смещается, силы перестают быть скомпенсированными и действуют так, чтобы уменьшить это смещение. В принципе данный атом имеет потенциальную энергию взаимодействия с каждым другим атомом в твердом теле. Практически за пределами некоторого расстояния энергия взаимодействия становится пренебрежимо малой, и поэтому в общую энергию взаимодействия необходимо включать

только те атомы, которые находятся на разумном расстоянии от данного атома. Однако общего правила, указывающего, сколько таких атомов должно быть взято, чтобы достигнуть заданной точности, нет. Число соседей, которое следует включить, определяется видом закона межатомного взаимодействия и в особенности тем, как сила взаимодействия спадает с расстоянием. Каждый отдельный случай следует рассматривать в соответствии с его индивидуальными особенностями.

Любая энергия, поглощенная системой, превращается в кинетическую энергию атомов (отсюда оговорка в предыдущем параграфе «при низких температурах»). Чем большей кинетической энергией обладает атом, тем дальше он может продвинуться против действующих на него сил. В конце концов он может приобрести достаточное количество энергии, и тогда возникнет угроза разрушения порядка кристалла. Однако мы будем требовать, чтобы атомы были локализованы внутри малого объема по другим причинам, не связанным с разрушением порядка. Эти причины станут очевидными, когда будет определен смысл слов «низкие температуры». Сейчас достаточно уяснить, что низкие температуры — это температуры, при которых максимальное смещение атома с данной кинетической энергией из положения равновесия мало по сравнению с расстоянием до ближайших соседей. Далее мы увидим, что абсолютная величина температуры, соответствующая данному максимальному смещению, зависит от функции потенциальной энергии, вид которой, очевидно, определяется особенностями атомов, составляющих кристалл.

В первых главах этой книги будут развиты соображения относительно определения температурных интервалов, в которых справедливы необходимые приближения. Обсуждение вопроса о распределении кинетической энергии между атомами мы пока отложим.

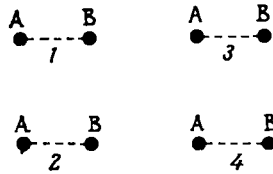
#### § 4. Механика атомных движений

На этой стадии обсуждения мы не будем ограничивать себя какой-либо конкретной моделью. Мы предположим только, что взаимодействие можно описать функцией  $\phi_{ll'}(r)$ , где индексы  $l$  и  $l'$  — номера двух атомов, а  $r$  — расстояние между ними. Таким образом, предполагается только парное взаимодействие<sup>1)</sup>. Нако-

<sup>1)</sup> При рассмотрении трехчастичных взаимодействий учитывают изменение энергии взаимодействия двух атомов, возникающее из-за присутствия третьего атома (например, третий атом искажает волновую функцию). В однородном кристалле можно ожидать большого сокращения членов, соответствующих этому изменению, однако очевидно, что включение их обычно влечет за собой очень сложное суммирование, при котором рассматриваются все возможные тройки атомов. Более полное обсуждение можно найти в работах Янсена [8—10].

нец, предположим также, что  $\phi_{ll'}(\mathbf{r}) = \phi_{ll'}(|\mathbf{r}|)$ ; это означает, что энергия взаимодействия не зависит от направления линии, соединяющей центры двух атомов. Силы, удовлетворяющие этому требованию, называются центральными. Нецентральные силы возникают, например, при взаимодействии между асимметричными молекулами или группами атомов, образующих асимметричные конфигурации.

На фиг. 1.2 показана решетка из двухатомных молекул. Следует ожидать, что взаимодействие между молекулами 1 и 2 отличается от взаимодействия между молекулами 1 и 3, хотя они



Фиг. 1.2. Часть квадратной решетки с асимметричным расположением атомов в узлах.

находятся на равных расстояниях. Взаимодействие между молекулой 1 и молекулой 4 также будет другим. Следовательно, в этом случае существует зависимость взаимодействия не только от расстояния, но и от направления. Это, конечно, крайний случай, однако очевидно, что любая асимметрия может привести к угловой зависимости энергии парного взаимодействия.

Рассмотрим движение атома более подробно. Он перемещается в силовом поле, которое создается окружающими атомами. Результирующее поле равно сумме действий всех парных сил, зависящих от расстояния так, как показано на фиг. 1.3.

Если обозначить смещение  $l$ -го атома из положения равновесия через  $u^l$ , а  $\alpha$ -компоненту смещения этого атома как  $u_\alpha^l$  (где  $\alpha = x, y$  или  $z$  в декартовых координатах), то потенциальную энергию атома можно разложить в ряд Тейлора по степеням  $u_\alpha^l$ :

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_{\alpha} \phi_{\alpha}^l u_{\alpha}^l + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \phi_{\alpha\beta}^{ll'} u_{\alpha}^l u_{\beta}^{l'} + O(u^3). \quad (1.1)$$

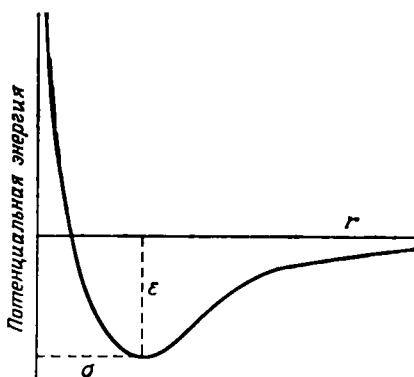
Теперь очевидно, почему мы требовали, чтобы смещения были малы. Пренебрежение членом третьего порядка по  $u_{\alpha}^l$  и членами разложения более высоких порядков имеет важное значение. В следующих главах мы вновь введем их в рассмотрение. Коэф-



коэффициенты  $\phi_\alpha^l$  и  $\phi_{\alpha\beta}^{ll'}$  есть производные

$$\left(\frac{\partial\phi}{\partial u_\alpha^l}\right)_{u_\alpha^l=0} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial^2\phi}{\partial u_\alpha^l \partial u_\beta^{l'}}\right)_{u_\alpha^l=u_\beta^{l'}=0}$$

Обсудим смысл членов в уравнении (1.1):  $\Phi_0$  — потенциальная энергия кристалла при  $u_\alpha^l = 0$  для всех  $l$  и  $\alpha$ , т. е. когда все атомы находятся в положениях равновесия; —  $\phi_\alpha^l$  есть  $\alpha$ -компонента силы, действующей на атом  $l$  в положении равновесия, когда все  $u_\alpha^l = 0$ . Так как мы рассматриваем модель, в которой атомы расположены в узлах решетки, этот член можно обсудить более



Фиг. 1.3. Потенциальная энергия взаимодействия двух атомов.

Минимум на кривой соответствует расстоянию, где дальнедействующие силы притяжения уравновешиваются короткодействующими силами отталкивания (см., например, гл. 2 и приложение 1).

обстоятельно. Все узлы решетки эквивалентны. Под этим подразумевается, что наблюдатель, находящийся в любом узле решетки, не может отличить этот узел решетки от любого другого <sup>1)</sup>. Поэтому силы, действующие на каждый атом, должны быть одинаковы, и мы можем записать

$$\phi_\alpha^l = \phi_\alpha^0,$$

где нуль отмечает выделенное положение. Благодаря симметрии числа положительных и отрицательных смещений  $u_\alpha^l$  равны (т. е.

<sup>1)</sup> Здесь неявно предполагается неограниченность кристалла, а так как желательно, чтобы суммирование было конечным, мы рассматриваем строго часть неограниченного кристалла. Один атом часто нельзя связать с одним узлом решетки, поэтому в более общем смысле мы говорим об элементарной ячейке, которая может содержать более одного атома. Однако для настоящего обсуждения нет необходимости рассматривать структуру этой ячейки, и нам нужно только считать, что в узле решетки находится некоторая масса.

среднее значение  $u_{\alpha}^l$  равно нулю), поэтому член первого порядка в уравнении (1.1) исчезает. Можно пойти еще дальше; так как сила, действующая на каждую частицу, должна быть равна нулю, если смещения из положения равновесия равны нулю, то  $\phi_{\alpha}^l = \phi_{\alpha}^0 = 0$ . Таким образом, когда атомы кристалла находятся в равновесии, каждый член этой суммы равен нулю. Вторая производная — это сила, действующая на атом и возникающая из-за смещения другого атома. Между силовыми постоянными второго порядка благодаря периодичности решетки существуют различные соотношения симметрии. На этой стадии обсуждения наиболее важно то, что  $\phi_{\alpha\beta}^{ll'}$  зависит только от относительного расположения атомов. Так как к  $r^l$  и  $r^{l'}$  можно прибавить любой вектор решетки без изменения  $\phi_{\alpha\beta}^{ll'}$ , то можно написать

$$\phi_{\alpha\beta}^{ll'} = \phi_{\alpha\beta}^{(l-l')} \equiv \phi_{\alpha\beta}^l,$$

где положено  $(l - l') \rightarrow l$ , поскольку разность между двумя векторами решетки тоже вектор решетки. Итак, потенциальная энергия кристалла выражена через смещения атомов из положения равновесия и силы взаимодействия между атомами.

Кинетическая энергия кристалла равна сумме кинетических энергий всех элементарных ячеек:

$$\text{Кинетическая энергия} = \sum_{l\alpha} \frac{1}{2} m^l (\dot{u}_{\alpha}^l)^2. \quad (1.2)$$

Удобно использовать введенную Эйнштейном краткую запись, которая означает, что по всем повторяющимся в произведении индексам подразумевается суммирование<sup>1)</sup>, т. е.

$$A_{\alpha\beta} B_{\beta\gamma} \equiv \sum_{\beta} A_{\alpha\beta} B_{\beta\gamma}.$$

Следовательно, гамильтониан нашей простой модели имеет вид

$$H = \frac{1}{2} \phi_{\alpha\beta}^{ll'} u_{\alpha}^l u_{\beta}^{l'} + \frac{1}{2} m^l \dot{u}_{\alpha}^l \dot{u}_{\alpha}^l, \quad (1.3)$$

где член  $\Phi_0$  опущен, так как он лишь меняет положение нуля на энергетической шкале.

## § 5. Нормальные моды колебания

Теперь у нас есть гамильтониан, и мы можем решать уравнения движения совокупности атомов. Однако вначале более внимательно посмотрим на само уравнение (1.3). Член, отвечающий кинетической энергии, достаточно прост: это сумма кинетических

<sup>1)</sup> Далее, согласно принятой терминологии, мы будем говорить о суммировании по немому индексу. — *Прим. перев.*

энергий отдельных частиц, причем каждое слагаемое суммы зависит только от одной точки пространства. Член, отвечающий потенциальной энергии, имеет совершенно другой вид: поскольку потенциальная энергия зависит от смещений в двух разных точках кристалла, сумма содержит много перекрестных членов, связывающих эти точки. Если бы перекрестные члены можно было убрать подходящим выбором системы координат, в которой они обращаются в нуль, это было бы существенным упрощением. Переход к новым координатам, в которых уравнения не связаны, делается стандартным образом; если существует система координат, в которой перекрестные члены исчезают, то координаты называются «нормальными координатами».

Мы хотим перейти от координат  $u_\alpha^l$  к новым координатам. Мы требуем, чтобы потенциальная энергия в этой новой системе координат не содержала перекрестных членов, которые присутствуют в уравнении (1.3). Исходя из критерия простоты, вначале попытаемся совершить линейное преобразование. Положим, что нормальные координаты есть  $q(\mathbf{k}, j)$  (чтобы различать нормальные координаты, мы должны в скобках писать вектор  $\mathbf{k}$  и величину  $j$  по аналогии с обозначением  $u_\alpha^l$  для  $\alpha$ -компоненты смещения  $l$ -го атома, положение которого определяется вектором  $\mathbf{r}^l$ ). Запишем

$$u_\alpha^l = \xi(l\alpha; \mathbf{k}j) q(\mathbf{k}j), \quad (1.4)$$

где  $\xi$  — коэффициенты преобразования, и по нему же индексу по-прежнему подразумевается суммирование. Теперь мы должны найти набор коэффициентов  $\xi$ , которые позволяют осуществить требуемое преобразование. Чтобы исключить двойные члены, появляющиеся при подстановке (1.4) в уравнение (1.3), следует наложить определенные ограничения на вид коэффициентов  $\xi$ :

$$\xi^*(l\alpha; \mathbf{k}j) \xi(l'\alpha'; \mathbf{k}j) = K \delta_{ll'} \delta_{\alpha\alpha'} \quad (1.5a)$$

и

$$\xi^*(l\alpha; \mathbf{k}j) \xi(l\alpha; \mathbf{k}'j') = K \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{jj'}, \quad (1.5b)$$

здесь  $\delta$  — символ Кронекера. Легко проверить, что если коэффициенты определены так, что удовлетворяют условиям (1.5), уравнение (1.4) позволяет выполнить требуемое преобразование уравнения (1.3). Далее определим импульс, сопряженный  $q$ , с помощью соотношения

$$\dot{u}_\alpha^l = \xi(l\alpha; \mathbf{k}j) p(\mathbf{k}j). \quad (1.6)$$

Используя (1.4) и (1.6) для преобразования гамильтониана [уравнение (1.3)], получаем выражение для энергии твердого тела, которое не содержит неприятных членов, относящихся к разным

точкам пространства:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}j} [mK^2 |p(\mathbf{k}j)|^2 + |q(\mathbf{k}j)|^2 \omega^2(\mathbf{k}j)],$$

где мы ввели

$$\omega^2(\mathbf{k}j) = \sum_{\substack{l'l' \\ \alpha\alpha'}} \Phi_{\alpha\alpha'}^{l'l'} \xi^* (l\alpha | \mathbf{k}j) \xi (l'\alpha' | \mathbf{k}'j) \delta_{\mathbf{k}'j, -\mathbf{k}j}.$$

Если положить  $K^2 = m^{-1}$ , то гамильтониан примет вид

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}j} [|p(\mathbf{k}j)|^2 + \omega^2(\mathbf{k}j) |q(\mathbf{k}j)|^2], \quad (1.7)$$

где величины  $\omega(\mathbf{k}j)$  определяются деталями межатомного взаимодействия. К этому результату можно прийти более просто, если

заметить, что  $u_\alpha^l$  и  $u_\alpha^{l'}$  — действительные величины, следовательно,

$u_\alpha^l u_\alpha^{l'} \equiv (u_\alpha^l)^* u_\alpha^{l'}$ ; то же самое имеет место и для  $u_\alpha^{l'}$ . Нормальные координаты  $q(\mathbf{k}j)$  и нормальные импульсы  $p(\mathbf{k}j)$  являются комплексными величинами. Для описания данной системы можно было бы ввести действительные операторы, но мы отложим это до гл. 3. Физический смысл величин  $\omega(\mathbf{k}j)$  вскоре будет ясен, а пока рассмотрим более внимательно на гамильтониан (1.7). В отличие от гамильтониана (1.3) он содержит сумму по аргументам, относящимся к одной точке пространства. Эта сумма имеет вид полной энергии совокупности невзаимодействующих объектов. Объектом суммирования является «фонон». Весь ряд — это сумма энергий отдельных фононов, каждый из которых характеризуется величинами  $\mathbf{k}$  и  $j$ . Итак, наша первая встреча с термином «фонон» показывает, что он представляет собой локализованную энергию в точке, определяемой  $\mathbf{k}$  и  $j$ . Мы еще не выяснили смысл величин  $\mathbf{k}$  и  $j$ , который очень важен для понимания свойств введенного нами нового представления.

Соотношение между  $\omega(\mathbf{k}j)$  и  $\phi_{\alpha\beta}^{l'l'}$  можно установить, используя уравнение движения Лагранжа

$$\frac{\partial L}{\partial q_i} = \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right), \quad (1.8)$$

где

$L$  = Кинетическая энергия — Потенциальная энергия.

Таким образом получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial L}{\partial \dot{u}_\alpha^l} &= m \dot{u}_\alpha^l, \\ \frac{\partial L}{\partial u_\alpha^l} &= -\phi_{\alpha\beta}^{l'l'} u_\beta^{l'}, \\ m \ddot{u}_\alpha^l &= -\phi_{\alpha\beta}^{l'l'} u_\beta^{l'}. \end{aligned} \quad (1.9)$$

Если теперь предположить, что через решетку проходит плоская волна, то это приведет к смещениям соседних атомов, которые будут отличаться на фазовый множитель, зависящий от волнового вектора  $\mathbf{k}$ :

$$u_{\alpha}^l = u_{\alpha}^0 e^{-i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}^l)}, \quad (1.10)$$

где  $u_{\alpha}^0$  — амплитуда. Подставляя выражение (1.10) в уравнение движения (1.9), находим

$$-m\omega^2 u_{\alpha}^0 e^{-i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}^l)} = -\phi_{\alpha\beta}^{ll'} u_{\beta}^0 e^{-i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}^{l'})}$$

или

$$\omega^2 u_{\alpha}^0 = \frac{1}{m} \phi_{\alpha\beta}^{ll'} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}^{l'} - \mathbf{r}^l)} u_{\beta}^0 = \frac{1}{m} \phi_{\alpha\beta}^l e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}^l} u_{\beta}^0. \quad (1.11)$$

Последний шаг оправдан предыдущими соображениями. Уравнение (1.11) — это уравнение на собственные значения, которое, если знать закон межатомных взаимодействий, можно использовать для вычисления энергии волн в кристалле, соответствующих данному волновому вектору  $\mathbf{k}$ . Коэффициент при  $u_{\beta}^0$  обычно называют «динамической матрицей» и записывают в виде

$$D_{\alpha\beta} \equiv \frac{1}{m} \phi_{\alpha\beta}^l e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}^l}. \quad (1.12)$$

Вначале динамика нашей модели описывалась бесконечной системой связанных уравнений, но теперь эта система сведена к набору независимых разрешимых одновременно уравнений. Если мы рассматриваем  $N$  атомов бесконечной решетки, то проблема сводится к решению  $N$  систем из трех уравнений. Каждую из этих систем можно решить и найти частоты нормальных мод, соответствующих данному волновому вектору  $\mathbf{k}$ :

$$\omega^2 u_{\alpha}^0 = D_{\alpha\beta} u_{\beta}^0. \quad (1.13)$$

Сложное движение атомов, таким образом, разлагается на гармонические моды, которые характеризуются волновым вектором  $\mathbf{k}$  и для которых есть три собственных значения  $\omega^2$ . Последние мы обозначим буквой  $j$  и будем писать  $\omega(\mathbf{k}j)$ . Очевидно, собственные значения уравнения (1.13) являются собственными значениями гамильтониана (1.7). Гамильтониан (1.7) представляет собой сумму энергий всех мод, и то, что мы назвали фононом, есть не что иное, как энергия моды колебания кристалла. Эта энергия распределена по кристаллу в реальном пространстве, но локализована в пространстве величин  $\mathbf{k}$  и  $j$ . Далее мы видим очевидную связь между собственными векторами уравнения (1.13) и коэффициентами преобразования в соотношениях (1.4) и (1.6). Если представить

зависимость  $\xi$  от  $l$  в виде фазового множителя

$$\xi(l\alpha; \mathbf{k}j) = \frac{1}{(mN)^{1/2}} e_{\alpha}(\mathbf{k}j) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}^l} \quad (1.14)$$

(здесь нет суммирования по  $\alpha$ ), то можно установить тождественность коэффициентов преобразования  $e_{\alpha}$  и собственных векторов динамической матрицы. Эти собственные векторы представляют собой векторы поляризации моды  $\omega(\mathbf{k}j)$ , иными словами, описывают ориентацию атомных колебаний, соответствующих данной моде, задаваемой  $\mathbf{k}$  и  $j$ . Мы не будем, пока это не потребуется, обсуждать симметрию или функциональные свойства  $e_{\alpha}$ , сделаем лишь одно замечание: для решетки с одним атомом в элементарной ячейке величина  $e_{\alpha}(\mathbf{k}j)$  действительна (как это и должно быть, если она представляет компоненту вектора поляризации). Эти преобразования используются снова в § 5 гл. 3.

## § 6. Фонон

Энергия в выражении (1.7) была названа фононом. Мы установили, что это есть энергия нормальной моды колеблющейся системы атомов. Представление о нормальной моде колебания лежит в основе нашей модели твердого тела. Мы рассматриваем энергию как частицу; связь между этими понятиями такая же, как между фотоном и энергией электромагнитной волны. Это не может служить основой для квантования звуковой волны по аналогии с электромагнитной. Физически мы имеем дело с двумя разными волновыми движениями, хотя математика одинакова. Квантование должно быть оправдано или аналитически, или успешными приложениями. На протяжении всей книги мы будем встречать доказательства и аргументы в пользу концепции фонона, однако беспристрастный вывод, к которому можно было бы прийти, состоит в том, что мы не столько *должны*, сколько *можем* рассматривать энергию колебательных состояний решетки как набор частиц. В гл. 2 рассматриваются значения этих энергий, а в гл. 3 и 4 обсуждаются свойства системы, состоящей из большого числа невзаимодействующих фононов.

## § 7. Осцилляторы

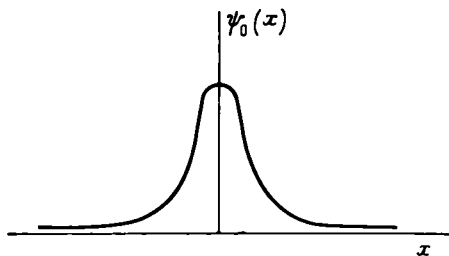
Каждый атом (или элементарная ячейка) колеблется около узла решетки. По предположению, сделанному в § 5, эти движения можно рассматривать как колебания гармонических осцилляторов. Рассмотрим кратко механику осциллятора. Гамильтониан одномерного осциллятора имеет вид

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2. \quad (1.15)$$

Мы можем решить уравнение Шредингера

$$H\psi(x) = E\psi(x),$$

так как его можно преобразовать в стандартное дифференциальное уравнение, а именно в уравнение Эрмита. Требование физической реальности (все волновые функции должны иметь интегрируемый квадрат, иначе невозможна нормировка) приводит к тому, что энергетические уровни осциллятора допускают только некоторые дискретные значения. Это — первичное квантование, или квантование энергии частиц. С другой стороны, мы можем получить тот же самый результат, используя метод Гейзенберга, и показать, что разрешенные энергии отличаются на целое кратное  $\hbar\omega$  и что  $\frac{1}{2}\hbar\omega$  — наименьшая возможная энергия. Для нахождения разрешенных энергий вместо упомянутых методов используем простой вариационный метод. Пробная волновая функция основного состояния выбирается из физических соображений о свойствах системы (иными словами, из общего смысла или интуиции). Если мы описываем осциллятор, то из соображений симметрии требуется, чтобы волновая функция (или хотя бы квадрат ее модуля) имела одну и ту же величину при равных положительных



Фиг. 1.4. Подходящая пробная волновая функция основного состояния гармонического осциллятора.

и отрицательных смещениях. Более того, так как волновая функция локализована около положения равновесия, она должна убывать до нуля на бесконечности в обоих направлениях от положения равновесия, т. е. если  $\psi(x)$  — волновая функция, то

$$|\psi_0(x)| = |\psi_0(-x)|,$$

или

$$\psi_0^*(x)\psi_0(x) = \psi_0^*(-x)\psi_0(-x),$$

т. е. плотности вероятности того, что колеблющуюся частицу можно обнаружить в точках  $x$  и  $-x$ , равны и гармоническое движение симметрично относительно  $x = 0$ . Так как частица локализована в точке  $x = 0$ ,

$$\psi_0(\infty) = \psi_0(-\infty) = 0.$$

Кроме того, волновая функция не может иметь осциллирующий вид, так как при этом существовали бы узлы, в которых плотность вероятности равнялась бы нулю, что не соответствует характеру движения. Мы требуем, чтобы

$$\psi_0^*(x) \psi_0(x) > 0 \quad \text{для} \quad |x| > 0.$$

Функция, которая удовлетворяет всем поставленным условиям, имеет вид

$$\psi_0(x) = \alpha e^{-\beta x^2}; \quad (1.16)$$

она представлена на фиг. 1.4.

Используя выражение (1.16) в качестве пробной волновой функции, мы вводим вариационное условие

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_0^*(x) H \psi_0(x) dx = 0, \quad (1.17)$$

где  $\beta$  — вариационный параметр, а коэффициент  $\alpha$  находится из условия нормировки:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_0^*(x) \psi_0(x) dx = 1; \quad (1.18)$$

он равен

$$\alpha = \left( \frac{2\beta}{\pi} \right)^{1/4}.$$

Из выражений (1.15)—(1.17) имеем

$$\frac{\partial I_0}{\partial \beta} = 0,$$

где

$$I_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} \left( \frac{2\beta}{\pi} \right)^{1/2} e^{-2\beta x^2} \left( \beta \frac{\hbar^2}{m} - 2\beta^2 x^2 \frac{\hbar^2}{m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \right) dx = \\ = \beta \frac{\hbar^2}{m} - \beta \frac{\hbar^2}{2m} + \frac{1}{\beta} \frac{m \omega^2}{8}. \quad (1.19)$$

Далее, дифференцируя по  $\beta$ , получаем

$$\frac{\hbar^2}{2m} - \frac{m \omega^2}{8\beta^2} = 0,$$

откуда

$$\beta = \frac{m \omega}{2\hbar} \quad \text{и} \quad \alpha = \left( \frac{m \omega}{\hbar \pi} \right)^{1/4}.$$

Следовательно, энергия основного состояния, определяемая как

$$E_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_0(x) H \psi_0(x) dx = I_0, \quad (1.20)$$



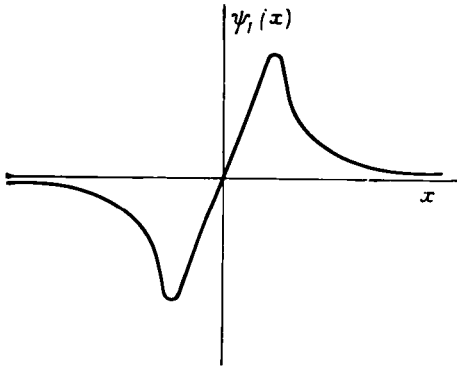
есть

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega, \quad (1.21a)$$

а волновая функция основного состояния имеет вид

$$\psi_0(x) = \left( \frac{m\omega}{\hbar\pi} \right)^{1/4} e^{-(m\omega/2\hbar)x^2}. \quad (1.21б)$$

Рассмотрим теперь первое возбужденное состояние  $\psi_1(x)$ . Волновая функция этого состояния должна удовлетворять тем же физи-



Фиг. 1.5. Подходящая пробная волновая функция первого возбужденного состояния гармонического осциллятора.

ческим требованиям, что и  $\psi_0(x)$ , вдобавок она должна быть ортогональна  $\psi_0(x)$ . Таким образом, имеем

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_0^*(x) \psi_1(x) dx = 0, \quad (1.22a)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_1^*(x) \psi_1(x) dx = 1, \quad (1.22б)$$

$$E_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_1^*(x) H \psi_1(x) dx. \quad (1.22в)$$

Функция, удовлетворяющая этим условиям, нечетна по  $x$ , т. е.

$$\psi_1(x) = \alpha x e^{-\beta x^2}; \quad (1.23)$$

она имеет вид, показанный на фиг. 1.5.

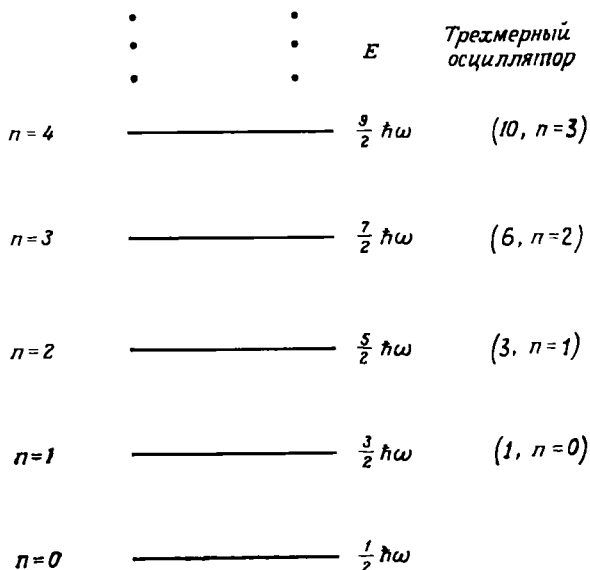
Условие, соответствующее уравнению (1.19), есть

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{3\beta}{2} \frac{\hbar^2}{m} + \frac{3}{8} \frac{m\omega^2}{\beta} \right) = 0$$

Если соотношения эквивалентны, то

$$n = n_1 + n_2 + n_3;$$

отсюда видно, что есть много возможностей выбрать три целых числа  $n_1$ ,  $n_2$  и  $n_3$  так, чтобы получить данное целое число  $n$ . Это означает, что уровни трехмерного осциллятора вырождены. Например, для первого возбужденного состояния ( $n = 1$ ) может быть  $n_1 = 1$ ,  $n_2 = n_3 = 0$ , или  $n_2 = 1$ ,  $n_1 = n_3 = 0$ , или  $n_3 = 1$ ,  $n_1 = n_2 = 0$ . Это три различные состояния колебания, отвечающие движению в направлениях  $x$ ,  $y$  и  $z$  соответственно, однако



Фиг. 1.6. Энергетические уровни гармонического осциллятора.

Слева стоят квантовые числа, справа — значения энергии (выраженной через угловую частоту). В скобках стоят квантовые числа и степени вырождения трехмерного осциллятора.

все они имеют одинаковую энергию. Следовательно, первое возбужденное состояние трехмерного осциллятора вырождено трижды, и при суммировании по состояниям нужно вводить соответствующий весовой множитель, который учитывает кратность вырождения. Для более высоких возбужденных состояний имеется еще больше комбинаций из трех чисел, сумма которых определяет данный уровень. Можно легко найти возможные комбинации трех положительных чисел, составляющих заданное число  $n$  и в общем случае. Очевидно, имеется  $n + 1$  возможность выбора первого числа, скажем  $r$  ( $= 0, \dots, n$ ); второе можно выбрать

между 0 и  $n - r$ , следовательно, для него имеется  $n - r + 1$  возможность, а затем определить третье число. Поэтому вырождение уровня с квантовым числом  $n$  равно

$$W = \sum_{r=0}^n (n - r + 1) = \frac{1}{2} (n + 1) (n + 2). \quad (1.27)$$

Кратность вырождения нескольких первых уровней показана на фиг. 1.6. Обычно мы будем рассматривать кристалл, состоящий из  $N$  атомов, как совокупность  $3N$  линейных осцилляторов, а не как  $N$  трехмерных осцилляторов.

## § 8. Твердое тело

Вернемся к нашей системе атомов. Это система большого числа трехмерных осцилляторов, которую мы будем рассматривать как набор нормальных мод или фононов. При обсуждении этого вопроса мы не вдавались в подробности относительно структуры кристалла. Мы ввели совокупность узлов решетки, ничего не говоря об их пространственном расположении или о том, что находится в каждом узле решетки. Понятие «элементарная ячейка» не было введено достаточно строго и не было установлено однозначного соответствия между узлами решетки и атомами. В предварительном обсуждении в этом не было необходимости. Однако при таком рассмотрении были упущены из виду важные моменты, связанные с деталями структуры.

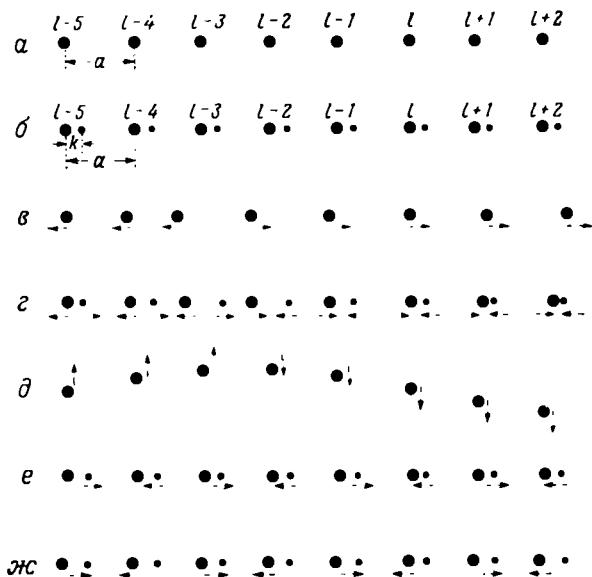
Для удобства изображения рассмотрим одномерную цепочку атомов (фиг. 1.7).

Простейший случай — это ряд точек, расположенных в пространстве на одинаковом расстоянии друг от друга (фиг. 1.7, а). Наша модель связывает каждый атом с определенным узлом решетки, и мы говорим, что здесь имеется один атом на элементарную ячейку. Следующая простейшая возможность — цепочка, где пары атомов, расположенных близко друг к другу, находятся довольно далеко от соседних пар. Здесь имеются два атома на элементарную ячейку (фиг. 1.7, б). В одномерной цепочке, чтобы удовлетворить условиям равновесия, более вероятно считать, что расстояния между соседними атомами равны, но для лучшего представления можно предположить структуру, показанную на фиг. 1.7, б. В принципе в элементарной ячейке могут быть три, четыре или больше атомов, это зависит от химического строения кристалла. Структуры всех элементарных ячеек идентичны, и каждая элементарная ячейка связана с узлом решетки<sup>1)</sup>. Таким

1) В многоатомных кристаллах все элементарные ячейки эквивалентны, а атомы внутри ячейки не все кристаллографически эквивалентны. — *Прим. перев.*

образом, векторы  $\mathbf{r}_l$ , которые использовались в этой главе, следует обобщить и представить в виде  $\mathbf{r}_l + \mathbf{r}_k$ , где  $\mathbf{r}_k$  задает положение атома  $k$  по отношению к узлу решетки (внутри элементарной ячейки). Следовательно, всюду, где в предыдущих параграфах встречался индекс  $l$ , нужно ввести еще индекс  $k$  и суммировать по обоим этим индексам.

Волну [выражение (1.10)] в цепочке (фиг. 1.7, *a*) можно представить как смещения, отличающиеся по фазе на величину  $\delta$ ,



Фиг. 1.7. Одномерная решетка.

*a* — один атом в элементарной ячейке, атомы в положении равновесия; *б* — два атома в элементарной ячейке, атомы в положении равновесия; *в* — один атом в элементарной ячейке, атомы смещены из положений равновесия проходящей волной — смещения преувеличены по сравнению с межатомными расстояниями, чтобы более отчетливо показать разность фаз  $\delta$  (т. е. разность фаз между соседними атомами), в данном случае  $\delta \approx \pi/5$  рад; *г* — два атома в элементарной ячейке, внутренние колебания в элементарной ячейке с  $\delta \approx \pi/5$ ; *д* — один атом в элементарной ячейке, поперечные колебания с  $\delta \approx \pi/5$ ; *е* — два атома в элементарной ячейке, оптическая мода  $\delta = \pi$ ; *жс* — два атома в элементарной ячейке, акустическая мода  $\delta = \pi$ .

которая одинакова для всех соседних атомов, как показано на фиг. 1.7, *в*. Для одного атома в элементарной ячейке имеется только одна степень свободы. [Это в том случае, если мы предполагаем, что атомы могут двигаться только в одном измерении. Однако, если в линейной цепочке возможны движения атомов в трех измерениях (фиг. 1.7, *a*), т. е. они двигаются помимо оси  $z$  и в перпендикулярных направлениях  $x$  и  $y$  и имеют, следовательно, три степени свободы, то для осей  $x$  и  $y$  степени свободы можно

считать вырожденными. Мы назовем эти степени свободы *ветвями*.]

Рассмотрим теперь цепочку типа изображенной на фиг. 1.7, б. Кроме движения элементарной ячейки (пары атомов) как целого относительно узла решетки, она может колебаться так, что центр ее масс остается на месте (для длинных волн). Между внутренними колебаниями соседних элементарных ячеек также имеются определенные фазовые соотношения, как показано на фиг. 1.7, г, и эта мода колебания может дать распространяющуюся волну. Решетка с одним атомом на элементарную ячейку не имеет этой степени свободы. Различие между этими модами колебания наиболее очевидно для малых  $k$  (длинные волны). Моды, вызывающие смещение центра массы элементарной ячейки, называются *акустическими*; моды, которые затрагивают только внутреннюю степень свободы, называются *оптическими*. Ясно, что при большом числе атомов в элементарной ячейке возникают различные внутренние моды колебания. Следовательно, в таком кристалле может быть много оптических мод, но только одна акустическая (в рассматриваемом одномерном случае). Независимо от деталей межатомных взаимодействий имеются общие свойства, характерные для моды каждого типа. В пределе бесконечной длины волны акустической моды все элементарные ячейки движутся в одной фазе, при этом восстанавливающая сила равна нулю, так как элементарные ячейки не меняют свои относительные положения. Следует ожидать, что эта мода имеет нулевую энергию. Для оптической моды, даже если внутренние движения всех ячеек происходят в фазе, это не имеет места, так как всегда существует восстанавливающая сила (внутри элементарной ячейки), не равная нулю. Это обычно высокоэнергетические моды колебания. Если два атома имеют одинаковые и противоположные заряды, то длинноволновая оптическая мода создает ряд осциллирующих электрических диполей, которые можно связать с электромагнитной волной. (В одномерном случае возникают проблемы поляризации. В трехмерном случае это тот механизм, который ведет к взаимодействию с излучением, так как акустическая мода не создает осциллирующего диполя при значениях  $k$ , сравнимых по величине с волновым вектором фотонов.)

Как только мы переходим к более коротким длинам волн, возникает ситуация, изображенная на фиг. 1.7, е и ж. Появляются две различные моды: на фиг. 1.7, е тяжелые массы практически неподвижны (совершенно неподвижны, если все равновесные расстояния одинаковы), а легкие массы осциллируют со сдвигом по фазе на  $180^\circ$  по отношению к соседним легким атомам (это оптическая мода); на фиг. 1.7, ж тяжелые массы осциллируют, а легкие массы почти неподвижны (это акустическая мода). Волновой вектор  $k$  этих мод равен  $\pi/a$  (так как  $\lambda = 2a$ ); моды

вырождены, если две массы равны (независимо от расстояния). В § 10 настоящей главы мы увидим, что это особое значение  $\mathbf{k}$ .

Итак, в одном измерении любой данной длине волны, распространяющейся по двухатомной цепочке, соответствуют два значения энергии. Каждой величине  $\mathbf{k}$  отвечают два значения  $\omega(\mathbf{k})$ :  $\omega(\mathbf{k}, j = 1)$  и  $\omega(\mathbf{k}, j = 2)$  (в обозначениях § 5 настоящей главы). В трех измерениях число степеней свободы в 3 раза больше. Таким образом, для решетки с двумя атомами на элементарную ячейку каждому  $\mathbf{k}$  соответствуют 6 значений  $\omega(\mathbf{k}, j)$ , 3 из которых относятся к акустическим модам и 3 к оптическим. Дальнейшее обобщение совершенно очевидно: в кристалле с  $s$  атомами на элементарную ячейку будет  $3s$  мод [3 акустические и  $3(s - 1)$  оптические моды].

Трехмерная решетка определяется тремя базисными векторами, скажем  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  и  $\mathbf{c}$ . Положение любого узла решетки  $\mathbf{l}$  по отношению к началу задается вектором

$$\mathbf{r}_l = l_1 \mathbf{a} + l_2 \mathbf{b} + l_3 \mathbf{c}, \quad (1.28)$$

где  $l_1$ ,  $l_2$  и  $l_3$  — целые числа. Подробный перечень базисных векторов, используемых для описания кристаллической решетки, имеется в интернациональных таблицах [4] и в книге Вайкова [5]. В каждом узле решетки, заданном уравнением (1.28), имеется элементарная ячейка, структура которой определяется набором векторов, задающих положение каждого атома по отношению к узлу элементарной ячейки, в которой он расположен.

## § 9. Поляризация

Рассмотрим линейную цепочку атомов, аналогичную той, что представлена на фиг. 1.7, *a*, но в трехмерном пространстве. Каждый атом может колебаться вдоль линии цепочки и перпендикулярно к ней. Если, как и раньше, мы рассматриваем малые колебания, то следует ожидать, что частота поперечных колебаний (фиг. 1.7, *б*) будет меньше частоты продольных колебаний (фиг. 1.7, *в*). Для вычисления поперечных мод в уравнении (1.11) используются силовые постоянные  $\phi'_{xx}$ , а для вычисления продольных мод — силовые постоянные  $\phi'_{zz}$ . Из соображений симметрии ясно, что  $\phi'_{xx} = \phi'_{yy}$ , т. е. поперечные моды двукратно вырождены.

Направление распространения (в нашем случае это ось  $z$ , так что волновой вектор равен  $k_z$ ) одинаково для всех трех мод. Вектор поляризации [т. е. собственный вектор уравнения (1.11)] лежит вдоль направления распространения для продольных мод, следовательно,

$$\mathbf{e}(k_z, j = 1) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (1.29a)$$

для всех величин  $k_z$  (буква  $j$  относится к различным модам для данного  $k_z$ ; число  $j$  — это число степеней свободы элементарной ячейки). В случае поперечной моды (фиг. 1.7, *д*) атомы движутся перпендикулярно направлению распространения. Собственные векторы здесь не являются единственными, так как необходимым требованиям удовлетворяет любое взаимно ортогональное положение трех векторов и оба поперечных колебания можно расположить в любых двух взаимно перпендикулярных направлениях в плоскости  $z = 0$ . Поэтому один из них можно выбрать произвольно так, чтобы он был перпендикулярен к  $e(k_z, j = 1)$ , скажем

$$e(k_z, j = 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ или } \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (1.29б)$$

тогда вектор поляризации другого поперечного колебания будет

$$e(k_z, j = 3) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ или } \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (1.29в)$$

Оба примера для каждого вектора совершенно равноправны, поэтому мы выбираем простейшую совокупность

$$S = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Из теории матриц известно, что

$$S^{-1}D_{\alpha\beta}S = \omega^2\delta_{\alpha\beta}. \quad (1.30)$$

В данном случае диагонализация тривиальна, так как динамическая матрица [выражение (1.12)] имеет вид

$$D_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} D_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & D_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & D_{zz} \end{pmatrix}. \quad (1.31)$$

В основе этого лежит физическое предположение, которое состоит в том, что возвращающая сила вдоль оси  $z$ , действующая на атом, не зависит от смещений вдоль осей  $x$  и  $y$ , т. е. мы можем положить

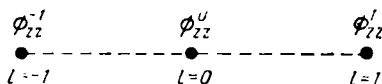
$$D_{xy} = D_{yx} = D_{xz} = D_{zx} = D_{yz} = D_{zy} = 0.$$

Из соотношений (1.31) сразу видно, что

$$\omega^2(k_z, j = 1) = D_{zz} = \sum_l \frac{1}{m} \phi_{zz}^l e^{-ik_z l a}. \quad (1.32)$$

Уравнение (1.32) можно значительно упростить, собрав попарно члены с положительными и отрицательными значениями  $l$ . Рассмотрим, например, взаимодействие ближайших соседей (фиг. 1.8).

Мы знаем, что  $\phi_{zz}^{l=-1} = \phi_{zz}^{l=1}$  по определению этих функций (потенциальная энергия равна сумме парных взаимодействий, которые зависят только от расстояния между взаимодействующими атомами), поэтому одинаковое смещение атома  $l = 1$  и атома  $l = -1$  вызывает одинаковое изменение потенциальной энергии взаимодействия с атомом  $l = 0$ . Однако такое же смещение атома



Фиг. 1.8. Силовые постоянные между ближайшими соседями для продольной моды.

$l = 0$  вызывает удвоенное изменение энергии взаимодействия; следовательно,

$$\phi_{zz}^0 = -2\phi_{zz}^1.$$

Отрицательный знак возникает потому, что смещение атомов  $l = 1$  или  $l = -1$  увеличивает смещение атома  $l = 0$ , а при смещении атома  $l = 0$  возникает сила, которая стремится уменьшить смещение. Приведенные соображения не зависят от значения  $l$ , поэтому можно переписать уравнение (1.32) в виде

$$\begin{aligned} \omega^2(k_z, j=1) &= \frac{2}{m} \sum_{l>0} \phi_{zz}^l (1 - \cos k_z l a) = \\ &= \frac{4}{m} \sum_{l>0} \phi_{zz}^l \sin^2(k_z l a / 2). \end{aligned} \quad (1.33a)$$

Аналогично

$$\omega^2(k_z, j=2) = \omega^2(k_z, j=3) = \frac{2}{m} \sum_{l>0} \phi_{xx}^l (1 - \cos k_z l a). \quad (1.33b)$$

Этот простой пример позволяет проверить интерпретацию формализма, так как такой же результат можно получить более прямым путем. Уравнение движения трех атомов на фиг. 1.8 имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} m \ddot{u}_{l=0} &= -\alpha (u_{l=0} - u_{l=-1}) - \alpha (u_{l=0} - u_{l=1}) = \\ &= -\alpha (2u_{l=0} - u_{l=-1} - u_{l=1}), \end{aligned} \quad (1.34)$$

где  $\alpha$  — возвращающая сила при линейном смещении. Запишем решение этого уравнения:

$$u_l = u_0 e^{i(kl + \omega t)}.$$



Следовательно,

$$m\ddot{u}_{l=0} = -\alpha(2 - e^{-ika} - e^{ika})u_{l=0} = -2\alpha(1 - \cos ka)u_{l=0}. \quad (1.35)$$

Уравнение (1.35) имеет то же решение, что и (1.33а), при замене  $\alpha$  на  $\phi_{zz}^l$ .

Распространяя изложенные выше соображения на трехмерную решетку, можно получить волны с определенными  $k_x$  и  $k_y$ . Выражения при этом становятся более сложными. Рассмотрим, например, кубическую решетку и волну, распространяющуюся в направлении диагонали грани, т. е. в направлении  $[110]$ <sup>1)</sup>, так что  $\mathbf{k} = (k, k, 0)$ .

Вектор поляризации продольной волны будет

$$\mathbf{e}(\overline{k, k, 0}, j=1) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (1.36a)$$

Поперечные волны возникают при атомных колебаниях, перпендикулярных направлению  $[110]$ . Выбирая одно из них вдоль оси  $z$ , т. е.

$$\mathbf{e}(\overline{k, k, 0}, j=2) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (1.36b)$$

мы тем самым фиксируем другое:

$$\mathbf{e}(\overline{k, k, 0}, j=3) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (1.36b)$$

отсюда

$$S = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{и} \quad S^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Динамическая матрица для волны в этом направлении имеет вид

$$D_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} D_{xx} & D_{xy} & 0 \\ D_{yx} & D_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & D_{zz} \end{pmatrix}. \quad (1.37)$$

<sup>1)</sup> Мы применяем такие обозначения: квадратные скобки используются для направлений, например  $[110]$ , круглые скобки — для узлов, например  $(000)$ , фигурные скобки — для плоскостей, например  $\{111\}$ .

Используя собственные значения уравнения (1.13) и приведенные выше выражения для собственных векторов, получаем значения угловых частот следующих трех мод:

а. Мода продольная,  $j = 1$ .

$$D_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} (D_{xx} + D_{xy}) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (D_{yx} + D_{yy}) \\ 0 \end{bmatrix} = \omega^2 \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Следовательно,

$$\omega^2 (\overline{k, k, 0}, j = 1) = D_{xx} + D_{xy}, \quad (1.38a)$$

так как при кубической симметрии  $D_{xx} = D_{yy}$  и  $D_{xy} = D_{yx}$ .

б. Мода поперечная 1,  $j = 2$ .

$$D_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} (D_{xx} - D_{xy}) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (D_{yy} - D_{yx}) \\ 0 \end{pmatrix} = \omega^2 \begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Следовательно,

$$\omega^2 (\overline{k, k, 0}, j = 2) = D_{xx} - D_{xy}. \quad (1.38б)$$

в. Мода поперечная 2,  $j = 3$ .

Аналогично

$$\omega^2 (\overline{k, k, 0}, j = 3) = D_{zz}. \quad (1.38в)$$

Таким образом, три собственных значения не вырождены для всех  $k$ , исключая  $k = 0$ . Очевидно, что мы можем найти эти три значения величины  $\omega^2$ , диагоналізуя  $D_{\alpha\beta}$ :

$$\{S^{-1}\} \{D_{\alpha\beta}\} \{S\} = \begin{pmatrix} (D_{xx} + D_{xy}) & 0 & 0 \\ 0 & (D_{xx} - D_{xy}) & 0 \\ 0 & 0 & D_{zz} \end{pmatrix}. \quad (1.39)$$

Для кубического кристалла направления  $[100]$ ,  $[110]$  и  $[111]$  (и соответственно относящиеся сюда  $[010]$ ,  $[101]$  и т. д.) называют направлениями симметрии, так как решетка вдоль этих направлений имеет поворотные оси симметрии четвертого, второго и третьего порядков соответственно (т. е. точечную группу симметрии  $O$ , содержащую оси симметрии  $3C_4$ ,  $6C_2$ ,  $4C_3$ ). Для этих трех направ-

лений собственные векторы не зависят от величины волнового вектора. Это следует из того, что в указанных направлениях волны строго продольные или поперечные. Для произвольного направления это не всегда верно: поляризация волн не строго продольная или поперечная и вектор поляризации зависит как от  $|\mathbf{k}|$ , так и от  $\mathbf{k}$ . Тем не менее диагонализация динамической матрицы и в этом случае дает подходящий метод отыскания  $\omega^2(\mathbf{k}, j)$ , так как при этом не требуется точно определять  $\mathbf{e}(\mathbf{k}, j)$ . Пользуясь секулярным уравнением

$$|D_{\alpha\beta} - \omega^2\delta_{\alpha\beta}| = 0, \quad (1.40)$$

находим  $\omega^2$ , а затем, если нужно знать поляризацию волны, можно найти  $\mathbf{e}(\mathbf{k}, j)$ . Принято считать высокочастотную акустическую моду продольной, даже если ее поляризация не точно параллельна направлению распространения. Некоторые примеры этого приведены в гл. 2.

## § 10. Волновой вектор, импульс и обратное пространство

Если нормальную моду колебания кристалла действительно можно сопоставить с квантом энергии  $\hbar\omega$ , следовательно, с частицей, то ей можно приписать импульс  $\hbar\mathbf{k}$ . В литературе вопрос о смысле импульса фонона обсуждался много раз. Используются термины «псевдоимпульс», «квазиимпульс» и «кристаллический импульс». Последний термин имеет неясный смысл; использование же специальных терминов, таких, как псевдоимпульс или квазиимпульс, можно оправдать, так как импульс фонона отличается от импульса частицы тем, что не может возрастать неограниченно. Он может изменяться каждый раз на величину, кратную  $\hbar\mathbf{K}$ ; этот импульс «передается» решетке как целому, потому что фонон может существовать только в решетке. Если учесть это, то термин «импульс» верен. Конечно, сумма всех импульсов, переданных решетке, равна нулю и кристалл как целое не получает импульса от собственных волн решетки. Так же как для материальных частиц, импульс интересен, если только есть взаимодействие: импульс автобуса — понятие отвлекенное, пока последний не врежется во что-нибудь. Вопрос об импульсе фонона обсуждается более подробно в гл. 5.

Ранее в этой главе мы видели, что энергия фонона локализована в пространстве волновых векторов  $\mathbf{k}$ , поэтому было бы интересно рассмотреть свойства  $\mathbf{k}$ -пространства более подробно. Первоначально вектор  $\mathbf{k}$  был введен как вектор волны. Отсюда ясно, что он имеет размерность обратной длины. Мы можем определить новое пространство по отношению к действительной кристаллической решетке с помощью соотношений между базисными векто-

рами <sup>1)</sup>):

$$\mathbf{a}^* = 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})}, \quad (1.41a)$$

$$\mathbf{b}^* = 2\pi \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})}, \quad (1.41b)$$

$$\mathbf{c}^* = 2\pi \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})}. \quad (1.41в)$$

Эти новые базисные векторы определяют так называемую обратную решетку. Векторы обратной решетки имеют свойство

$$\mathbf{a}_i^* \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij}. \quad (1.42)$$

Векторы  $\mathbf{a}_1^*$ ,  $\mathbf{a}_2^*$  и  $\mathbf{a}_3^*$  являются базисом обратного пространства, и обратная решетка строится так:

$$\mathbf{K} = n_1 \mathbf{a}_1^* + n_2 \mathbf{a}_2^* + n_3 \mathbf{a}_3^*. \quad (1.43)$$

где  $\mathbf{K}$  — вектор обратной решетки, соединяющий два ее узла. Скалярное произведение любого вектора обратной решетки и любого вектора прямой решетки равно целому числу, умноженному на  $2\pi$ :

$$\begin{aligned} \mathbf{K} \cdot \mathbf{l} &= (n_1 \mathbf{a}_1^* + n_2 \mathbf{a}_2^* + n_3 \mathbf{a}_3^*) \cdot (l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3) = \\ &= 2\pi (n_1 l_1 + n_2 l_2 + n_3 l_3) = 2\pi n, \end{aligned} \quad (1.44)$$

так как  $n_i$  и  $l_i$  — все целые числа.

Рассмотрим теперь волновой вектор  $\mathbf{k}$  в динамической матрице (1.12). Он входит туда только в показателе экспоненты

$$e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}^l}.$$

Далее,  $\mathbf{r}^l = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3$ , и каждый раз, когда  $\mathbf{k}$  возрастает на вектор обратной решетки  $\mathbf{K}$ , это не изменяет величины экспоненты, потому что

$$(\mathbf{k} + \mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}^l = \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}^l + 2\pi n, \quad (1.45)$$

откуда

$$e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}^l + 2\pi n)} = e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}^l}.$$

Следовательно,  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k} + \mathbf{K}$  эквивалентны. Поэтому из всех значений волнового вектора  $\mathbf{k}$  в рассмотрении необходимо включить только те, которые лежат в интервале

$$\begin{aligned} \mathbf{k} &= \mathbf{a}_1^*, \\ \text{от } \mathbf{k} = 0 &\text{ до } \mathbf{k} = \mathbf{a}_2^*, \\ \mathbf{k} &= \mathbf{a}_3^*. \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> Таким образом обратную решетку вводят обычно в зонной теории металлов. В кристаллографии множитель  $2\pi$  в определениях (1.41) опускают. — *Прим. перев.*

По причине, которая станет понятной ниже, удобно взять другой интервал изменения  $\mathbf{k}$ :

$$\frac{-\mathbf{a}_1^*}{2} < \mathbf{k} \leq \frac{\mathbf{a}_1^*}{2}. \quad (1.46a)$$

$$\frac{-\mathbf{a}_2^*}{2} < \mathbf{k} \leq \frac{\mathbf{a}_2^*}{2}, \quad (1.46б)$$

$$\frac{-\mathbf{a}_3^*}{2} < \mathbf{k} \leq \frac{\mathbf{a}_3^*}{2}. \quad (1.46в)$$

Таким образом, можно видеть, что все различные значения вектора  $\mathbf{k}$ , как вектора в обратном пространстве, заключены в объеме, окружающем один узел решетки, который для удобства принимается за начало координат:  $n_1 = n_2 = n_3 = 0$ . Этот объем можно построить геометрически: соединяем начало координат со всеми соседними узлами обратной решетки и делим эти линии пополам перпендикулярными к ним плоскостями. Это построение легко изобразить в двумерном случае. Для примера рассмотрим поэтапно процедуру отыскания области, содержащей все различные значения  $\mathbf{k}$  для простой квадратной решетки.

**Этап 1.** В квадратной решетке соединяем ближайшие узлы (фиг. 1.9, а).

**Этап 2.** Делим пополам линии (фиг. 1.9, б). Заштрихованная область содержит все различные значения  $\mathbf{k}$  (в случае двух измерений).

**Этап 3.** Делим пополам следующие ближайшие векторы обратной решетки, затем третьи ближайшие векторы и т. д.

Легко видеть, что четыре различные части второй зоны входят точно внутрь первой, если перенести их на подходящий вектор обратной решетки. Например, часть  $A_2$  налагается на  $A_1$ , если она перенесена на вектор  $\mathbf{K} = -\mathbf{a}_1^*$ . Аналогично

$$B_2 \rightarrow B_1 \text{ при переносе на } \mathbf{K} = \mathbf{a}_2^*,$$

$$C_2 \rightarrow C_1 \text{ при переносе на } \mathbf{K} = \mathbf{a}_1^*,$$

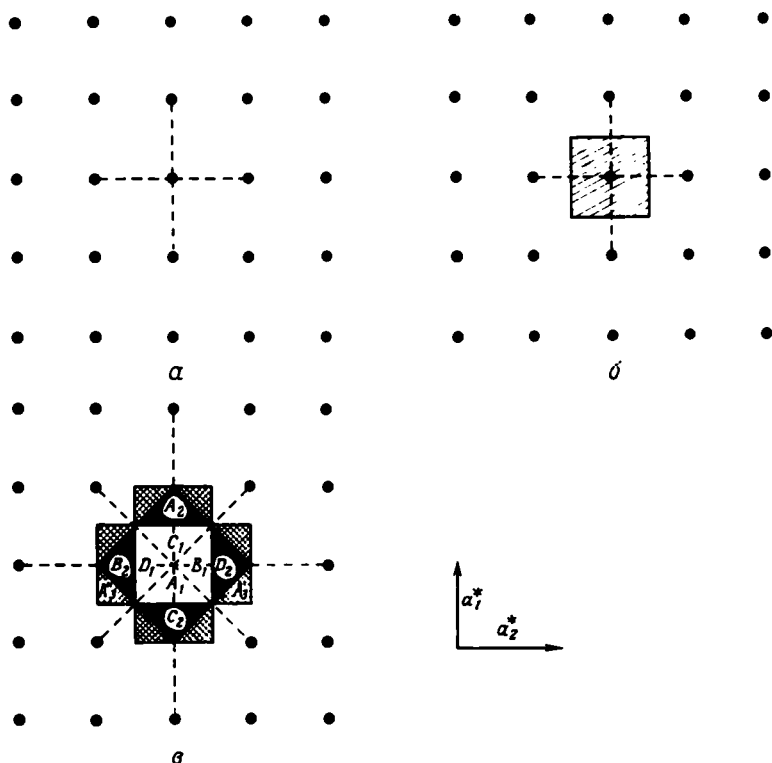
$$D_2 \rightarrow D_1 \text{ при переносе на } \mathbf{K} = -\mathbf{a}_2^*.$$

То же самое будет иметь место для восьми частей третьей зоны, но с другими векторами переноса, например  $A_3'$  и  $A_3''$  налагаются на  $A_1$ .

Так как динамическая матрица не меняется при добавлении любого вектора обратной решетки, эти более высокие зоны есть точное повторение первой зоны Бриллюэна и энергия моды, соответствующей  $\mathbf{k} + \mathbf{K}$ , та же самая, что и энергия моды, отвечающей  $\mathbf{k}$ , т. е.

$$\omega(\mathbf{k} + \mathbf{K}, j) \equiv \omega(\mathbf{k}, j) \text{ для всех } j.$$

Для иллюстрации эквивалентности  $k$  и  $k + K$  можно привести следующее рассуждение. Рассмотрим линейную цепочку, как на фиг. 1.7, *a*. Первый вектор обратной решетки есть  $K = 2\pi/a$ ; ему соответствует мода с длиной волны  $\lambda = 2\pi/K = a$ ; в этом случае



Фиг. 1.9. Построение в двумерном случае, используемое для отыскания области, содержащей все различные значения  $k$ .

Трехмерный случай совершенно аналогичен двумерному, только вместо прямых, отсекающих половины расстояний, будут плоскости.

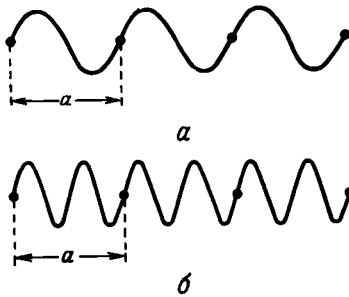
*a* — квадратная решетка; *b* — заштрихованная площадь — первая зона Бриллюэна (см., например, Займан [6]); *c* — вторая и третья зоны Бриллюэна, получающиеся при продолжении построения.

все атомы движутся в фазе, так же как для  $k = 0$  ( $\lambda = \infty$ ) (фиг. 1.10, *a*).

На фиг. 1.10, *b* показана мода, соответствующая  $2K$ ; ее длина волны  $\lambda = a/2$ , и в этом случае атомы движутся в фазе. Так как атомов в промежутках между узлами решетки нет, то волна — это удобное представление, используемое для описания движения атомов. Очевидно, атомы (находящиеся в определенных точках)

не могут отличить волну  $k = 0$  от  $k = nK$ , где  $n$  — целое число. Общее доказательство легко получить, добавляя  $\mathbf{k}$  к каждому вектору обратной решетки и показывая, что различия между  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k} + n\mathbf{K}$  нет.

Введенное нами обратное пространство иногда называют  $\mathbf{k}$ -пространством, а иногда импульсным. Эти термины возникли на основе свойств вектора  $\mathbf{k}$  в обратной решетке и на основе соотношений между вектором  $\mathbf{k}$  и импульсом. Аналитически ясно, почему  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k} + \mathbf{K}$  эквивалентны, но каково физическое содержание этого, когда мы говорим о фононе с импульсом  $\hbar\mathbf{k}$ ? Если импульс фонона возрастает и выходит за пределы интервала, о котором



Фиг. 1.10.  $a$  — мода с длиной волны  $\lambda = a$ ;  $b$  — мода с длиной волны  $\lambda = a/2$ .

говорилось выше (скажем, благодаря столкновению с другой частицей, обладающей импульсом), фонон, очевидно, передает импульс в единицах  $\hbar\mathbf{K}$ . Этот импульс должен быть передан решетке, и в действительности процесс представляет собой ряд брэгговских отражений от атомных плоскостей кристалла. Фонон  $\hbar\mathbf{K}$  уничтожается, и импульс поглощается модой кристалла, для которой  $\mathbf{k} = 0$ , а  $\mathbf{k} = \mathbf{K}$  эквивалентно  $\mathbf{k} = 0$ . Вектору  $\mathbf{k} = 0$  соответствует акустическая мода с бесконечной длиной волны, в этом случае все атомы кристалла движутся в фазе. Таким образом, импульс сохраняется. События с участием фононов с векторами  $\mathbf{k}$ , которые попадают в первую зону, называются «нормальными процессами»; события с участием фононов с векторами  $\mathbf{k}$ , которые выходят за пределы первой зоны, но которые можно привести в эту зону, вычтя вектор обратной решетки, называются «процессами переброса». Электроны также могут участвовать как в «нормальных процессах», так и в «процессах переброса». Мы обсудим это в гл. 2 после рассмотрения самых общих свойств периодических структур.

## § 11. Сводка основных результатов

Мы увидели, что понятие *фонон* возникает из свойств *упорядоченной системы атомов*, характеризующей состояние материи, называемое *твердым телом*. Дальний порядок, существующий в твердом теле, описывается с помощью точечной решетки. Наша модель ставит в соответствие каждому атому или группе атомов узел решетки. Геометрическую конфигурацию такой решетки можно установить, например, с помощью дифракции рентгеновских лучей. Атом или группа атомов, называемые *элементарной ячейкой*, совершают трехмерные *гармонические колебания* около узла решетки. Кроме этого, элементарная ячейка имеет *внутренние степени свободы*, которым также отвечают колебательные состояния.

Уравнения движения атомов — связанные уравнения, так как в *гармонический гамильтониан* входят перекрестные члены. Последние можно устранить с помощью преобразования к *нормальным координатам*. Такая процедура превращает систему сложных связанных уравнений в набор независимых уравнений, описывающих ряд *независимых нормальных мод*. Энергию этих мод можно найти из секулярного уравнения с *динамической матрицей*, которая выражается через межатомные *силовые постоянные* второго порядка и фазовый множитель, зависящий от *волнового вектора* плоской волны. Хотя энергию этих мод можно выразить в виде суммы частицеподобных энергий, локализованных в *обратном пространстве*, эти моды принадлежат всему кристаллу.

Квантовая механика атомных колебаний, которые мы считаем малыми, так что справедливо гармоническое приближение, указывает на квантование энергии каждого осциллятора — *первичное квантование*. Квантование энергии нормальной моды — это *квантование поля*, или *вторичное квантование*. В этом смысле фонон аналогичен *фотону*. Однако есть и весьма существенные отличия, например фонон может существовать только внутри вещества, поэтому трудно ожидать, что он будет иметь такие же релятивистские инвариантные свойства, как и фотон. Очевидно, мы должны соблюдать осторожность и не проводить эту аналогию слишком далеко.

Если мы рассматриваем решетку исключительно как среду, в которой могут распространяться плоские волны, мы можем считать среду непрерывной и описывать возбуждение с помощью полевых переменных. Это обычный формализм классической теории поля, так как суммирование по энергиям частиц превращается в интегрирование по лагранжиговой или гамильтоновой функциям плотности. Члены, учитывающие различия в смещениях соседних атомов из-за наличия разности фаз, становятся бесконечно малыми. Таким образом, используя теорию поля, мы находим уравнение



движения из принципа Гамильтона (см., например, книгу Лича [7]). По аналогии с квантованием частиц мы заменяем полевые переменные на операторы и вводим перестановочные соотношения. Последние следует выражать с помощью  $\delta$ -функций Дирака, а не через символ Кронекера (см., например, книгу Мерцбахера [2]). Введение операторов квантует амплитуды (одну из полевых переменных) и, следовательно, энергии волн, которые могут распространяться в кристалле. Таким образом, процедура вторичного квантования дает метод исследования системы многих частиц, находящихся в объеме пространства, в котором распространяется поле.

Наконец, мы увидели, что свойства обратного пространства, которое введено для удобства и определяется относительно действительного кристаллического пространства, периодичны и что, таким образом, волновой вектор и импульсы де Бройля принимают различные значения только в ограниченном интервале. Все значения вне этого интервала имеют эквивалентные значения в этом интервале. Эквивалентные узлы соединяются *векторами обратной решетки*.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Woolfsen M. M.*, X-Ray Crystallography, Cambridge University Press, 1970.
2. *Merzbacher E.*, Quantum Mechanics, 2nd ed., Wiley, New York, 1970.
3. *Dekker A. J.*, Solid State Physics, Macmillan, London, 1960.
4. International Tables of X-Ray Crystallography, Vols. 1, 2, 3, Kynock Press, Birmingham, 1952.
5. *Wyckoff R. W. G.*, Crystal Structures, Vols. 1—4, 2nd ed., Wiley-Interscience, New York, 1963.
6. *Ziman J. M.*, Electrons and Phonons, Oxford University Press, 1960. (Имеется перевод: *Займан Дж.*, Электроны и фононы. ИЛ, 1963.)
7. *Leech J. W.*, Classical Mechanics, Methuen, London, 1958.
8. *Jansen L.*, Phys. Rev., 125, 1798 (1962).
9. *Jansen L.*, Phys. Lett., 4, 91 (1963).
10. *Jansen L.*, Phil. Mag., 8, 1305 (1963).

## ДИСПЕРСИЯ

---

### § 1. Введение

В гл. 1 мы провели анализ атомных колебаний и обсудили понятие нормальной моды колебания кристалла. Мы ограничились обсуждением одной моды и только мимоходом допустили существование большого числа таких мод одновременно. При подробном рассмотрении движения отдельного атома обнаруживается сложная временная зависимость смещения. Сложное, но периодическое движение с помощью фурье-метода можно разложить на составляющие гармонические колебания. Таким образом, разложение по нормальным модам является такой же процедурой, как фурье-анализ периодической функции. Преобразование Фурье переводит систему в фурье-пространство, которое мы называем обратным, импульсным, или  $k$ -пространством.

Энергия нормальной моды зависит от ее волнового вектора, так как колебание распространяется в среде с дисперсией. Функциональная связь между  $E(\mathbf{k})$  [или  $\hbar\omega(\mathbf{k})$ ] и  $\mathbf{k}$  называется *дисперсионным соотношением*. Это соотношение не всегда можно представить в замкнутой форме, чаще его задают численно в виде набора точек для различных значений  $\mathbf{k}$ . Мы рассмотрим сначала две теории, в которых делаются определенные предположения относительно вида дисперсионных соотношений, а затем метод динамики решетки, который мы сформулировали в гл. 1.

### § 2. Эйнштейновская и дебаевская модели твердого тела

Классическая теория теплоемкости, будучи приложена к твердому телу, не дает приемлемых результатов. Было обнаружено, что удельная теплоемкость твердого тела при понижении температуры становится меньше постоянной величины, предсказанной классической теорией. Теплоемкость вблизи абсолютного нуля стремится к нулю. В 1906 г. Эйнштейн [1, 2] опубликовал работу,

в которой было проведено первое успешное рассмотрение теплоемкости твердого тела. Он использовал идею, семью годами ранее высказанную Планком в связи с проблемой излучения черного тела. Эйнштейн предположил, что тело не только испускает или поглощает энергию в квантованных единицах, но что энергия осцилляторов также квантована. Чтобы применить эту теорию к вычислению теплоемкости, Эйнштейну нужно было знать угловые частоты атомных осцилляторов. Он постулировал простую модель, согласно которой тепловая энергия твердого тела связана с  $3N$  линейными осцилляторами, имеющими одинаковую частоту, которую мы будем обозначать через  $\omega_E$ . Используя это простейшее из всех возможных распределений по частотам, Эйнштейн смог показать, что квантовая теория дает результат, согласующийся с наблюдаемой температурной зависимостью теплоемкости твердого тела. Результаты, получаемые с помощью этого распределения по частотам, мы рассмотрим в гл. 4 и сравним с результатами других теорий.

Несколько лет спустя, в 1912 г., Дебай [3] опубликовал другой расчет теплоемкости. Он предположил, что твердое тело представляет собой непрерывную среду (континуум), в которой существует множество распространяющихся волн. Так как это континуум, то число мод в нем бесконечно. Однако модель должна описывать совокупность атомов, поэтому Дебай нормировал число разрешенных мод на  $3N$  для тела, состоящего из  $N$  атомов. Взглянув на решение волнового уравнения для стоячих волн, можно найти число колебаний, приходящихся на данный интервал частот (см., например, Деккер [4]). Для трехмерного континуума получим <sup>1)</sup>

$$Z(\omega) d\omega = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \omega^2 d\omega, \quad (2.1)$$

где  $V$  — объем, а  $v_t$  и  $v_l$  — скорости поперечных и продольных мод соответственно. Условие нормировки дает

$$\int_0^{\omega_D} Z(\omega) d\omega = 3N, \quad (2.2)$$

и, таким образом, мы видим, что максимальная частота (частота Дебая)

$$\omega_D^3 = 18\pi^2 \frac{N}{V} \left( \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right)^{-1}. \quad (2.3)$$

Дебай рассматривал каждую моду как квантованный гармонический осциллятор и, используя соотношения (2.1)—(2.3), интегри-

<sup>1)</sup> Подробный вывод выражения (2.1) см., например, в работе [106]. — *Прим. перев.*

ровал по всем угловым частотам вплоть до  $\omega$ . Для удельной теплоемкости это вычисление привело к результату, который оказался чрезвычайно близким к экспериментальной кривой при очень низких температурах. Сейчас мы лишь предварительно затронули вопрос о дисперсионных соотношениях, дальнейшее обсуждение их мы отложим до гл. 4.

В том же году, когда Дебай опубликовал свою теорию теплоемкости, Борн и фон Карман [5, 6] разработали метод динамики решетки, который остался более или менее неизменным до наших дней. Так как провести вычисления последним методом значительно сложнее, чем методом Дебая, и так как при этом также требуется знать межатомные взаимодействия, метод Дебая оказался более привлекательным и стал широко применяться, а метод Борна — фон Кармана был положен под сукно. Первые серьезные попытки снова приложить этот метод к теории теплоемкости в 1933 г. сделал Блэкмен [7—12].

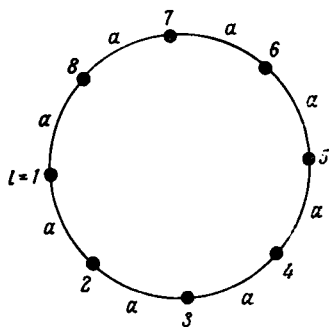
### § 3. Дальнейшие свойства, возникающие из периодичности решетки

Чтобы поверхностные эффекты нам не мешали и все узлы решетки можно было считать эквивалентными, мы будем рассматривать кристалл как часть бесконечного кристалла. Математически это означает, что мы должны ввести «циклические граничные условия»<sup>1)</sup>. В одном и в двух измерениях физический смысл их ясен.  $N + 1$ -й атом линейной цепочки совпадает с 1-м атомом, так что, пройдя  $N$  промежутков вдоль цепочки, мы возвращаемся в исходную точку. Соединив концы цепочки, получим круг, как показано на фиг. 2.1 для  $N = 8$ .

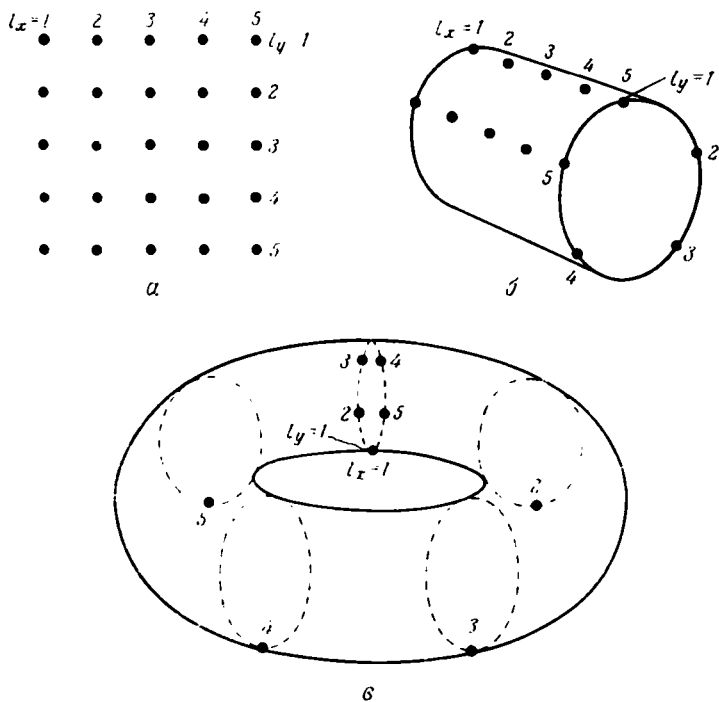
В двух измерениях сначала соединяют противоположные стороны квадратной решетки по одной из образующих цилиндра, затем — два открытых конца цилиндра так, что получается тор (фиг. 2.2). Таким образом,  $l_x = 1$  и  $l_x = 6$  (в общем случае  $N + 1$ ) эквивалентны;  $l_y = 1$  и  $l_y = 6$  также эквивалентны.

Трехмерную конструкцию, полученную аналогичным путем, представить себе нельзя, однако аналитический смысл ее ясен. Мы рассматриваем циклические граничные условия в направлении всех трех базисных векторов. Эти граничные условия допускают множество практических упрощений, не влияющих на свойства кристалла. Рассмотрим их влияние на число различных разрешенных значений  $\mathbf{k}$ . Циклические граничные условия нала-

<sup>1)</sup> Здесь автор допускает неточность. В первой фразе он говорит о периодических граничных условиях, а во второй — о циклических. (Более подробно о граничных условиях см. [20], где, однако, принята обратная терминология.) — *Прим. перев.*



Фиг. 2.1. Циклические граничные условия для линейной цепочки из 8 атомов.



Фиг. 2.2. *a* — квадратная решетка из  $5 \times 5$  атомов; *b* — циклические граничные условия для  $l_y$  (цилиндр); *c* — циклические граничные условия для  $l_x$  и  $l_y$  (тор).

гают требование

$$e^{iN_j \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_j} = 1 \quad \text{для } j = 1, 2, 3, \quad (2.4)$$

где  $N = N_1 N_2 N_3$  — число атомов.

Как мы видели в гл. 1,  $\mathbf{k}$  удобно представлять себе как вектор в обратном пространстве и считать, что все различные значения  $\mathbf{k}$  в этом пространстве находятся в первой зоне Бриллюэна. Уравнение (2.4) удовлетворяется при

$$\mathbf{k} = \frac{1}{L} \mathbf{K} = \frac{1}{L} (n_1 \mathbf{a}_1^* + n_2 \mathbf{a}_2^* + n_3 \mathbf{a}_3^*). \quad (2.5)$$

Например, для простой кубической решетки имеем

$$k_x = \frac{n_1}{N_1} a_x^* = 0, \pm \frac{1}{N_1} \frac{2\pi}{a}, \pm \frac{2}{N_1} \frac{2\pi}{a}, \pm \frac{3}{N_1} \frac{2\pi}{a} \text{ и т. д.} \quad (2.6)$$

Следовательно,  $\mathbf{k}$  может принимать  $N$  значений в первой зоне Бриллюэна, а целые числа  $n_j$  пробегают все значения от  $-N_j/2$  до  $+N_j/2$ . Число разрешенных значений  $\mathbf{k}$  в первой зоне Бриллюэна равно числу элементарных ячеек в кристалле. Три собственных значения динамической матрицы, найденные для  $N$  точек в  $\mathbf{k}$ -пространстве, соответствуют  $3N$  модам колебания системы взаимодействующих элементарных ячеек. Если в элементарной ячейке находится более одного атома, динамическая матрица усложняется и ее новые собственные значения соответствуют внутренним степеням свободы элементарных ячеек, также отвечающим кристаллическим модам.

В гл. 1 мы отметили, что наиболее важное свойство, характеризующее кристаллическое твердое тело, — пространственная периодичность положений равновесия атомов. Мы рассмотрели влияние этой периодичности на колебательные свойства твердого тела и, следовательно, на распространение волн. Влияние периодичности сказывается на многих явлениях. Чтобы подчеркнуть это, рассмотрим нечто другое, что также может распространяться в решетке, а именно электрон. На электрон в кристаллическом твердом теле действует электростатическая сила, которая зависит от электронной структуры атомов, образующих твердое тело. Несмотря на сложный характер этой силы, она имеет симметрию кристаллической решетки. Электрон «видит» потенциал с периодичностью решетки. Узлы решетки задаются векторами положения

$$\mathbf{r}^l = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3, \quad (2.7)$$

и если  $\mathbf{r}$  — вектор положения электрона, то потенциал, который он «видит», можно представить так:

$$V(\mathbf{r}) \equiv V(\mathbf{r} + \mathbf{r}^l). \quad (2.8)$$

Из уравнения (2.8) видно, что потенциальное поле, в котором движется электрон, должно обладать симметрией. Так как  $V(\mathbf{r})$  —

периодическая функция, мы можем представить ее в виде ряда Фурье:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad (2.9)$$

который имеет требуемую периодичность, если

$$\mathbf{k} = n_1 \mathbf{a}_1^* + n_2 \mathbf{a}_2^* + n_3 \mathbf{a}_3^*, \quad (2.10)$$

где

$$\mathbf{a}_i^* \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij}.$$

Векторы (2.10) идентичны векторам обратной решетки, рассмотренным в гл. 1. Теперь рассмотрим воздействие этого потенциала на движение электрона.

В одноэлектронной модели рассматривается одиночный электрон в периодическом потенциале (фиг. 2.3), который обязан



Фиг. 2.3. Одномерная решетка с произвольным периодическим потенциалом, создаваемым ионами в узлах решетки.

своим происхождением ионам в узла решетки и равномерному фону от других движущихся электронов; влияние электрон-электронного взаимодействия не учитывается. Если мы используем эту модель и для удобства приложим ее к одномерной цепочке, мы можем получить решение, которое будет чрезвычайно интересно.

Уравнение Шредингера для одного из этих электронов имеет вид

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)] \psi(x) = 0. \quad (2.11)$$

Наиболее общим решением этого уравнения будет

$$\psi(x) = A\alpha(x) + B\beta(x). \quad (2.12)$$

Очевидно, что любая линейная комбинация  $\alpha(x+a)$  и  $\beta(x+a)$  также должна быть решением уравнения (2.11) в силу периодичности физических свойств нашей задачи<sup>1)</sup>. Согласно основным постулатам квантовой механики, эти решения не должны описывать различные состояния и их можно представить в виде линей-

<sup>1)</sup> Это предложение составляет содержание известной теоремы Флоке [14].— *Прим. перев.*

ных комбинаций основных состояний. Итак, можно написать

$$\alpha(x+a) = a_1\alpha(x) + b_1\beta(x), \quad (2.13a)$$

$$\beta(x+a) = a_2\alpha(x) + b_2\beta(x), \quad (2.13b)$$

где  $a_i$  и  $b_i$  — постоянные. Далее, используя уравнения (2.13), пишем

$$\begin{aligned} \psi(x+a) &= A\alpha(x+a) + B\beta(x+a) = \\ &= (a_1A + a_2B)\alpha(x) + (b_1A + b_2B)\beta(x). \end{aligned} \quad (2.14)$$

Если  $\psi(x+a)$  и  $\psi(x)$  неотличимы, то они должны быть связаны постоянной, не зависящей от  $x$ , т. е.

$$\psi(x+a) = \lambda\psi(x). \quad (2.15)$$

Подставляя решение (2.12) в правую часть уравнения (2.15), а результат — в уравнение (2.14), можно вычислить коэффициенты при  $\alpha(x)$  и  $\beta(x)$  и получить нетривиальные решения для  $\alpha(x)$  и  $\beta(x)$ . Отсюда находим (предполагая, что  $A$  и  $B$  не равны нулю)

$$\begin{vmatrix} a_1 - \lambda & b_1 \\ a_2 & b_2 - \lambda \end{vmatrix} = 0. \quad (2.16)$$

Таким образом,  $\lambda$  в уравнении (2.15) имеет два значения, и, так как  $\psi(x+a)$  и  $\psi(x)$  нормированы, имеем

$$|\lambda^2| = 1 \quad (2.17a)$$

и, следовательно, в общем случае получаем

$$\lambda_1 = e^{ik_1a}, \quad (2.17b)$$

$$\lambda_2 = e^{ik_2a}. \quad (2.17b)$$

Определяя две функции

$$U_{k_1}(x) = e^{-ik_1x}\psi(x), \quad (2.18a)$$

$$U_{k_2}(x) = e^{-ik_2x}\psi(x), \quad (2.18b)$$

которые, очевидно, периодичны с периодом решетки, мы видим, что волновую функцию электрона в периодическом потенциале можно представить в виде

$$\psi_k(x) = e^{ikx}U_k(x). \quad (2.19)$$

Выражение (2.19), согласно Блоху [13], который первый использовал математическую теорему Флоке, описывает плоскую волну, модулированную функцией, имеющей периодичность решетки. (Доказательство теоремы Флоке можно найти, например, у Уиттекера и Ватсона [14].) Выражение (2.19) можно рассматривать как самое общее решение уравнения Шредингера [уравнение (2.11)], согласно которому плотность вероятности  $\psi^*(x)\psi(x)$  для электро-



на одинакова в эквивалентных точках кристалла, т. е.

$$\psi^*(x + l_1 a) \psi(x + l_1 a) = \psi^*(x) \psi(x). \quad (2.20)$$

Соответствующее рассмотрение для трехмерного кристалла не вызывает каких-либо особых трудностей.

Мы можем найти решение (2.19) для всех значений энергии  $E$  внутри определенных интервалов, причем для каждого  $E$  существуют два значения  $k$ . Если кристалл бесконечный, то все значения  $E$  разрешены, но если наложены циклические граничные условия, такие, что

$$\psi(x + Na) = \psi(x), \quad (2.21)$$

из уравнения (2.15) находим  $e^{i k N a} = 1$ .

Извлекая корень  $N$ -й степени из единицы, имеем

$$e^{i k a} = 1^{1/N} = e^{2\pi i (l_1/N)}, \quad (2.22)$$

где  $l_1$  — целое число и, следовательно,

$$i k a = 2\pi i \frac{l_1}{N},$$

откуда

$$k = \frac{2\pi}{a} \frac{l_1}{N}. \quad (2.23)$$

Это тот же набор дискретных значений  $k$ , который мы нашли для фононов. Причиной тождественности полученных результатов является периодическая структура решетки.

#### § 4. Дисперсия

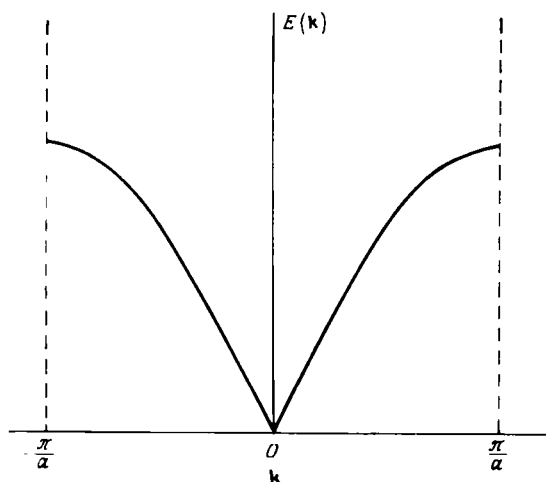
В предыдущем параграфе упоминалось об энергии, соответствующей определенному значению величины  $k$ . В гл. 1 мы обсуждали вопрос о числе собственных значений, соответствующих выделенной точке в  $k$ -пространстве. Предположим теперь, что мы рассматриваем выделенную степень свободы (обозначенную буквой  $j$ ) и зависимость энергии от величины  $k$  для этой ветви (фиг. 2.4). Если мы возьмем вначале одномерную цепочку, то обнаружим, что дисперсионное соотношение задается уравнением (1.33а), которое в случае взаимодействия только ближайших соседей принимает вид

$$\omega = 2 \left( \frac{\alpha}{m} \right)^{1/2} \sin \left( \frac{k a}{2} \right), \quad (2.24)$$

где обозначено  $\phi_{zz}^{l=1} = \alpha$ .

В случае линейной двухатомной решетки возможны две моды, которые можно описать следующим образом. Пусть  $m_1$  и  $m_2$  — массы двух атомов,  $a$  — расстояние между ячейками и  $b$  — рас-

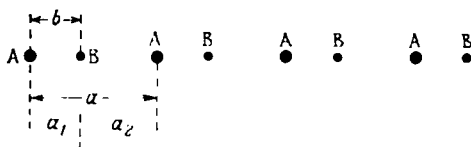
стояние между атомами в ячейке, как показано на фиг. 2.5. Здесь следует ввести две силовые постоянные, характеризующие взаимо-



Фиг. 2.4. Зависимость  $E(k)$  от  $k$  для линейной цепочки атомов с учетом взаимодействий только между ближайшими соседями.

Эта зависимость дана для цепочки атомов, показанной на фиг. 1.7, а, которая колеблется так, как представлено на фиг. 1.7, в, т. е. для продольной акустической моды.

действию между «ближайшими соседями»:  $\alpha_1$  — между атомами внутри ячейки,  $\alpha_2$  — между ближайшими атомами в соседних



Фиг. 2.5. Линейная двухатомная цепочка атомов, взаимодействующих только с ближайшими соседями.

ячейках. Уравнения движения такой системы имеют вид

$$m_1 \ddot{u}_1 = \text{Сила, действующая на } A = \\ = -\alpha_1 u_1 - \alpha_2 u_2 + \alpha_1 u_2 \cos kb + \alpha_2 u_2 \cos k(b-a), \quad (2.25a)$$

$$m_2 \ddot{u}_2 = \text{Сила, действующая на } B = \\ = -\alpha_1 u_2 - \alpha_2 u_2 + \alpha_1 u_1 \cos kb + \alpha_2 u_1 \cos k(a-b). \quad (2.25b)$$

Предположим, что смещения атомов отличаются лишь фазовыми множителями, соответствующими проходящей плоской волне.

Подставляя предполагаемое решение и требуя, чтобы оно было нетривиальным, получаем

$$\begin{vmatrix} \alpha_1 + \alpha_2 - m_1 \omega^2 & -\alpha_1 \cos kb - \alpha_2 \cos k(b-a) \\ -\alpha_1 \cos kb - \alpha_2 \cos k(a-b) & \alpha_1 + \alpha_2 - m_2 \omega^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (2.26)$$

Это уравнение относительно  $\omega$  имеет два корня, представляющие собой энергии двух мод для данного  $k$ . Рассмотрим специальный случай  $b = a/2$  и, следовательно,  $\alpha_1 = \alpha_2 \equiv \alpha$ . Тогда решение имеет вид

$$\omega^2(k, j=1) = \frac{\alpha}{\mu} \left\{ 1 - \left[ 1 - \frac{4m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} \sin^2 \left( k \frac{a}{2} \right) \right]^{1/2} \right\}, \quad (2.27a)$$

$$\omega^2(k, j=2) = \frac{\alpha}{\mu} \left\{ 1 + \left[ 1 - \frac{4m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} \sin^2 \left( k \frac{a}{2} \right) \right]^{1/2} \right\}, \quad (2.27b)$$

где

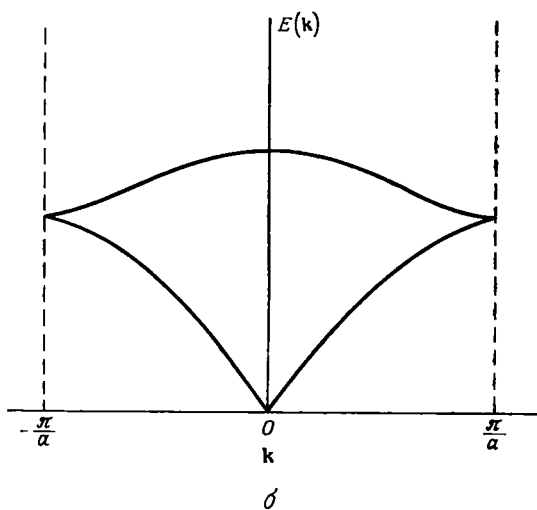
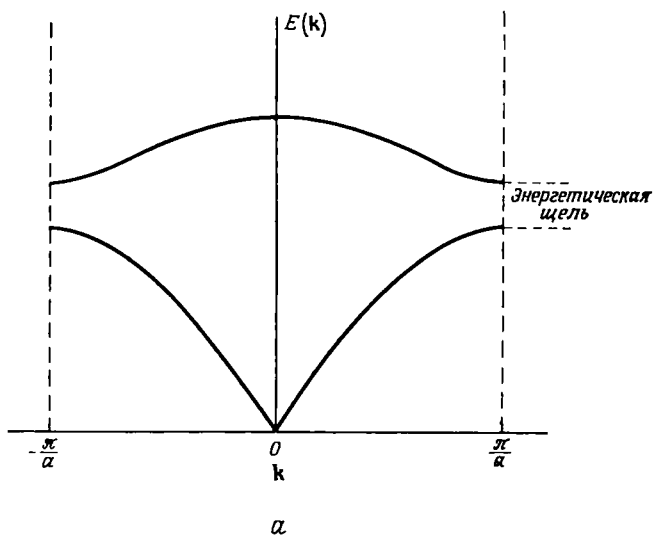
$$\frac{1}{\mu} \equiv \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}. \quad (2.28)$$

Решение (2.27a) описывает акустическую моду, так как оно приближается к нулю при  $k$ , стремящемся к нулю. Второе решение представляет оптическую моду. Оно дает конечное значение частоты, равное  $(2\alpha/\mu)^{1/2}$  при  $k = 0$ . На границах зоны, когда  $k = \pm \pi/a$ , легко видеть, что

$$\omega^2 \left( k = \frac{\pi}{a}, j=2 \right) \geq \omega^2 \left( k = \frac{\pi}{a}, j=1 \right), \quad (2.29)$$

причем равенство имеет место только в случае  $m_1 = m_2$ . Эти два случая показаны на фиг. 2.6.

Энергетическая щель, представляющая область запрещенных частот, в случае равных масс исчезает. Этот результат остается верным и когда  $b \neq a/2$ . Исследование линейных цепочек атомов почти аналогично анализу поведения электромагнитной волны в периодически нагруженном волноводе или упругой волны в периодически нагруженной струне. Для иллюстрации показанной выше дисперсии можно придумать простые эксперименты. Модель, которой отвечает фиг. 2.6, б, представляет собой цепочку равноотстоящих друг от друга на  $a/2$  одинаковых атомов. Если мы рассматриваем такую модель, следует ожидать, что дисперсионная кривая будет иметь вид, показанный на фиг. 2.4, но в более широких пределах  $k = \pm 2\pi/a$ . Искусственный способ рассмотрения этой цепочки как двухатомной состоит в том, что берутся части кривой, которые находятся вне зоны, и из  $k > \pi/a$  вычитается, а к  $k < -\pi/a$  прибавляется  $K_1 = 2\pi/a$ . Схема, когда дисперсионная кривая проходит через несколько зон, а не ограничивается первой зоной, называется схемой расширенных зон. Дисперсион-

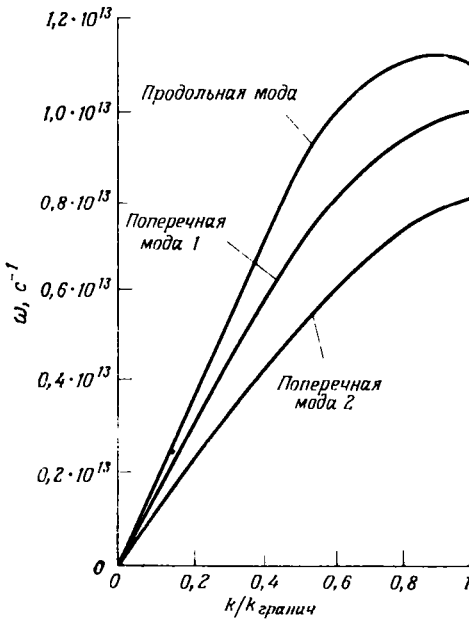


Фиг. 2.6. Зависимость  $E(k)$  от  $k$  для двухатомной линейной цепочки в одном измерении с  $b = a/2$ ;

а)  $m_1 \neq m_2$ ; б)  $m_1 = m_2$ . Случай «б» соответствует одноатомной линейной цепочке с межатомным расстоянием  $a/2$ .

ные кривые обычно изображаются в схеме приведенных зон. Явное увеличение числа ветвей происходит только в том случае, если используемая элементарная ячейка имеет большие, чем необходимо, размеры.

При рассмотрении реального трехмерного кристалла можно следовать той же процедуре, предполагая, что кое-что о межатомных взаимодействиях нам известно. Кубический кристалл, который мы обсудили в § 9 гл. 1, имеет 3 акустические ветви (фиг. 2.7).

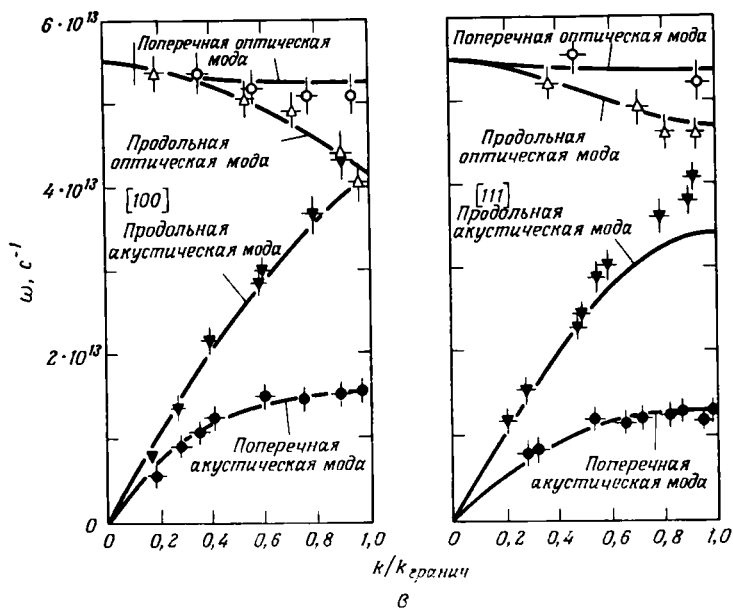
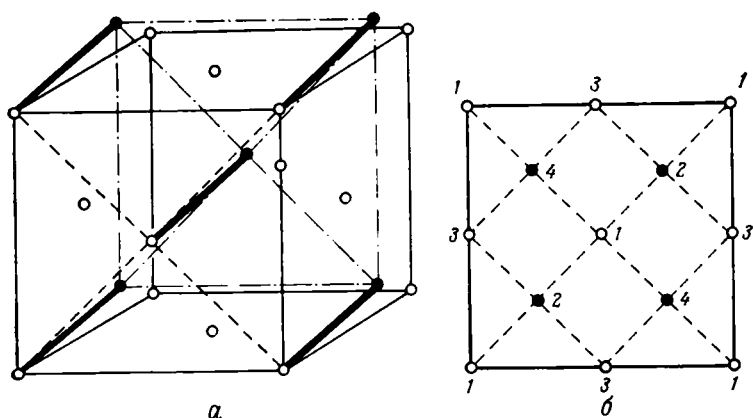


Фиг. 2.7. Типичные дисперсионные кривые для направления [210] в гранецентрированной кубической решетке (данные для твердого аргона).

Кубический кристалл с двумя атомами на элементарную ячейку имеет 6 ветвей. Примером этому служит германий, который имеет гранецентрированную кубическую решетку. Каждая элементарная ячейка в этой решетке содержит 2 атома германия. Расстояние между ними внутри элементарной ячейки равно  $(a/4, a/4, a/4)$ , как показано на фиг. 2.8, а. Дисперсионные кривые для двух направлений в германии, полученные Кокреном [16], показаны на фиг. 2.8, в.

При расчете  $E(\mathbf{k})$  требуется предположить вид закона межатомных сил, чтобы вычислить динамическую матрицу.

Это центральная проблема большинства расчетов динамики решетки. Невозможно ввести единственную модель, в рамках



Фиг. 2.8. *а* — структура решетки германия, представляющая собой две взаимопропикающие гранецентрированные кубические решетки, сдвинутые на вектор  $(a/4, a/4, a/4)$ ; *б* — проекция решетки «а» на переднюю грань. Атомы, помеченные цифрой 1, находятся в плоскости чертежа, а цифрами 2, 3 и 4 — ниже плоскости чертежа на  $a/4$ ,  $a/2$  и  $3a/4$  соответственно.

*в* — дисперсионные кривые, соответствующие направлениям [100] и [111] в германии; кривые взяты из работы Кокрена [16].

которой, изменяя детали, можно было бы описать любой кристалл. В принципе мы могли бы решить квантовомеханическую задачу взаимодействия между любыми двумя атомами и использовать этот результат как закон межатомного взаимодействия. Практически взаимодействие многоэлектронных атомов слишком сложно и нужно делать приближения. Для разных классов кристаллов должны быть сделаны свои приближения, что ведет к совершенно различным видам динамики решетки. Обсуждение законов межатомных взаимодействий для различных классов кристаллов и методов динамики решетки, где эти законы используются, мы проведем отдельно. Остальная часть настоящей главы посвящена рассмотрению четырех классов кристаллов, к которым можно отнести большинство кристаллических тел: нейтральные (или молекулярные), ионные, ковалентные и металлические кристаллы.

## § 5. Классификация типов кристаллов

Межатомные силы обусловлены электронной структурой атомов, составляющих кристалл. Она определяет не только колебательные свойства кристалла, но и обуславливает электропроводность, оптические и магнитные свойства, механическую прочность кристалла.

Характерная особенность всех кристаллов состоит в периодическом расположении элементарных ячеек и атомов внутри элементарных ячеек. В § 3 настоящей главы мы видели, что периодичность налагает условия, в силу которых решения (2.19) приводят к определенным энергетическим областям (полосам). Если кристалл бесконечный, внутри каждой энергетической полосы существует бесконечное число разрешенных состояний. Если кристалл имеет  $N$  атомов, то граничные условия обуславливают квантование и возникает  $2N$  состояний. Уравнение Шредингера [уравнение (2.11)] можно решить для некоторого простого периодического потенциала и тем самым определить структуру полосы. Первым точным решением такого типа была известная модель Кронига — Пени. Использованный ими потенциал в окрестности каждого атома имел вид прямоугольной ямы с центром в этом атоме; решение было получено для одномерного случая. Это решение показывает, что имеются области энергий, соответствующие мнимым значениям волнового вектора  $\mathbf{k}$ ; эти области, следовательно, запрещены. Такой результат является следствием периодичности потенциала и не зависит от его вида. На фиг. 2.9 (точечная линия) показан типичный вид зависимости  $E(\mathbf{k})$  от  $\mathbf{k}$  в представлении расширенных зон для электрона в периодической структуре.

Было бы интересно обсудить выводы, вытекающие из представленного на фиг. 2.9 поведения электрона, и такие понятия, как эффективная масса, осциллятор Зенера, групповая и фазовая скорости, изменение ширины запрещенной зоны при возрастании энергии и т. д. Однако зонная модель интересует нас только с точки зрения общей классификации кристаллов. Рассмотрим полосы (зоны), показанные на фиг. 2.10.

Согласно статистике фермионов (гл. 4), при абсолютном нуле наинижешие энергетические состояния заполнены вплоть до энергии, называемой уровнем Ферми. При других температурах электроны, близкие к уровню Ферми, будут возбуждаться и покидать свои состояния ниже уровня Ферми, т. е. оставлять их пустыми. Наинижешие энергетические состояния не возмущаются. Таким образом, если нижняя энергетическая полоса заполнена, то она, как можно предполагать, останется в том же состоянии и мы должны рассматривать лежащие выше заполненные полосы. Заполненная полоса не может давать вклад в проводимость, так как электроны не в состоянии приобретать энергию, оставаясь внутри полосы (принцип запрета Паули). Пустая полоса не может проводить, и, следовательно, на фиг. 2.10 нам остается рассмотреть полосы, помеченные значками ?1 и ?2. Все полосы ниже ?2 заполнены; все полосы выше ?1 пустые.

Имеются две возможности.

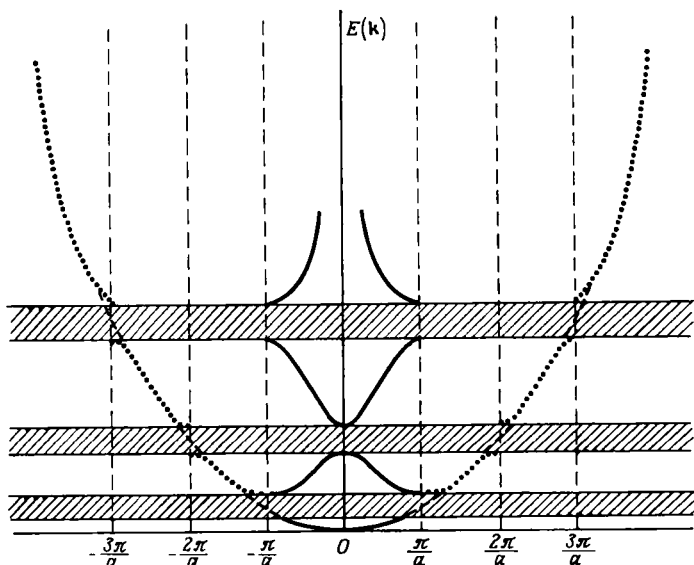
1. Полоса ?1 пустая, полоса ?2 заполнена. В этом случае кристалл не будет проводить до тех пор, пока некоторые электроны не перейдут с помощью какого-либо возбуждения из состояния ?2 в состояние ?1.

2. Полоса ?2 заполнена, полоса ?1 заполнена частично. Это хороший проводник, так как электроны могут легко увеличивать свою кинетическую энергию.

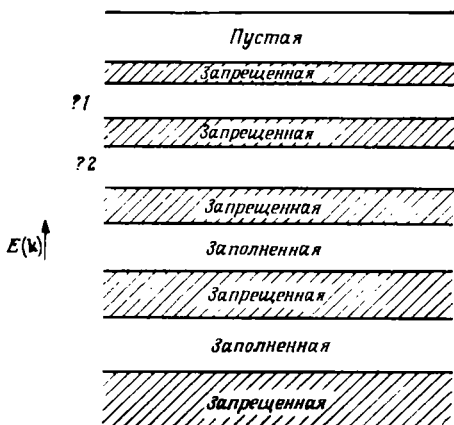
Случай 2 соответствует металлу. Случай 1 соответствует изолятору при абсолютном нуле. Если запрещенная полоса широкая, электронам требуется бóльшая энергия, чтобы они могли перейти в верхнюю полосу; такой кристалл остается хорошим изолятором. Если, однако, эта ширина сравнима с тепловой энергией ( $\sim k_B T$ ), кристалл по мере увеличения температуры может увеличивать свою проводимость. Такие кристаллы являются собственными полупроводниками. (Собственными их называют, чтобы отличать от полупроводников, в которых проводимость создается примесями.) Итак, мы видим, что изоляторы и полупроводники отличаются в схеме энергетических зон только количественно, тогда как металлы совершенно отличны от тех и других.

Хотя такая классификация проведена по свойствам электронов, общее разделение отражается и на колебательных свойствах главным образом благодаря влиянию межатомных взаимодействий.





Фиг. 2.9. Зависимость  $E(k)$  от  $k$  для электрона в периодической структуре. Точечные кривые — в схеме расширенных зон. Сплошные кривые — в схеме приведенных зон. Пунктирные линии — решение для свободного электрона.  $a$  — период решетки в данном направлении. Заштрихованные области — запрещенные полосы энергии.

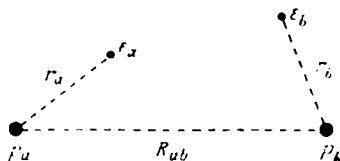


Фиг. 2.10. Схематическое изображение разрешенных и запрещенных энергетических полос для электрона в кристалле.

### § 6. Закон межатомного взаимодействия (нейтральные атомы)

До сих пор мы обходили вопрос отыскания силовых постоянных, которые входят в динамическую матрицу. Мы наложили определенные ограничения на вид межатомных сил, считая, что они центральны и что рассматриваются только парные взаимодействия, и у нас нет необходимости выходить за рамки этих ограничений. Несколько простых примеров проиллюстрируют эти принципы.

Вначале рассмотрим взаимодействие между двумя нейтральными атомами. Если monopольных электростатических сил нет, то дальнедействующими взаимодействиями между двумя атомами являются диполь-дипольное взаимодействие и взаимодействия



Фиг. 2.11. Два атома водорода.  
 $p_a$  и  $p_b$  — ядра,  $e_a$  и  $e_b$  — электроны.

более высоких порядков. Это — силы Ван-дер-Ваальса; их квантовомеханическое рассмотрение впервые было дано Лондоном и Айзеншицем в 1930 г. [17]. В принципе нетрудно рассмотреть случай любых двух нейтральных атомов, но если в системе имеется много электронов, за сложной математикой не будет видно физики. Происхождение сил Ван-дер-Ваальса можно установить достаточно удовлетворительно на примере двух атомов водорода.

Предположим, что два атома водорода, показанные на фиг. 2.11, расположены достаточно далеко, и, следовательно, можно пренебречь эффектами обмена (т. е. взаимодействием между  $e_a$  и  $p_b$  и между  $e_b$  и  $p_a$ ). Следовательно, гамильтониан имеет вид

$$H = H_a(r_a) + H_b(r_b) + W(r_a, r_b, R_{ab}) \quad (2.30)$$

для  $R_{ab} \gg r_a, r_b$ ;  $H_a(r_a)$  — гамильтониан свободного атома  $a$ ,  $W$  — энергия взаимодействия двух электрических диполей. Из электростатики (см., например, Скотт [18]) известно, что

$$W = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ab}^3} \left[ \mathbf{r}_a \cdot \mathbf{r}_b - \frac{3(\mathbf{r}_a \cdot \mathbf{R}_{ab})(\mathbf{r}_b \cdot \mathbf{R}_{ab})}{R_{ab}^2} \right]. \quad (2.31)$$

Выбирая положение оси так, чтобы ось  $z$  была направлена вдоль  $\mathbf{R}_{ab}$ , приводим соотношение (2.31) к виду

$$W = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} w, \quad (2.32)$$

где

$$w = x_a x_b + y_a y_b - 2z_a z_b.$$

Диполь-дипольный член  $w$  можно рассматривать как возмущение, действующее на состояние системы из двух невзаимодействующих атомов водорода. Эта невозмущенная часть равна

$$[H_a(\mathbf{r}_a) + H_b(\mathbf{r}_b)] |n_a, n_b\rangle = [E_{n_a} + E_{n_b}] |n_a, n_b\rangle. \quad (2.33)$$

Нас интересует возмущение основного состояния энергии  $n_a = 1$ ,  $n_b = 1$ . Пока атомы не подвергаются воздействию поляризующих сил, у них нет постоянных дипольных моментов и в первом порядке энергия возмущения равна нулю, так как

$$\langle 1, 1 | w | 1, 1 \rangle = 0, \quad (2.34)$$

т. е. средние

$$\langle z_a z_b \rangle = \langle y_a y_b \rangle = \langle x_a x_b \rangle = 0.$$

Однако член второго порядка по возмущению не равен нулю (он содержит средние от  $x_a^2 x_b^2$  и т. д.) и имеет вид

$$\Delta E = \frac{e^4}{16\pi^2 \epsilon_0^3 R^6} \sum_{n_a, n_b} \frac{|\langle 1, 1 | w | n_a, n_b \rangle|^2}{2E_1 - E_{n_a} - E_{n_b}}. \quad (2.35)$$

Этот член всегда отрицателен, так как  $E_{n_a} + E_{n_b} > 2E_1$ . Из уравнения (2.35) можно видеть, что диполь-дипольное взаимодействие двух водородных атомов дает вклад в потенциальную энергию вида

$$W = -\frac{\alpha}{r^6}, \quad (2.36)$$

где величина  $\alpha$  известна как диполь-дипольный коэффициент Ван-дер-Ваальса и дается следующим выражением:

$$\alpha = -\frac{e^4}{16\pi^2 \epsilon_0^3} \sum_{n_a, n_b} \frac{|\langle 1, 1 | w | n_a, n_b \rangle|^2}{2E_1 - E_{n_a} - E_{n_b}}. \quad (2.37)$$

Взаимодействие Ван-дер-Ваальса — это слабая сила притяжения. Для двух атомов водорода можно получить оценку величины  $\alpha$  следующим образом. Два атома находятся в основном состоянии ( $1s$ ), и энергии возбужденных состояний определяются выражением

$$E_n = -\frac{m e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \quad (2.38)$$

(см., например, книгу Мерцбахера [19]).

Таким образом, наибольший член в знаменателе выражения (2.37) равен

$$2E_1 - E_2 - E_2 = -\frac{m e^4}{2\hbar^2} \left( 2 - \frac{1}{4} - \frac{1}{4} \right) \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} = -\frac{3}{4} \frac{m e^4}{\hbar^2} \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2},$$

а наименьший член

$$2E_1 - E_\infty - E_\infty = -\frac{me^4}{2\hbar^2} (2-0) \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} = -\frac{me^4}{\hbar^2} \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2}.$$

Поэтому с разумной точностью можно написать

$$2E_1 - E_{n_a} - E_{n_b} = -\frac{me^4}{\hbar^2} \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2}$$

для всех  $n_a$  и  $n_b$ .

Отсюда мы получаем

$$\alpha = e^4 \langle 1, 1 | w^2 | 1, 1 \rangle \frac{\hbar^2}{me^4}. \quad (2.39)$$

Используя сферическую симметрию системы, мы можем упростить это выражение:

$$\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle r^2 \rangle. \quad (2.40)$$

Далее, волновая функция основного состояния атома водорода имеет вид

$$|1, 1\rangle = \left(\frac{1}{\pi a^3}\right)^{1/2} e^{-r/a}, \quad (2.41)$$

где  $a (\equiv 4\pi\epsilon_0\hbar^2/me^2)$  — радиус первой борвской орбиты<sup>1)</sup>. Следовательно,

$$\langle r^2 \rangle = \int_0^\infty \int_{-(\pi/2)}^{+(\pi/2)} \int_0^{2\pi} \frac{1}{\pi a^3} e^{-2r/a} r^4 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\phi. \quad (2.42)$$

Этот интеграл берется с помощью интегрирования по частям, и мы получаем

$$\langle r^2 \rangle = 3a^2. \quad (2.43)$$

Далее, так как все перекрестные члены типа  $\langle x_a x_b y_a y_b \rangle$  исчезают, то

$$\langle w^2 \rangle = \langle (x_a x_b)^2 + (y_a y_b)^2 + 4(z_a z_b)^2 \rangle; \quad (2.44)$$

используя результаты (2.40) и (2.43), находим

$$\langle w^2 \rangle = 6a^4.$$

Следовательно, подставляя это выражение в (2.39), получаем

$$\alpha = \frac{6e^2}{4\pi\epsilon_0} a^5. \quad (2.45a)$$

<sup>1)</sup> Это пережиток старой квантовой теории. Следует помнить, что  $r = a$  определяет геометрическое место точек максимальной плотности вероятности для электрона, находящегося на наимизшем уровне. Среднее значение этой величины  $\langle r \rangle = \frac{3}{2}a$ , а среднее значение  $\langle r^2 \rangle$  дается соотношением (2.43).

Очевидно, наше приближение для знаменателя грубое, и правильное значение должно быть между

$$-\frac{me^4}{\hbar^2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \quad \text{и} \quad -\frac{3}{4} \frac{me^4}{\hbar^2} \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2}.$$

Лондон и Айзеншиц сделали более тщательный расчет и нашли, что

$$\alpha = \frac{6,47}{4\pi\epsilon_0} e^2 a^5. \quad (2.456)$$

Если взять более высокие порядки возмущения, взаимодействие приобретает вид ряда

$$V(r) = -\frac{\alpha}{r^6} - \frac{\beta}{r^8} - \frac{\gamma}{r^{10}}, \quad (2.46)$$

где  $\beta$  — коэффициент диполь-квадрупольного взаимодействия, а  $\gamma$  — коэффициент квадруполь-квадрупольного взаимодействия. Борн и Хуан [20] дали ряд значений некоторых из этих коэффициентов; подробности можно найти в хорошем обзоре Моргенау [21].

Хотя анализ проделан нами для водорода, мы используем этот результат как общий, считая лишь, что коэффициенты  $\alpha$ ,  $\beta$  и т. д. зависят от особенностей атомов. Это не фантастическое предположение, оно основано на том, что взаимодействие двух атомов можно представить в виде мультипольного разложения. В области, в которой применимо выражение (2.46), ряд оказывается быстро сходящимся.

Выражение (2.46) описывает дальнедействующие слабые силы притяжения между парой нейтральных атомов. Когда эти атомы сближаются, благодаря обменному взаимодействию возникают мощные силы отталкивания. Их можно получить квантовомеханическим путем, однако вычисления не очень надежны, поскольку во взаимодействии может принимать участие очень большое число электронов, поэтому обычно подбирают эмпирический закон. Последний должен описывать короткодействующие сильные взаимодействия. Наиболее широко используемые выражения для него — большая обратная степень или экспонента, т. е.

$$V(r) \sim r^{-m} \quad \text{или} \quad e^{-ar}.$$

Так как волновая функция водорода содержит экспоненту, легко видеть, что, по крайней мере для атома водорода, второе выражение более оправданно с точки зрения квантовой механики. Однако первое легче использовать; кроме того, оно дает результаты, согласующиеся с экспериментом.

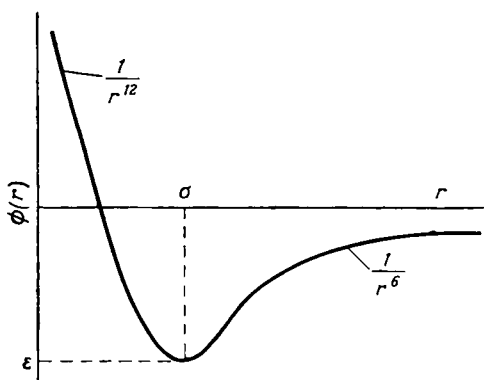
Простейшее и, возможно, наиболее полезное выражение для функции потенциала взаимодействия между парой нейтральных

атомов имеет вид

$$\phi(r) = \frac{A}{r^m} - \frac{\alpha}{r^6}, \quad (2.47)$$

где члены притяжения более высоких порядков опущены. Такой вид выражения с  $m = 12$  использовали Ми [22] и Леннард-Джонс [23]. Этот потенциал показан на фиг. 2.12.

Параметры  $A$  и  $\alpha$  можно выразить через равновесное расстояние  $\sigma$  и глубину потенциальной ямы  $\varepsilon$ . Наиболее важная часть этого потенциала находится вблизи минимума, и поэтому может оказаться полезным ввести третий член, эффективный в этой



Фиг. 2.12. Потенциал взаимодействия между двумя нейтральными атомами.

области. Рассмотрим потенциал с тремя параметрами, частный случай которого есть потенциал (2.47)

$$\phi(r) = \frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n} + \frac{C}{r^6}. \quad (2.48)$$

В точке минимума  $\phi'(r) = 0$ ,  $r = \sigma$  и  $\phi(\sigma) = \varepsilon$ ; это приводит к соотношениям

$$0 = m \frac{A}{\sigma^m} + n \frac{B}{\sigma^n} + 6 \frac{C}{\sigma^6},$$

$$\varepsilon = \frac{A}{\sigma^m} + \frac{B}{\sigma^n} + \frac{C}{\sigma^6};$$

пользуясь ими, получаем

$$\phi(r) = \frac{\varepsilon}{m-n} \sum_p x^{-p} (\xi_{pmln} G + \xi_{pnm}), \quad (2.49)$$

где  $G \equiv C/\epsilon\sigma^6$ ,  $x \equiv r/\sigma$ , а свойства  $\xi$  следующие:

$$\xi_{pqr} \equiv \begin{cases} q-r \\ r-s \\ s-q \\ 0 \end{cases} \text{ для } p = \begin{cases} s \\ q \\ r \\ \neq q, r \text{ или } s. \end{cases} \quad (2.50a)$$

Учитывая, что величины  $\xi_{pqr}$  представляют разности двух членов, получаемые циклической перестановкой, приводим (2.50a) к виду

$$\xi_{pqr} = \begin{cases} r \\ -q \\ 0 \end{cases} \text{ для } p = \begin{cases} q \\ r \\ q \text{ или } r. \end{cases} \quad (2.50b)$$

Удобно ввести сокращенную запись:

$$\phi = \sum_p \frac{1}{x^p}, \quad (2.51)$$

где

$$\sum_p \equiv \frac{\epsilon}{m-n} \sum_p (\xi_{pms}G + \xi_{pnt}).$$

Соотношение (2.51) сводится к уравнению (2.47), если положить  $G = 0$  и  $n = 6$ .

Таким образом, мы получаем закон межатомных сил для нейтральных атомов или молекулярных кристаллов, параметры которого можно найти с помощью подгонки к экспериментальным результатам. Так как ни  $\epsilon$ , ни  $\sigma$  не являются непосредственно наблюдаемыми величинами, это лучшее, на что можно рассчитывать. В приложении I приведены некоторые примеры этой процедуры для твердых инертных газов.

## § 7. Закон межатомного взаимодействия (ионный кристалл)

В 1910 г. Борн (см. работу [20]) и независимо Маделунг [24] выполнили расчеты энергии ионного кристалла. Они рассматривали решетку как систему положительных и отрицательных ионов. Кулоновский потенциал энергии иона в кристалле представляет собой ряд вида

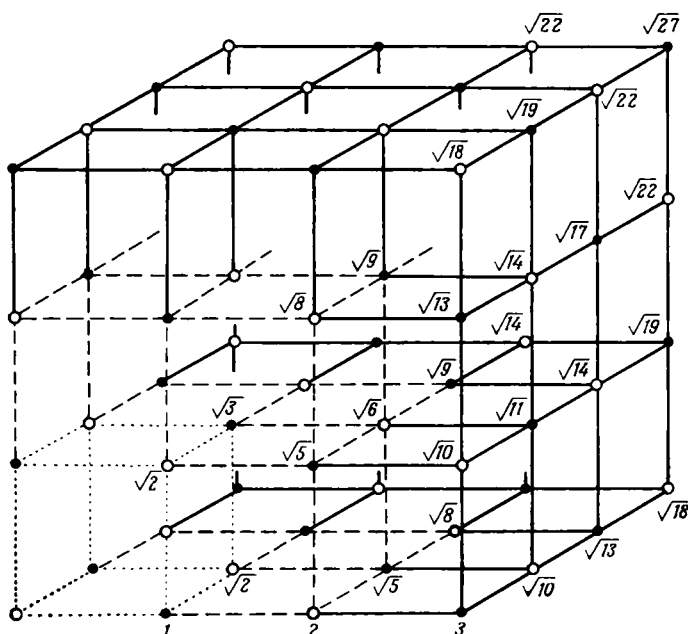
$$E = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \pm \frac{z_1}{r_1} \pm \frac{z_2}{r_2} \pm \frac{z_3}{r_3} \pm \dots \right), \quad (2.52)$$

где  $z_1$  — число ионов на расстоянии  $r_1$  от соответствующего иона. Знак плюс стоит для ионов, имеющих заряд, противоположный данному иону. Для хлорида натрия, структура которого показана

на фиг. 2.13, этот ряд имеет вид

$$E = -\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 a} \left( 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \dots \right). \quad (2.53)$$

Выражение (2.53), однако, сходится очень медленно, так как кулоновские силы действуют на больших расстояниях. Эту проблему



Фиг. 2.13. Структура NaCl.

Черные кружки — ионы натрия; светлые кружки — ионы хлора. Точечные линии — октант для куба  $n = 1$ ; пунктирные линии — октант для куба  $n = 2$ ; сплошные линии — октант для куба  $n = 3$ . Числа в узлах означают расстояния от начала координат до данного угла в единицах  $a/2$ .

можно успешно преодолеть, используя метод Эвжена [25]. Он представил энергию (при  $b \equiv a/2$ ) в виде

$$E = -\frac{Ae^2}{4\pi\epsilon_0 b} \quad (2.54)$$

и показал, что  $A$  можно найти с помощью весовых множителей. Метод Эвжена состоит в том, что вычисляют сумму потенциалов всех ионов, попадающих в куб объемом  $(na)^3$  (где  $n$  — переменное число), в центре которого находится данный ион. Вклад ионов, содержащихся внутри этого куба, учитывается с весовым множителем  $W = 1$ ; для вкладов ионов на поверхности, ребрах и в вершинах куба вводятся весовые множители  $W = 1/2$ ,  $1/4$  и  $1/8$  соответственно. (Ион на поверхности куба принадлежит двум кубам;



ион на ребре куба принадлежит четырем кубам, и ион в вершине куба — восьми кубам. Куб в целом электрически нейтрален.)

Процедура суммирования по ячейкам более удобна чем процедура суммирования по ионам. Увеличивая переменное число  $n$  каждый раз на единицу, получаем быструю сходимость ряда, члены которого имеют противоположные знаки.

Если  $n = 1$  (куб, изображенный точечными линиями на фиг. 2.13),

$$A = 6 \cdot \frac{1}{2} \cdot 1 - 12 \cdot \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} + 8 \cdot \frac{1}{8} \cdot \frac{1}{\sqrt{3}} = 1,456.$$

Если  $n = 2$  (куб, изображенный пунктирными линиями на фиг. 2.13),

$$A = \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}}\right) \cdot 1 - \left(\frac{6}{\sqrt{4}} - \frac{24}{\sqrt{5}} + \frac{24}{\sqrt{6}}\right) \cdot \frac{1}{2} + \\ + \left(-\frac{12}{\sqrt{8}} + \frac{24}{\sqrt{9}}\right) \cdot \frac{1}{4} - \frac{8}{\sqrt{12}} \cdot \frac{1}{8} = 1,751.$$

Если  $n = 3$  (куб, изображенный непрерывными линиями на фиг. 2.13),

$$A = 1,746.$$

Таким образом, медленно сходящийся кулоновский ряд становится быстро сходящимся. Величина  $A$  называется постоянной Маделунга. Дальнейшее притяжение выражено через расстояния между ближайшими ионами. Постоянная Маделунга зависит только от структуры кристалла.

Короткодействующим силам отталкивания соответствует член, который надо учесть лишь для ближайших соседних ионов; для потенциала иона, таким образом, будем иметь

$$\phi(r) = -\frac{Ae^2}{4\pi\epsilon_0 r} + 6v(r), \quad (2.55)$$

где  $v(r)$  — функция, представляющая все другие вклады в энергию взаимодействия (самый большой вклад в этот член дает отталкивание), и  $A$  — постоянная величина для данной структуры, например  $A_{\text{NaCl}} = 1,746$ ;  $A_{\text{ZnS}} = 1,638$ ;  $A_{\text{CaF}_2} = 1,681$ . Подробные вычисления энергии решеток можно найти в работах [26—30] <sup>1)</sup>.

Если потенциал вида (2.55) использовать в уравнениях движения, то решеточная сумма в соответствующей динамической матрице будет сходиться слишком медленно, и этот метод не будет иметь какую-либо практическую ценность. Эвальд [27] решил возникшую проблему путем введения  $\theta$ -преобразования в кулоновскую часть потенциала. Сумма по  $l$  тогда разделяется на два быстро сходящихся ряда, в одном из которых требуется про-

<sup>1)</sup> В книге [30] имеется исчерпывающий список литературы; особенно полезен т. 2.

дить суммирование по прямой решетке, а в другом — суммирование по обратной решетке. Такая техника кратко описана в приложении II. Этот метод впервые применил Келлерман к модели жестких ионов, о чем упоминается в § 10 настоящей главы. Главное преимущество потенциала (2.55) состоит в том, что он определяется с помощью только двух параметров, которые можно найти следующим образом. В равновесии

$$\begin{aligned} \left. \frac{d\phi}{dr} \right|_{r=b} &= 0 \\ &= \frac{Ae^2}{4\pi\epsilon_0 b^2} + 6 \left. \frac{dv}{dr} \right|_{r=b}, \end{aligned} \quad (2.56)$$

далее имеем

$$\left. \frac{dv}{dr} \right|_{r=b} \equiv v'(r) = -\frac{A}{6} \frac{e^2}{b^2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( = -1,165 \frac{e^2}{4b^2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \text{ для NaCl} \right). \quad (2.57)$$

Чтобы найти вторую производную, можно использовать сжимаемость  $1/B$ :

$$B \equiv -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = V \left( \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T, \quad (2.58)$$

так как  $P = -\partial F/\partial V$ , где  $F$  — свободная энергия. Теперь, если температура  $T = 0$ , свободная энергия на элементарную ячейку равна

$$F = \phi. \quad (2.59)$$

и, следовательно,

$$B = V \left( \frac{\partial^2 \phi}{\partial V^2} \right)_T. \quad (2.60)$$

Для NaCl функция  $v = 2/b^3$ , откуда сразу видно, что

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial V^2} = \frac{1}{18b^5} \frac{\partial \phi}{\partial b} + \frac{1}{36b^4} \frac{\partial^2 \phi}{\partial b^2} = \frac{1}{36b^4} \frac{\partial^2 \phi}{\partial b^2}, \quad (2.61)$$

так как

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial r} \right|_{r=b} = 0.$$

Таким образом, имеем

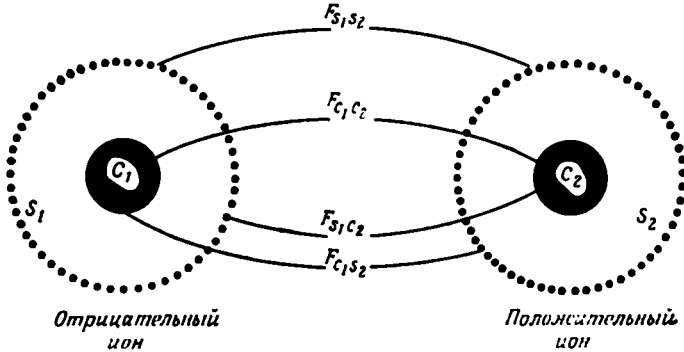
$$B = \frac{1}{18b} \frac{\partial^2 \phi}{\partial b^2} = \frac{1}{18b} \left[ -\frac{2Ae^2}{4\pi\epsilon_0 b^3} + 6 \left. \frac{\partial^2 v(r)}{\partial r^2} \right|_{r=b} \right], \quad (2.62)$$

или

$$\left. \frac{\partial^2 v(r)}{\partial r^2} \right|_{r=b} = 3bB + \frac{Ae^2}{3b^3} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( = 10,18 \frac{e^2}{4b^3} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \text{ для NaCl} \right). \quad (2.63)$$

Эти результаты были использованы в модели жестких ионов, названной так потому, что в ней применялась модель Борна понного кристалла, в которой последний рассматривается как решетка

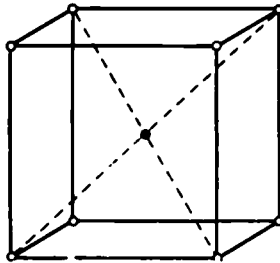
из точечных ионных зарядов. В некоторых областях эта модель работает успешно (см. § 10 настоящей главы), однако она предсказывает малые величины для диэлектрических постоянных. Кроме того, Герман [31] показал, что нужно явно учесть взаимодействие



Фиг. 2.14. Оболочечная модель Дика и Оверхаузера.

Показаны силы  $F_{C_1C_2}$  (сила взаимодействия между остовом 1 и остовом 2),  $F_{S_1S_2}$ ,  $F_{C_1S_2}$  и  $F_{S_1C_2}$ .

по крайней мере до пятых соседей включительно, чтобы достичь согласия с экспериментальными данными. При таком рассмотрении нужно ввести 15 параметров, и процедура потеряет весь физический смысл. Дик и Оверхаузер [32] предложили *оболочечную*



Фиг. 2.15. Структура CsCl.

Черный кружок — атом цезия, светлые кружки — атомы хлора (или наоборот).

модель, где каждый ион может быть поляризованным. Их модель элементарной ячейки представляет собой пару ионов, каждый из которых состоит из остова (ядро и внутренние электроны) и оболочки валентных электронов, как показано на фиг. 2.14. Указанные на фиг. 2.14 силы включены в уравнения движения, и, чтобы установить значения параметров, требуется знать целый ряд экспериментальных величин. Необходимое число параметров зависит от сделанного приближения. Эти приближения и различ-

ные варианты основной оболочечной модели снова появятся в § 10 настоящей главы. В рамках оболочечной модели можно рассмотреть, например, кристалл CsCl (фиг. 2.15).

### § 8. Закон межатомного взаимодействия (ковалентные кристаллы)

В свойствах твердых тел с ковалентной и ионной связью имеется много общего (фиг. 2.15). Поэтому разделение на классы оправдано только по их проводимости. В то время как ионные кристаллы в основном изоляторы, ковалентные кристаллы могут быть хорошими диэлектриками (алмаз), полупроводниками (кремний и германий) и умеренными проводниками (типа олова).

Ковалентные кристаллы имеют структуры двух типов — структуру типа алмаза (показанную на фиг. 2.8, *a* для германия) и структуру типа цинковой обманки (представляющую собой две взаимопроникающие гранецентрированные решетки, образованные атомами Zn и S). Кокрен [16] применил модель Дика и Оверхаузера (см. § 10 настоящей главы) к ковалентным кристаллам, и прежде всего к германию. Это применение оказалось очень успешным и подчеркнуло общность свойств ионных и ковалентных твердых тел, по крайней мере в некоторых областях. При рассмотрении динамики решетки мы не будем разделять эти два класса.

### § 9. Закон межатомного взаимодействия (металлы)

При вычислении потенциала для атомов металла необходимо, кроме периодического потенциала ионов решетки, учесть влияние большого числа электронов, свойства которых очень близки к свойствам свободных электронов. Решетка не играет заметной роли в определении энергетических зон. Однако вклад решетки важен, когда рассматриваются колебания. При изучении металлов следует использовать совершенно другие методы, чем те, что применяются для трех других классов. Возможно, наиболее важное обстоятельство, поясняющее это положение, состоит в том, что в металле нельзя ввести потенциал, с помощью которого можно вычислить движение каждого атома. Понятие нормальной моды становится неясным из-за существования нелокализованных электронов, которые вместе с ионами постоянно участвуют в процессах переноса энергии.

Теория фононов в металлах основана на идее «псевдопотенциала». Он вводится в уравнение Шредингера, а затем делаются определенные приближения, чтобы «привязать» этот псевдопотенциал к положениям ионов. Так как при теоретическом рассмотрении металлов используются специальные и довольно запутанные методы и так как мы в наших дальнейших обсуждениях не будем

в качестве образца кристалла брать металл, то эти методы мы здесь описывать не будем. Однако в приложении III в общих чертах приведена процедура введения псевдопотенциала и кратко изложен способ его определения. Полное рассмотрение метода и его приложения к металлам дано в статье Харрисона [33, 34]<sup>1)</sup>.

## § 10. Дисперсионные кривые

В § 4 настоящей главы были изложены некоторые общие моменты относительно связи между энергией и импульсами фононов. Для получения соответствующих соотношений требуется в явном виде знать закон межатомного взаимодействия в интересующем нас веществе. Если такие сведения есть, то можно вычислить элементы динамической матрицы для определенного значения  $\mathbf{k}$ , а затем, диагонализуя матрицу, найти энергию любой нормальной моды. Мы разделили кристаллы на три группы: молекулярные кристаллы (включая нейтральные атомы), ионные кристаллы (включая ковалентные) и металлы.

Простым и удобным примером кристаллов первой группы являются твердые инертные газы. Мы будем рассматривать только гранецентрированную кубическую структуру, хотя при некоторых условиях атомы инертных газов могут образовать гексагональную плотноупакованную структуру [35]. Элементарная ячейка в этих структурах содержит только один атом<sup>2)</sup>. Подставим функцию потенциальной энергии, например (2.51), в динамическую матрицу, которая в данном случае имеет третий порядок. Элементы матрицы содержат решеточные суммы вида

$$\sum_l \frac{l_1^{n_1} l_2^{n_2} l_3^{n_3}}{l^m} (1 - \cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}^l), \quad (2.64)$$

где  $\mathbf{r}^l = (a/2)(l_1 l_2 l_3)$  в случае гранецентрированной кубической решетки, для которой  $l_1 + l_2 + l_3$  — четное число;  $n_1$ ,  $n_2$  и  $n_3$  — целые числа. Некоторые из этих сумм приведены в таблице приложения IV.

Хортон и Лич [15] провели тщательное исследование применения этого метода к неону, аргону, криптону и ксенону. Ряд других авторов [35] использовали потенциалы того же вида. Дисперсионные кривые для направления [210] в кристалле показаны на фиг. 2.7. Хортон и Лич вычислили дисперсионные кривые для шести направлений; для трех направлений симметрии [100], [110], [111] и для направлений [210], [211], [221]. Для всех точек

<sup>1)</sup> См. также [107]. — *Прим. ред.*

<sup>2)</sup> Если элементарная ячейка является гранецентрированной кубической, то в такой ячейке содержатся 4 атома. Однако в ромбоэдрической установке ячейка действительно содержит 1 атом. — *Прим. перев.*

в этих направлениях уравнение с динамической матрицей распадается на линейное и квадратное уравнения, что значительно уменьшает вычислительную работу. Для произвольной точки требуется решать кубическое уравнение.

Группа молекулярных кристаллов допускает самое непосредственное приложение методов динамики решетки в том виде, как они здесь описаны. Выбирают подходящий потенциал и подставляют его в основные уравнения, а затем считают решеточные суммы, в которые включают необходимое число окружающих атомов. Используя этот метод, можно легко выполнить необходимые вычисления и исследовать зависимость результатов от изменений параметров потенциала, числа частиц, включенных в рассмотрение, температуры, а также исследовать различные кристаллы, принадлежащие одной группе. Все это невозможно описать в тексте. В приложении V сделана попытка дать сводку результатов и, чтобы пояснить процедуру, приводится образец вычисления. Можно надеяться, что все это вместе с указанной литературой будет достаточным и даст определенное представление о наиболее существенных моментах вывода закона дисперсии.

Силы межионного взаимодействия в ионных кристаллах в отличие от таковых в инертных газах велики, поэтому данной тепловой энергии в решетке соответствуют относительно малые колебания ионов около положений равновесия. Следовательно, для ионных кристаллов гармоническое приближение полностью справедливо в большом температурном интервале, в то время как для молекулярных кристаллов (особенно для легких кристаллических инертных газов в твердом состоянии, например для неона и аргона) в тепловых свойствах важную роль, как можно ожидать, играют ангармонические эффекты. Более подробно это обсуждается в гл. 5. Энергетические уровни ионов щелочных металлов таковы, что электроны двигаются вместе с ядрами. Это требование, известное как адиабатическое приближение, составляет основу динамики решетки Борна — фон Кармана; ионный кристалл, поскольку он удовлетворяет этому требованию, представляет собой подходящую систему для исследования. Из адиабатического приближения, обоснованного Борном и Опенгеймером [36], следует, что силы можно действительно выражать через потенциал взаимодействия, зависящий только от координат ядер.

Келлерман [37] использовал модель Борна положительно и отрицательно заряженных точечных ионов для подробного изучения колебательного спектра NaCl. Так как влияние любой деформации (или поляризации) на взаимодействие между ионами не принимается во внимание, обычно эту модель называют «модель жестких ионов». Ионы считаются сферическими и совершенно недеформируемыми. Кулоновское поле, обусловленное ионом, на некотором расстоянии от него аналогично полю точечного заряда.

Метод Эвальда [27] (см. приложение II) позволяет выполнить суммирование даже при очень медленной сходимости.

Эта модель дает относительно простой метод получения дисперсионных кривых. Используя ее, Келлерман вычислил энергии мод в 48 точках первой зоны Бриллюэна. Основные расчетные формулы приведены в приложении VI. С помощью этого метода Каро [38, 39] исследовал структурно-подобные галогениды лития, натрия, кальция, рубидия и цезия.

Модель жестких ионов предсказывает частотный спектр, акустические ветви которого находятся в достаточно хорошем согласии с результатами измерений рассеяния нейтронов (см. § 6 гл. 8), однако оптические ветви слишком велики — иногда отличаются более чем на 50%. Было обнаружено, что это расхождение можно устранить, если использовать модель поляризуемых ионов, которая к тому же дает реалистичский механизм для объяснения диэлектрических свойств кристаллов.

Здесь невозможно упомянуть все попытки развития модели Борна для описания ионных кристаллов, а это отчасти и нежелательно, так как в противном случае книга превратилась бы в каталог. Дальнейшим развитием модели жестких ионов являются: модель деформируемых диполей [40—47] и оболочечная модель [16, 32, 48—56]. Последняя существует во многих вариантах и включает модель обмена зарядами. Благодаря работам Келлермана к этим моделям был проявлен интерес, и они оказались в центре внимания исследователей.

В последние годы Харди [43, 44, 46] и Каро [45] развили метод деформируемых диполей, введенный Сцигетти [40, 41]. Здесь в общих чертах приводится их рассмотрение. Модель Борна дает хорошие результаты при вычислении энергии связи ионных кристаллов, однако она неприменима в тех случаях, когда приходится непосредственно учитывать возбуждения решетки. Плоские волны вызывают искажения кристаллической решетки, что в свою очередь ведет к деформации ионов, поэтому в энергии взаимодействия появляются диполь-дипольные члены, а также члены более высоких порядков. В модели деформируемых диполей членами более высоких порядков пренебрегают. Харди обосновал справедливость такого приближения для всех мод, кроме очень длинных акустических (см. приложение I и работу [46]).

У данного иона в узле решетки ( $l, K$ ) (см. § 8 гл. 1) дипольный момент складывается из двух частей. Келлерман (используя модель Борна) включил часть, связанную со смещением иона, но, кроме нее, существует дипольный момент, возникающий из-за относительного смещения внешних электронов относительно центра «сферы». Следует принимать во внимание оба эти вклада. Лиддон и Герцфельд [57] учли их непосредственно, используя классическое выражение и полагая, что дипольный момент про-

порционален эффективному полю. Они использовали данные о поляризуемости свободного иона [58]. Результаты получились не слишком ободряющими: было предсказано, что некоторые моды должны иметь мнимые частоты в условиях, когда решетка, как известно, стабильна. Позже [43], когда использовались [59] поляризуемости, более подходящие для ионов в кристалле<sup>1)</sup>, мнимые частоты были исключены, но результаты (для теплоемкости) оказались хуже, чем полученные в модели жестких ионов. Сцигети (см. [33]) показал, что предсказанные статические диэлектрические постоянные оказываются сравнимыми по величине с экспериментальными данными, только если заряд рассматривается как параметр. Например, он нашел  $e_{эфф}(\text{NaCl}) = 0,74 e$ . Сцигети предположил, что поляризацию можно также вызвать некоторым короткодействующим эффектом, возможно связанным с силами отталкивания, возникающими при перекрытии электронных оболочек. Оболочечную модель впервые ввели Дик и Оверхаузер [32] для объяснения результатов Сцигети. Прежде чем продолжить обсуждение оболочечной модели, обратим внимание на диполи, возникшие в результате искажения электронного распределения. На фиг. 2.16 представлено распределение зарядов, окружающих отрицательный ион.

Рассмотрим дипольный момент, возникающий из-за относительных смещений ближайших соседних ионов. Компонента дипольного момента в плоскости страницы (скажем, направление  $\alpha$  в декартовых координатах), вызванного ионами 3, 4, 5 и 6, равна

$$\sum_{i=3}^6 \gamma_- [U_\alpha(i) - U_\alpha(0)] \quad (2.65a)$$

(0 — отрицательный ион), а вклад иона 1 и иона 2 равен

$$\sum_{i=1}^2 \gamma'_- [U_\alpha(i) - U_\alpha(0)], \quad (2.65b)$$

где

$$\gamma_- = \frac{m_-(r_0)}{r_0},$$

$$\gamma'_- = \frac{d}{dr} [m_-(r)]|_{r=r_0},$$

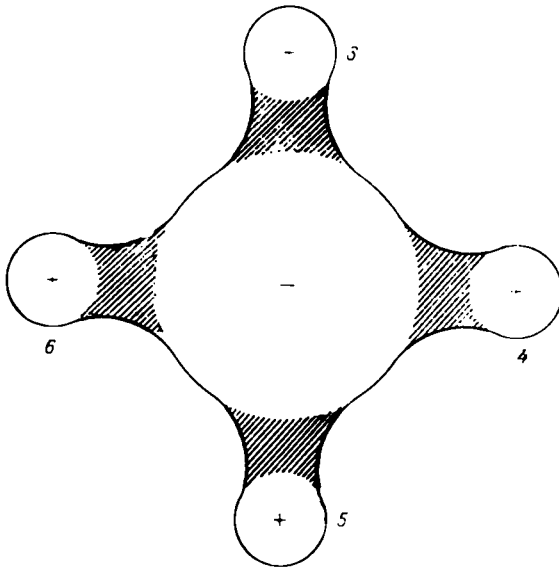
$m_-(r_0)$  — дипольный момент отрицательного иона, возникающий благодаря связи с ближайшим соседним ионом. Член (2.65a) дает компоненту, перпендикулярную  $m_-$ , которая направлена

<sup>1)</sup> Они вычислены Тессманом, Каном и Шокли [59] по коэффициентам преломления в оптической области. Эти значения несколько превышают значения, полученные Полингом [58] для положительных ионов, и несколько меньше значений, полученных им для отрицательных ионов.



вдоль  $\alpha$ ; член (2.656) появляется при изменении  $m_-$ , когда изменяется расстояние между ионами. Аналогичные выражения с заменой  $m_+$  на  $m_-$  справедливы для дипольного момента, индуцированного на положительном ионе.

Для вычисления энергий мод системы, согласно этой модели, силы можно разделить на две части: кулоновскую и некулоновскую. Часть, связанная с короткодействующими силами отталкивания, — та же самая, что и в модели жестких



Фиг. 2.16. Распределение зарядов, окружающих отрицательный ион.

Четыре из шести ближайших соседей расположены в одной плоскости (плоскости чертежа). Заштрихованы области, в которых электронное распределение искажается окружающими ионами и, следовательно, область, в которой возникает дипольный момент. Ионы 1 и 2 не показаны, так как они расположены выше и ниже плоскости чертежа соответственно.

ионов, т. е. та, которую получил Келлерман. Однако сила, действующая на ион и обусловленная полем других ионов, теперь включает в себя силу взаимодействия с дипольными моментами, индуцированными на всех окружающих ионах из-за смещения данного иона. (Силой, действующей на диполь, связанный с данным ионом, обычно пренебрегают, так как это эффект второго порядка.)

Рассматривая различные приближения, Харди установил, что в первую очередь деформация влияет на отрицательный ион и что учет поляризации положительного иона не приводит к улучшению результатов (на фиг. 2.18 показаны дисперсионные кривые, полученные с помощью этого метода для различных моделей).

Оболочечная модель, введенная Диком и Оверхаузером [32] для расчетов относительной диэлектрической проницаемости, показана на фиг. 2.14. Согласно этой простой классической модели, используемой в теории диэлектрических свойств ионных кристаллов, предполагается, что ионы (с зарядами  $\pm Ze$ ) могут поляризоваться и имеют поляризуемость  $\alpha_{\pm}$ . Эта модель устанавливает связь между предельными высоко- и низкочастотными относительными диэлектрическими проницаемостями  $|\epsilon(\infty)$  и  $\epsilon(0)$  соответственно и частотой  $\omega_0$  остаточных лучей. Последние представляют собой поперечную оптическую моду с большими длинами волн, которая взаимодействует с инфракрасным излучением. (Если на ионный кристалл падает излучение с широким спектром частот в инфракрасной области, то после нескольких последовательных отражений излучение становится почти монохроматическим. Длина волны этого излучения соответствует единичной частоте, на которой кристалл имеет большой коэффициент отражения, т. е. резонансной частоте решетки. В ковалентных кристаллах резонансную моду возбудить нельзя, так как атомы нейтральны.) Частота соответствующей продольной моды определяется из соотношения Лиддейна — Закса — Теллера [60]:

$$\omega_{\text{long}}^2 = \omega_0^2 \frac{\epsilon(0)}{\epsilon(\infty)}.$$

Сдигети [40, 41] исключил неизвестные поляризуемости  $\alpha_{\pm}$  и получил два соотношения

$$B = \frac{m\omega_0^2}{3a} \frac{\epsilon(0) - 2}{\epsilon(\infty) + 2} \quad (2.66a)$$

и

$$\epsilon(0) - \epsilon(\infty) = \left( \frac{\epsilon(\infty) + 2}{3} \right)^2 \frac{N}{\epsilon_0} \frac{(Ze)^2}{m\omega_0^2}, \quad (2.66b)$$

где  $B$  — модуль всестороннего сжатия (не путайте  $\epsilon(0)$  с  $\epsilon_0$  — проницаемостью свободного пространства, которая имеет размерность фарада  $\cdot \text{м}^{-1}$ ). В том виде, в котором эти соотношения выведены, они не удовлетворяют экспериментальным данным. Вместо  $e$  Сдигети ввел эффективный заряд  $e^*$ , а вместо  $B^{-1}$  — эффективную сжимаемость  $(B^*)^{-1}$ . Эти эффективные значения подбираются так, чтобы соотношения (2.66) удовлетворяли результатам экспериментальных наблюдений, например полагают

$$s \equiv \frac{e^*}{e} = \left[ \frac{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)}{(\epsilon(\infty) + 2)^2} \frac{\epsilon_0}{N} \frac{9m\omega_0^2}{(Ze)^2} \right], \quad (2.67)$$

чтобы соотношение (2.66b) удовлетворялось при подстановке в него наблюдаемых значений величин  $\epsilon(0)$ ,  $\epsilon(\infty)$  и  $\omega_0$ . В табл. 2.1 приведены некоторые значения  $s = e^*/e$  (по Сдигети [40, 41]); между расчетными и экспериментальными величинами, как это

видно из таблицы, имеется расхождение, присущее классической модели. В табл. 2.2 даны экспериментальные значения некоторых величин, которые встречаются в обсуждаемой теории. В основном приведены более новые данные по сравнению с теми, которыми пользовался Сцигетти.

В простой классической теории отсутствует поляризационный механизм, который связан с короткодействующими силами отталкивания при перекрытии электронных оболочек ионов. Это — силы, несущие ответственность за утрату чисто ионного характера

Таблица 2.1

Отношение  $s = e^*/e$  (из работы Сцигетти [40, 41])

$a$  — структура типа NaCl (фиг. 2.13);  $b$  — структура типа CsCl (фиг. 2.15);  $c$  — структура типа ZnS (фиг. 2.8, а).

Кристалл	Структурный тип	$s$	$r$	$\epsilon(0)$	$\epsilon(\infty)$
LiF	$a$	0,87	2,07	9,27	1,92
NaF	$a$	0,93	2,31	6,0	1,74
NaCl	$a$	0,74	2,81	5,62	2,25
NaBr	$a$	0,69	2,97	5,99	2,62
NaI	$a$	0,71	3,23	6,60	2,91
KCl	$a$	0,80	3,14	4,68	2,13
KBr	$a$	0,76	3,29	4,78	2,33
KI	$a$	0,69	3,53	4,94	2,69
RbCl	$a$	0,84	3,27	5	2,19
RbBr	$a$	0,82	3,42	5	2,33
RbI	$a$	0,89	3,66	5	2,63
CsCl	$b$	0,84	3,56	7,20	2,60
CsBr	$b$	0,79	3,71	6,51	2,78
TlCl	$b$	1,08	3,33	31,90	5,10
CuCl	$c$	1,10	2,34	10	3,57
CuBr	$c$	0,995	2,46	8	4,08
MgO	$a$	0,88	2,10	9,80	2,95
CaO	$a$	0,76	2,40	11,80	3,28
SrO	$a$	0,58	2,57	13,30	3,31
ZnS	$c$	0,48	2,33	8,30	5,07

связи в кристаллах, на что указывают табл. 2.1 и 2.2. Существование этих взаимодействий можно обосновать в рамках квантовой механики, рассмотрев обменное взаимодействие между двумя атомами с заполненными электронными оболочками. В дан-

Таблица 2.2

Экспериментальные значения  $\epsilon_{(0)}$  (статическая относительная диэлектрическая проницаемость),  $\epsilon_{(\infty)}$  (относительная проницаемость в оптическом интервале частот),  $\omega_0$  (частота остаточных лучей),  $\omega_L$  (частота, полученная из соотношения Лиддона — Закса — Теллера)

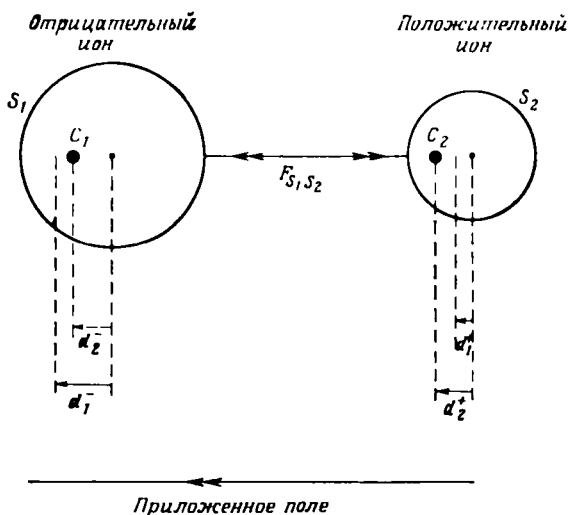
Результаты в основном взяты из книги Бурштейна [42].

Кристалл	$\epsilon_{(0)}$	$\epsilon_{(\infty)}$	$\frac{\omega_0}{10^{13}\text{с}^{-1}}$	$\frac{\omega_L}{10^{13}\text{с}^{-1}}$
LiF	8,9	1,9	5,783	12,52
NaF	5,1	1,7	4,502	7,80
NaCl	5,9	2,25	3,089	5,00
NaBr	6,4	2,6	2,524	3,96
NaI		3,1		
KCl	4,85	2,1	2,675	4,07
KBr	4,9	2,3	2,129	3,11
KI	5,1	2,7	1,902	2,61
RbCl	4,9	2,2	2,185	3,26
RbBr	4,9	2,3	1,658	2,42
RbI	5,5	2,6	1,413	2,06
CsCl	7,2	2,6	1,865	3,10
CsBr	6,5	2,8	1,375	2,10
TlCl	31,9	5,1	1,187	2,97
CuCl		3,7		
CuBr		4,5		
MgO	9,8	2,95	7,535	13,73
CaO		3,4		
SrO		3,3		
ZnS	8,3	5,0	5,161	6,65

ной модели важно то, что сила отталкивания — это сила, действующая между оболочками, а не между ядрами (см. фиг. 2.14). Она обозначена  $F_{S_1S_2}$ . Отталкивание между оболочками уменьшает поляризацию отрицательного иона и увеличивает поляризацию положительного иона (для поляризующего поля, направленного вдоль линии, соединяющей положительный и отрицательный ионы). Это показано на фиг. 2.17.

Как мы видели, в модели деформируемых диполей имеются два поляризационных механизма: а) поляризация, вызываемая движением ионов (вместе или порознь) под действием поля (см.  $d_1^\pm$  на фиг. 2.17), и б) поляризация, возникающая из-за изменения перекрытия зарядов (обмен зарядами) (см.  $d_2^\pm$  на фиг. 2.17).

Оболочечная модель содержит различного рода приближения. «Простая» оболочечная модель [50, 51] допускает поляризацию только отрицательного иона. Развитие ее ведет сначала к модели, в которой поляризуются и положительный и отрицательный ионы [50, 51], и далее к сложной модели, в которой появляется новая степень свободы — изотропная «дышащая» мода, описываемая пульсацией оболочек [52]. Внутри каждой такой модели имеется

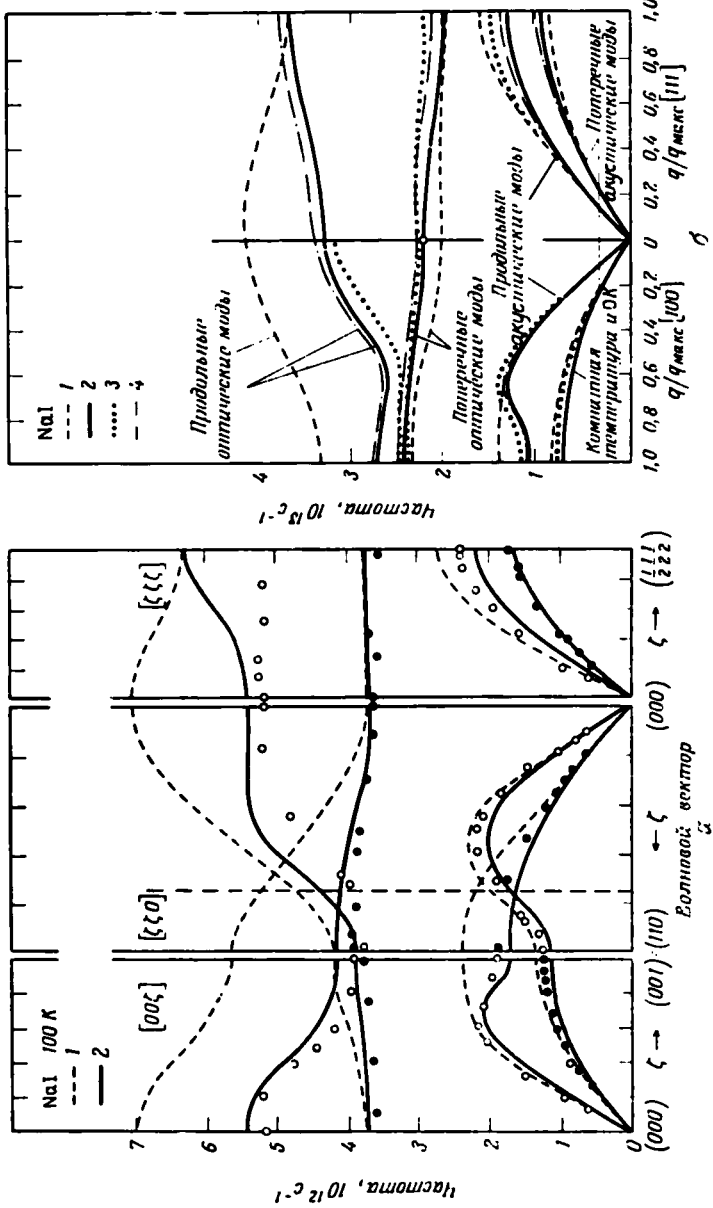


Фиг. 2.17. Схематическое изображение двух поляризационных эффектов, которые возникают при смещении центров оболочки и остова.

$d_1^\pm$  — смещения в отсутствие отталкивания между оболочками;  $d_2^\pm$  — дополнительное смещение, когда такое отталкивание есть.

широкий набор приближений, используемых при подгонке параметров. Адиабатическое приближение можно сохранить, считая, что массы оболочек равны нулю.

Оболочечная модель была введена для ионных кристаллов и подтверждена путем квантовомеханического рассмотрения заполненных оболочек. Кокрен [16] приложил эту теорию к ковалентному полупроводнику — германию со значительно большим, чем можно было ожидать, успехом. В этой работе он подчеркнул важность отталкивания между электронными оболочками для динамики решетки германия. Индекс  $\kappa$ , относящийся к атому в элементарной ячейке, может принимать 4 значения (2 для координат остова и 2 для координат оболочки), в остальном анализ Кокрена сохраняет основные черты теории Борна — фон Кармана. Коули, Вудс, Кокрен и Брокхауз выполнили ряд работ [16, 48—51, 55]; в этих работах содержатся экспериментальные результаты по рас-



Фиг. 2.18. а — дисперсионные кривые, предсказанные оболочечной моделью и моделью жестких ионов. Точки — экспериментальные результаты, полученные из опытов по рассеянию нейтронов [50, 51] (черные кружки — поперечные моды; светлые кружки — продольные моды). Взято из работы [51]. 1 — модель жестких ионов, 2 — простая оболочечная модель. б — дисперсионные кривые, предсказанные моделью деформированных диполей и моделью жестких ионов. 1 — модель жестких ионов; 2 — модель деформированных диполей (расчеты в этих случаях проводились для комнатной температуры); 3 — эксперименты выполнялись при температуре 110 К; 4 — модель деформированных диполей для 0 К. Светлый кружок — наблюдаемая частота поперечных оптических мод. Взято из работы [45].

сеянию нейтронов и проводится обсуждение их на основе оболочечной модели. Простой пример вычислений в рамках оболочечной модели дан в приложении VII. На фиг. 2.18 показаны дисперсионные кривые, полученные с использованием различных моделей.

## § 11. Длинные волны и упругость

В пяти предыдущих параграфах мы обсуждали теории, применимые к определенным типам кристаллов. Теперь мы вернемся к более общему обсуждению и рассмотрим связь между распространяющимися в решетке волнами и упругими свойствами твердого тела.

Если распространяющаяся волна имеет длину, намного большую, чем расстояние между атомами, то по отношению к такой волне кристалл можно рассматривать как упругий континуум. Таким образом, мы полагаем, что когда вектор  $\mathbf{k}$  стремится к нулю, акустическую моду можно описать, зная макроскопические упругие свойства кристалла. Так как детали структуры кристалла во внимание не принимаются, уравнение распространяющейся в кристалле волны можно найти, используя закон Гука и второй закон Ньютона. (Еще раз подчеркнем, что это для  $\lambda \gg a$ .) Вначале установим связь между модулями упругости, фигурирующими в макроскопической теории, и упругими постоянными решетки.

Для обычной (анизотропной) среды закон Гука представляет собой тензорное соотношение вида

$$T = \lambda E, \quad (2.68)$$

где  $\lambda \equiv \{C_{ijkl}\}$ ,  $T$  — тензор напряжений,  $E$  — тензор деформаций.

Рассмотрим вначале тензор напряжений  $T$ . Напряжения в среде могут вызывать растяжения и кручения, и мы будем различать их с помощью индексов  $P$  (для давления) и  $S$  (для сдвига). На фиг. 2.19 показаны эти напряжения в бесконечно малом объеме (таком, что напряжения не меняются от точки к точке).

Если элемент объема (фиг. 2.19) находится в равновесии и не вращается под действием пары сил, то можно написать

$$t_{\alpha\beta}^S = t_{\beta\alpha}^S, \quad (2.69)$$

так что тензор напряжений в его наиболее общей форме определяется шестью независимыми компонентами, а именно

$$T \equiv \begin{pmatrix} t_{xx}^P & t_{xy}^S & t_{xz}^S \\ t_{xy}^S & t_{yy}^P & t_{yz}^S \\ t_{xz}^S & t_{yz}^S & t_{zz}^P \end{pmatrix}. \quad (2.70)$$

Напряжения создают деформации, которые описываются тензором деформаций  $E$ . Так как имеется максимум 6 независимых компонент напряжений, их можно выписать явно, используя соотношение (2.68):

$$t_{xx}^P = C_{11}e_{xx} + C_{12}e_{yy} + C_{13}e_{zz} + C_{14}e_{yz} + C_{15}e_{zx} + C_{16}e_{xy}, \quad (2.71a)$$

$$t_{yy}^P = C_{21}e_{xx} + C_{22}e_{yy} + C_{23}e_{zz} + C_{24}e_{yz} + C_{25}e_{zx} + C_{26}e_{xy}, \quad (2.71б)$$

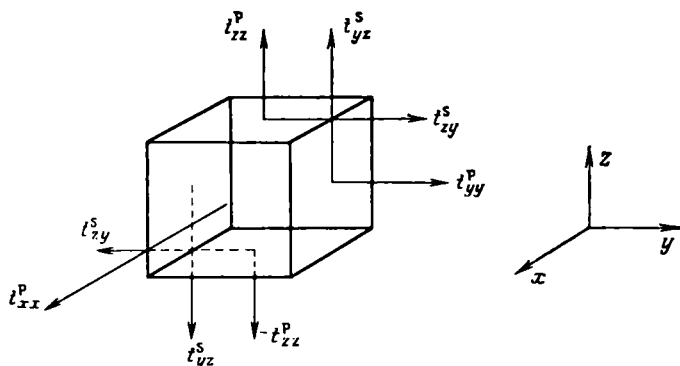
$$t_{zz}^P = C_{31}e_{xx} + C_{32}e_{yy} + C_{33}e_{zz} + C_{34}e_{yz} + C_{35}e_{zx} + C_{36}e_{xy}, \quad (2.71в)$$

$$t_{yz}^S = C_{41}e_{xx} + C_{42}e_{yy} + C_{43}e_{zz} + C_{44}e_{yz} + C_{45}e_{zx} + C_{46}e_{xy}, \quad (2.71г)$$

$$t_{zx}^S = C_{51}e_{xx} + C_{52}e_{yy} + C_{53}e_{zz} + C_{54}e_{yz} + C_{55}e_{zx} + C_{56}e_{xy}, \quad (2.71д)$$

$$t_{xy}^S = C_{61}e_{xx} + C_{62}e_{yy} + C_{63}e_{zz} + C_{64}e_{yz} + C_{65}e_{zx} + C_{66}e_{xy}. \quad (2.71е)$$

В соотношениях (2.71) применены общепринятые сокращенные обозначения для индексов коэффициентов:  $xx \rightarrow 1$ ,  $yy \rightarrow 2$ ,



Фиг. 2.19. Напряжения в бесконечно малом объеме.

$t_{\alpha\beta}^S$  — напряжения сдвига;  $t_{\alpha\alpha}^P$  — напряжения сжатия.

$zz \rightarrow 3$ ,  $yz \rightarrow 4$ ,  $zx \rightarrow 5$  и  $xy \rightarrow 6$ . Коэффициенты  $C_{ij}$  могут быть связаны с модулями упругости и называются упругими постоянными. Требование, чтобы выделенный объем тела находился в равновесии, сокращает число соотношений с 81 до 36. Их число еще можно уменьшить даже в общем случае. Рассмотрим энергию упруго деформированного кристалла  $W$ :

$$-dW = t_{xx} de_{xx} + t_{yy} de_{yy} + t_{zz} de_{zz} + t_{yz} de_{yz} + t_{zx} de_{zx} + t_{xy} de_{xy}. \quad (2.72a)$$



Формально можно также написать

$$dW = \frac{\partial W}{\partial e_{xx}} de_{xx} + \frac{\partial W}{\partial e_{yy}} de_{yy} + \frac{\partial W}{\partial e_{zz}} de_{zz} + \\ + \frac{\partial W}{\partial e_{yz}} de_{yz} + \frac{\partial W}{\partial e_{zx}} de_{zx} + \frac{\partial W}{\partial e_{xy}} de_{xy}. \quad (2.726)$$

Теперь, сравнивая коэффициенты, получаем

$$t_{\alpha\beta} = - \frac{\partial W}{\partial e_{\alpha\beta}}. \quad (2.73)$$

Из соотношений (2.71) имеем

$$C_{\alpha\beta, \gamma\delta} = \frac{\partial t_{\alpha\beta}}{\partial e_{\gamma\delta}}$$

или

$$C_{ij} = \frac{\partial t_i}{\partial e_j}; \quad (2.74)$$

здесь используются, как и прежде, те же сокращенные обозначения  $i, j$  (от 1 до 6). Из уравнений (2.73) и (2.74) имеем

$$C_{ij} = - \frac{\partial}{\partial e_j} \frac{\partial W}{\partial e_i}.$$

Аналогично находим

$$C_{ji} = - \frac{\partial}{\partial e_i} \frac{\partial W}{\partial e_j}.$$

Таким образом мы получаем общий результат

$$C_{ij} = C_{ji}; \quad (2.75)$$

из этого результата следует, что матрица упругих постоянных симметрична и число независимых элементов (упругих постоянных) сокращается до 21.

Число независимых упругих постоянных можно еще уменьшить, принимая во внимание симметрию кристалла и вид межатомных взаимодействий. Соотношения между упругими постоянными  $C_{ij}$  и модулями упругости, фигурирующими в макроскопической теории, удобнее вывести для какой-либо частной группы симметрии, так как иметь дело в общем случае с 21 упругой постоянной утомительно. В качестве примера такой процедуры рассмотрим простейший случай — кубический кристалл.

Для кубического кристалла запишем

$$C_{ij} = 0, \quad \text{для } i \neq j \text{ и } i > 2 \quad \text{или } j > 2, \\ C_{11} = C_{22} = C_{33}, \\ C_{44} = C_{55} = C_{66}, \\ C_{12} = C_{23} = C_{31}.$$

Следовательно, матрицу упругих постоянных можно представить в виде

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix}. \quad (2.76)$$

Здесь мы имеем только три независимые постоянные:  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  и  $C_{44}$ .

Модули Юнга определяются как продольные напряжения, создаваемые единичной деформацией при условии, что тело может свободно перемещаться в поперечных направлениях, т. е.  $E = t_{xx}^P/e_{xx}$ , когда  $e_{yy}$  и  $e_{zz}$  изменяются произвольно и  $t_{yy}^P = t_{zz}^P = 0$ .

Используя соотношения (2.71а) — (2.71в), получаем

$$\begin{aligned} t_{xx}^P &= C_{11}e_{xx} + C_{12}(e_{yy} + e_{zz}), \\ 0 &= C_{12}e_{yy} + C_{12}(e_{xx} + e_{zz}), \\ 0 &= C_{11}e_{zz} + C_{12}(e_{xx} + e_{yy}). \end{aligned}$$

Исключая отсюда  $e_{yy}$  и  $e_{zz}$ , находим

$$E = \frac{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}{C_{11} + C_{12}}. \quad (2.77)$$

Соотношения для других модулей упругости можно вывести точно так же и затем использовать их для сравнения экспериментальных результатов со значениями упругих постоянных, которые вычислены из динамики решетки.

Скорости упругих волн в кристаллах можно выразить через упругие постоянные  $C_{ij}$ , например легко видеть, что

$$v_{\text{long}} [100] = \left( \frac{C_{11}}{\rho} \right)^{1/2}, \quad (2.78a)$$

$$v_{\text{trans}} [100] = \left( \frac{C_{44}}{\rho} \right)^{1/2}, \quad (2.78б)$$

$$v_{\text{trans}} [110] = \left( \frac{C_{11} - C_{12}}{2\rho} \right)^{1/2}. \quad (2.78в)$$

Соотношения (2.78б) и (2.78в) приводят к полезному условию изотропии. В изотропном теле поперечные скорости распространения упругих волн одинаковы во всех направлениях, так что из соотношений (2.78) имеем

$$C_{11} - C_{12} = 2C_{44}. \quad (2.79)$$

Таким образом, модуль Юнга для изотропной среды

$$E_{\text{iso}} = \frac{C_{44} (3C_{12} + 2C_{44})}{C_{12} + C_{44}}. \quad (2.80a)$$

[Соответствующее выражение из классической теории упругости имеет вид  $E_{\text{iso}} = \mu (3\lambda + 2\mu)/(\lambda + \mu)$ , где  $\lambda$  и  $\mu$  — постоянные Ламе.]

Кроме того, в случае изотропной среды мы имеем: для модуля всестороннего сжатия

$$B_{\text{iso}} = C_{12} + \frac{2}{3} C_{44}, \quad (2.80б)$$

для коэффициента Пуассона

$$\nu_{\text{iso}} = \frac{C_{12}}{2C_{12} + C_{44}}. \quad (2.80в)$$

для модуля жесткости (или модуля сдвига)

$$S = C_{44}. \quad (2.80г)$$

Если силы, действующие между атомами (или молекулами), центральны, никаких внутренних деформаций упругие напряжения не создают и упругие постоянные подчиняются соотношениям

$$\begin{aligned} C_{12} = C_{66}, \quad C_{23} = C_{14}, \quad C_{31} = C_{55}, \\ C_{14} = C_{56}, \quad C_{25} = C_{64}, \quad C_{36} = C_{45}. \end{aligned} \quad (2.81a)$$

Это соотношения Коши; для кубического кристалла они принимают вид

$$C_{12} = C_{44}. \quad (2.81б)$$

Позже мы обсудим, в какой степени реальные кристаллы подчиняются соотношениям Коши.

Теория упругости, изложенная в данном параграфе (главным образом по Коши), не является совершенно общей, правда, мы и не ставили себе цель — получить общую теорию. Предположения о симметрии для тензорных величин являются, безусловно, неверными, если кристалл анизотропен и силы взаимодействия имеют нецентральную составляющую. Имеются экспериментальные измерения (например, измерения поперечной скорости звука, которые для некоторых кубических кристаллов дают  $C_{44} \neq C_{55}$ ), указывающие на неправомерность уменьшения числа независимых упругих постоянных до 21 и подтверждающие теорию Лавалея [61—63], согласно которой имеется 45 независимых упругих постоянных. Однако для наших целей достаточно теории Коши. Для некоторых кристаллов (например, ионных кристаллов) теория должна включать пьезоэлектрические эффекты, и в этом случае связь между напряжением и деформацией не будет больше носить чисто упругий характер.

## Упругие постоянные твердых инертных газов Ne, Ar, Kr и Xe

В первом столбце указана модель динамики решетки, которая использовалась при расчетах: т. б. с. — только ближайшие соседи, в. о. а. — все окружающие атомы (при суммировании брались столько соседей, сколько необходимо для достижения сходимости). Если потенциал задан шестью параметрами от трех параметров Ван-дер-Ваальса С. Параметры всех потенциалов приведены в таблицах и приложениях I. Все результаты даны для  $T = 0$  (если не указано другое температурное поле).  $A = 20,42$  (C11 — C12) — величина, определяющая отклонение от изотропии. В дополнение к этим данным Гейзенгер и др. [69] измерили  $\nu_L$  [110] и получили  $14,46 \pm 7$  м/с при  $T = 4,2$  К и  $1291 \pm 6$  м/с при  $T = 76,8$  К. Ранее в данном параграфе мы видели, что  $\nu_L$  [110] =  $[(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})/2\rho]^{1/2}$ , откуда получается, например,  $1584$  м/с (т. б. с. 12-6).

Важно отметить, что значения результатов зависят от правильной интерпретации экспериментальных данных. Адиабатические упругие постоянные были получены Коулиш [70] из разных измерений (например, из измерения неупругого рассеяния нейтронов малой энергии).

Модель	Монокристалл				Поликристалл											
	$\nu_L$ [100]	$\nu_T$ [100]	$\nu_L$ [110]	$\nu_{C_{44}}$ H/M	$\nu_{C_{12}}$ H/M	$\nu_{C_{11}}$ H/M	$\nu_{C_{12}}$ H/M	$\nu_{C_{44}}$ H/M	$\nu_{\text{теор}}$ H/M	$\nu_{\text{Хилл}}$ H/M	$\nu_{\text{Лоренц}}$ H/M	$\nu_{\text{Хилл}}$ H/M	$\nu_{\text{Лоренц}}$ H/M	$\nu_{\text{Хилл}}$ H/M	$\nu_{\text{Лоренц}}$ H/M	
<b>Неон</b>																
12-6 (в. о. а.)	7,47	6,36	4,05	0,84	0,34	0,61	2,47	1,02	0,453*	0,435*	8,29*	5,17*	0,462*	0,457*	8,24*	5,30*
12-6 (т. б. с.)									0,505				0,505			
12-9-6 (в. о. а., $C = -0,47 \times 10^{-78}$ )									0,42				0,42			
<b>Аргон</b>																
12-6 (в. о. а.)	13,70	10,62	6,56	3,32	1,80	1,99	2,22	2,62	1,36	1,31*	15,12*	8,58*	1,42	1,40*	15,29*	8,88*
12-6 (т. б. с.)	14,20	10,19	7,40	3,57	1,63	1,84	1,89									
12-9-6 (в. о. а., $C = -5,57 \times 10^{-78}$ )	15,21	11,63	7,41	4,10	2,15	2,40	2,46									
<b>Криптон</b>																
12-6 (в. о. а.)	11,77	9,00	5,54	4,28	2,38	2,50	2,64	3,21	1,70	1,63	12,96*	7,27*	1,78	1,75*	13,12*	7,52*
12-6 (т. б. с.)	12,18	8,68	6,22	4,58	2,19	2,32	1,94									
12-9-6 (в. о. а., $C = -10,72 \times 10^{-78}$ )	13,19	9,96	6,32	5,37	2,91	3,06	2,48									
<b>Ксенон</b>																
12-6 (в. о. а.)	11,44	8,71	5,35	4,96	2,79	2,88	2,65	3,64	1,95	1,90	12,60	7,03	2,04	2,03	12,75	7,27
12-6 (т. б. с.)	11,84	8,41	5,99	5,31	2,59	2,68	1,97									
12-9-6 (в. о. а., $C = -27,62 \times 10^{-78}$ )	12,69	9,54	6,03	6,10	3,35	3,45	2,51									

## Примечание

Удельные значения звездочкой (\*), взятые из работы Хортон и Лича [15]. При расчетах всех данных для поликристалла неона (кроме 0,42) использовались неточные значения постоянной решетки ( $a = 4,350$  Å вместо  $a = 4,462$  Å [78]). Значения  $\nu_{\text{теор}}$  были получены в работах [71, 72, 76].

Соотношения (2.78) и аналогичные им для других направлений определяют скорости волн в решетке, волновые векторы которых стремятся к нулю. Измеряя эти скорости, можно найти величины упругих постоянных. Борн и Хуан во всех подробностях обсудили упругие, диэлектрические и пьезоэлектрические эффекты в кристаллах, и мы будем ссылаться на некоторые из их результатов и выводов. Наши методы динамики решетки позволяют вычислить значение величин  $C_{ij}$ . Для кубического кристалла теория упругости дает следующее соотношение (иногда называемое уравнением Грина — Кристоффеля, см., например, у Лава [64]):

$$\begin{vmatrix} C_{11}k_1^2 + C_{44}(k_2^2 + k_3^2) - \rho v^2 k^2 & (C_{12} + C_{44})k_1k_2 & (C_{12} + C_{44})k_1k_3 \\ (C_{12} + C_{44})k_1k_2 & C_{11}k_2^2 + C_{44}(k_3^2 + k_1^2) - \rho v^2 k^2 & (C_{12} + C_{44})k_2k_3 \\ (C_{12} + C_{44})k_1k_3 & (C_{12} + C_{44})k_2k_3 & C_{11}k_3^2 + C_{44}(k_1^2 + k_2^2) - \rho v^2 k^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (2.82)$$

Динамическую матрицу для малых величин  $k$  (длинные волны) можно представить в аналогичном виде и, сравнив коэффициенты, найти выражения для упругих постоянных, пользуясь законом межатомных взаимодействий. В табл. 2.3—2.6 приведены некоторые выборочные экспериментальные и теоретические значения величин, которые обсуждались в этом параграфе.

Мы рассматривали только совершенные кристаллы; поскольку, однако, многие твердые тела нельзя получить в виде монокристаллов, экспериментальные работы часто приходится проводить с поликристаллами. Поэтому, чтобы сравнить теорию и эксперимент, следует усреднить теоретические результаты. Хилл [65] выполнил такое усреднение модуля сдвига для поликристалла

Таблица 2.4

Модули всестороннего сжатия, поперечные и продольные скорости распространения упругих волн

Кристалл	$B$ , $10^9$ Н/м <sup>2</sup>	$v_t$ (поликристалл), $10^2$ м/с	$v_l$ (поликристалл), $10^2$ м/с
Неон	$1,12 \pm 0,03$	$11,31 \pm 0,14$	$6,33 \pm 0,09$
Аргон	$2,67 \pm 0,04$	16,40	$9,44$ $9,7 \pm 0,3$
Криптон	$3,44 \pm 0,04$		
Ксенон	$3,6 \pm 0,1$		

**Примечание**

Значения  $B$  получены в работе [73], значения  $v_t$  и  $v_l$  для неона — в работе [74], значения  $v_t$  для аргона — в работе [75], значения  $v_l$  для аргона — в работах [75] и [77] соответственно.

Таблица 2.5

## Упругие постоянные некоторых ионных кристаллов

Ионный кристалл	$C_{11},$ $10^9 \text{ Н/м}^2$	$C_{12},$ $10^9 \text{ Н/м}^2$	$C_{44},$ $10^9 \text{ Н/м}^2$
NaCl	49,4	13,7	12,8
NaBr	33,0	13,1	13,3
KCl	37,0	8,1	7,9
KBr	33,0	5,8	5,2
KI	26,7	4,3	4,2
AgCl *	60,5	36,4	6,24
CaF <sub>2</sub> *	164	44,8	33,8

*Примечание*

Звездочкой отмечены ионные кристаллы, упругие постоянные которых не согласуются с соотношением Кши (2.816).

Таблица 2.6

## Упругие постоянные некоторых металлов

Хороший обзор и таблицы упругих постоянных есть в работе Хантингтона [79].

Металл (кубический)	$C_{11},$ $10^9 \text{ Н/м}^2$	$C_{12},$ $10^9 \text{ Н/м}^2$	$C_{44},$ $10^9 \text{ Н/м}^2$
Al	108	62	28
Cu	170	123	75
Pb	48	41	14
K	4,6	3,7	2,6
Fe	237	1,41	1,16
Ag	120	89,7	43,6
Au	194	166	40
W	513	206	153

(модуль был выражен через основные упругие постоянные для кубического кристалла):

$$S_{\text{Хилл}} = \frac{(C_{11} - C_{12}) + 3C_{44}}{10} + \frac{5}{2} \left[ \frac{|4|}{C_{11} - C_{12}} + \frac{3}{C_{44}} \right]^{-1}. \quad (2.83)$$

Упругие свойства во всем объеме поликристалла изотропны и их можно описать с помощью модуля всестороннего сжатия  $V$  и модуля сдвига  $S$ . Вполне разумно предположить, что модуль  $V$  для поликристалла можно определить по той же формуле, что и для изотропного монокристалла, а именно по формуле (2.80б).

С модулем  $S$  дело обстоит сложнее. Хортон и Лич [15] сочли необходимым применить свои расчеты упругих свойств твердых инертных газов к поликристаллическим образцам, так как в тот момент не было монокристалла, подходящего для экспериментов. Они нашли значение модуля сдвига  $S$  (поликристалл), предположив, что поликристалл представляет собой дебаевское твердое тело, и получили дебаевскую температуру  $[\theta_D \equiv (\hbar/k_B) \omega_D]$ , где  $\omega_D$  определяется формулой (2.3)]. Поперечная и продольные скорости связаны с модулями  $B$  и  $S$ . Хортон и Лич подставили в выражения, представляющие эту связь, значение  $\theta_D$ , вычисленное по методу де Лоне [66—68], и таким образом получили значения величин  $\nu_l$ ,  $\nu_t$  и  $S$ , которые можно сравнить с результатами измерений на поликристаллах. Хотя справедливость приравнивания двух выражений для дебаевской температуры в методе Хортона и Лича можно подвергнуть сомнению, он позволяет просто и удобно сравнить теорию и эксперимент. Экспериментальные ошибки в результатах, имевшихся в то время в распоряжении этих авторов, определенно превышали неточность приравнивания двух выражений. Некоторые из их результатов включены в табл. 2.3.

Примеры, приведенные в табл. 2.3—2.6, можно сгруппировать. Перечисленные в табл. 2.5 упругие постоянные ионных кристаллов (за исключением тех кристаллов, которые помечены звездочкой) находятся в довольно хорошем согласии с соотношениями Коши (2.816). Хлорид серебра имеет решетку хлорида натрия, однако ион серебра, очевидно, нецентросимметричен, а фторид кальция не имеет центра симметрии (все остальные структуры, входящие в табл. 2.5, имеют центр симметрии). Структуры  $\text{AgCl}$  и  $\text{CaF}_2$  включены в табл. 2.5, чтобы показать влияние симметрии на упругие свойства. Металлы, перечисленные в табл. 2.6, обладают значительно большей упругостью, и их упругие постоянные совершенно не удовлетворяют соотношениям Коши. Это указывает на то, что предполагать сферическую симметрию связей между атомами в металле было бы ошибочно. Упругие постоянные  $\text{AgCl}$  более близки по величине к упругим постоянным группы металлов, чем к упругим постоянным ионных кристаллов; данное обстоятельство используется в моделях напряжения — деформация, смысл которых должен быть прозрачным и которые должны объяснять поведение металлов.

Табл. 2.3 другого характера. В ней приведены для сравнения результаты вычислений, полученные при использовании различных моделей. Некоторые экспериментальные величины даны в табл. 2.4. Мы не стремились сделать ее полной. Более полные данные можно найти в цитированной литературе. Величина  $A [\equiv 2C_{44}/(C_{11} - C_{12})]$  в табл. 2.3 дает грубое представление о степени изотропии; для изотропного тела  $A = 1$ . Оказывается, что учет большего числа атомов в модели приводит к более сильной

анизотропии. С физической точки зрения это неудовлетворительный результат. Возможно, что он проистекает из того же несоответствия выбранной формы потенциала действительной, которое имело место в методе Хортон и Лича. Эти авторы пришли к выводу, что результаты, лучше согласующиеся с экспериментом, дает модель только ближайших соседей. Мы видим также, что более тяжелые атомы более анизотропны, однако их упругие постоянные лучше подчиняются соотношениям Коши. Упругие постоянные снова обсуждаются в § 7 гл. 4, где цитируются ранние и более поздние работы.

## § 12. Распределение по частотам

В модели Дебая сумма по разрешенным модам выражается через функцию распределения по частотам (или плотность состояний) и дисперсионное соотношение не используется. Дисперсионные кривые содержат значительно более подробную информацию, чем средние значения, которые появляются в результате суммирования. Термодинамические величины представляют собой средние по элементарным возбуждениям решетки. Следовательно, термодинамические величины можно выразить непосредственно через средние по частотному спектру. Эти средние являются «моментами» частотного спектра. Усреднение по частоте дает «первый момент»  $\mu_1$ , усреднение по квадратам частот — «второй момент»  $\mu_2$ , усреднение по кубам частот — «третий момент»  $\mu_3$  и т. д. вплоть до

$$\mu_n \equiv \frac{1}{3N} \int_0^{\omega_{\max}} \omega^n Z(\omega) d\omega. \quad (2.84)$$

Первая попытка использовать такие средние была сделана Тиррингом [80, 81]. Он представил теплоемкость в области высоких температур в виде ряда четных моментов:

$$\frac{C_V}{3Nk_B} = 1 - \frac{B_2}{2!} \left(\frac{\hbar}{k_B T}\right)^2 \mu_2 + \frac{3B_4}{4!} \left(\frac{\hbar}{k_B T}\right)^4 \mu_4 - \frac{5B_6}{6!} \left(\frac{\hbar}{k_B T}\right)^6 \mu_6, \quad (2.85)$$

где общий член (только для четных  $n$ ) равен

$$(-1)^{n/2} \frac{n-1}{n!} B_n,$$

здесь  $B_n$  — число Бернулли. Некоторые из чисел Бернулли даны в табл. 2.7. Монролл использовал этот метод в ряде работ [82—84], он нашел выражения для четных моментов (вплоть до четырнадцатого). Баррон [85] и Хортон и Шифф [86] применили этот метод для получения других термодинамических величин. Салтер [87, 88] в своей диссертации и в совместной работе с Домбом [89] рассмотрел проблему вычисления моментов в том случае,



Таблица 2.7

Числа Бернулли до  $B_{14}$ 

При чтении литературы следует быть осторожным. Некоторые авторы используют несколько другие числа Бернулли, чем приведенные здесь.

$n$	0	2	4	6	8	10	12	14
$B_n$	1	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{30}$	$\frac{1}{42}$	$\frac{1}{30}$	$\frac{5}{66}$	$\frac{691}{2730}$	$\frac{7}{6}$

когда первый момент неизвестен. В частности, Салтер и Домб показали, каким образом первый момент, связанный с энергией нулевых колебаний решетки, можно выразить через известные четные моменты. Для гранецентрированного кубического кристалла (с учетом только ближайших соседей) они нашли, что

$$\text{Энергия нулевых колебаний} = 1,0225\hbar \left( \frac{8\alpha}{m} \right)^{1/2}, \quad (2.86)$$

где  $\alpha$  — силовая постоянная, характеризующая взаимодействия между ближайшими соседями, а  $m$  — масса атома, т. е.  $(8\alpha/m)^{1/2}$  — максимальная частота решетки. Позже, в работе [90], было найдено более точное значение 1,02266215 с ошибкой  $\pm 5$  в последней цифре; кроме того, в работе [90] вычислены четные моменты вплоть до 34 с той же точностью.

Этот метод, основанный на высокотемпературном разложении, Домб и Айзенберг [91] распространили на область низких температур. Они аналитически продолжили ряд (2.85), используя аппроксиманты Паде [92—94].

В настоящее время в определении плотности состояний или функции распределения по частотам не существует особых проблем, кроме проблемы определения суммы нормальных мод. Современные большие и быстродействующие вычислительные машины решают задачу с  $10^6$  модами за время порядка  $10^3$  с. Следовательно, точные плотности состояний можно получить совершенно безболезненно. Однако в 1940 г., когда возродился значительный интерес к этой проблеме, все было по-другому. Методы моделирования были утомительны, и, чтобы избежать решения громоздких численных задач, были предложены аналитические методы. Хотя ни один аналитический метод не привел к удовлетворительному виду функции распределения по частотам, два метода нашли полезное применение при решении других задач. Один из них мы уже обсудили — это метод моментов, другой — метод Хаустона [95]. Хаустон пытался найти функцию распределения по частотам путем вычисления нормальных мод в тех точках, где это легко сделать (вдоль направлений симметрии), и последующей интер-

полядии между этими точками с использованием симметрии решетки. Этот метод получил развитие [96] и представляет собой очень полезную технику вычисления термодинамических величин.

Метод Хаустона основан на использовании симметрии зоны Бриллюэна. Сумма по векторам обратной решетки для любой функции заменяется интегралом (это очень хорошее приближение, так как в каждой зоне Бриллюэна имеется  $N$  значений  $\mathbf{k}$ , где  $N$  — число элементарных ячеек), а затем этот интеграл вычисляется вдоль определенных направлений, проходящих в неприводимой части зоны. Значения функции между этими линиями находят затем интерполяцией, разлагая функцию по полиномам, имеющим ту же симметрию, что и функция. Например, все кубические кристаллы (простые, объемноцентрированные и гранецентрированные) инвариантны относительно преобразований полной кубической группы симметрии (неприводимая часть зоны Бриллюэна составляет  $\frac{1}{48}$  часть от всей зоны); в этом случае используются полиномы наименьшего порядка с кубической симметрией; для тетрагональных структур [97] следует использовать полиномы с тетрагональной симметрией и т. д. В приложении VII приведены таблицы функций, которые можно использовать в расчетах для различных кристаллических структур.

Предположим, нас интересует кубический кристалл; мы выбираем 3 направления симметрии — в § 10 настоящей главы было указано, что дисперсионные кривые легко вычислить вдоль шести частных направлений (включая 3 направления симметрии), вдоль этих направлений динамическая матрица факторизуется. Мы должны выбрать 3 полинома низшего порядка, которые обладают полной кубической симметрией. Это означает, что полиномы сохраняют свою величину при изменении знака любой декартовой компоненты или при любой перестановке этих компонент. Кроме того, все полиномы должны быть взаимно ортогональны, в противном случае они не независимы и разложение переопределено.

Фон дер Лаге и Бете [98] классифицировали «кубические» гармоники; Хаустон использовал их классификацию в своей работе [95]. Эти гармоники и другие полиномы для различных кристаллов можно найти в статье [99] (см. приложение VII). Если  $f(\mathbf{k})$  — функция, которую необходимо проинтегрировать по зоне Бриллюэна, то разложим ее в ряд

$$f(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^n C_i \chi_i(\mathbf{k}), \quad (2.87)$$

где  $n$  — число направлений (в данном случае их 3). Таким образом, нужный нам интеграл имеет вид

$$F = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} f(\mathbf{k}) \sin \theta \, d\theta \, d\phi = 4\pi C_1, \quad (2.88)$$

так как полином наимизшего порядка есть  $\chi_1 = 1$ , а все другие полиномы  $\chi_i$  должны быть ортогональны  $\chi_1$ . Следовательно, зная зависимость  $f(\mathbf{k})$  вдоль данного направления  $\mathbf{k}$ , можно найти интеграл  $F$ , который равен коэффициенту при  $\chi_1$  в разложении (2.87). Обобщая этот результат, можно написать

$$F = \sum_{[\mathbf{k}]} C(\mathbf{k}) f(\mathbf{k}); \quad (2.89)$$

таким образом мы получаем систему из  $n$  уравнений:

$$\sum_{[\mathbf{k}]} C(\mathbf{k}) = 1, \quad (2.90a)$$

$$\sum_{[\mathbf{k}]} C(\mathbf{k}) \chi_i(\mathbf{k}) = 0, \quad i = 2, 3, \dots, n. \quad (2.90b)$$

Используя явный вид полиномов  $\chi_i(\mathbf{k})$ , мы можем также решить уравнение (2.90) и найти  $n$  значений  $C(\mathbf{k})$ .

Взяв 3 направления и полиномы

$$\chi_1 = 1, \quad (2.91a)$$

$$\chi_2 = x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}, \quad (2.91b)$$

$$\chi_3 = x^2 y^2 z^2 + \frac{\chi_2}{22} - \frac{1}{105}, \quad (2.91b)$$

Хаустон нашел для этого случая

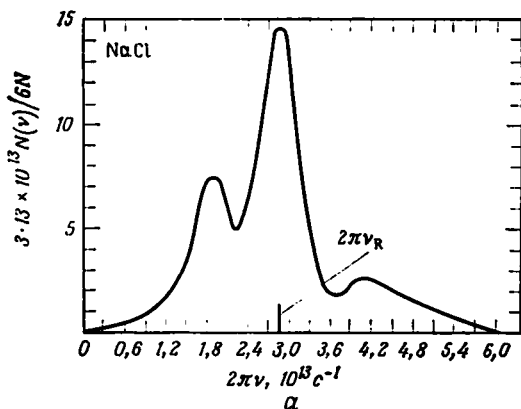
$$C[100] = \frac{4\pi}{35} \cdot 10, \quad C[110] = \frac{4\pi}{35} \cdot 16, \quad C[111] = \frac{4\pi}{35} \cdot 9. \quad (2.92)$$

Таким образом, функцию  $f(\mathbf{k})$  можно вычислить, интегрируя вдоль каждого из этих трех направлений (например, по правилу Симпсона), а интегрирование по углам выполняется при помощи соотношения (2.89) с постоянными (2.92). Беттс и др. [96] вычислили функцию  $f(\mathbf{k})$  для шести направлений, а также обсудили относительные достоинства восьми выражений для нее с другими выбранными направлениями. Наиболее удовлетворительно выражение, зависящее от шести направлений, вдоль которых динамическая матрица факторизуется. Оно имеет следующий вид:

$$I = \frac{4\pi}{1081080} \{ 117603I[100] + 76544I[110] + 17496I[111] + \\ + 381250I[210] + 311040I[211] + 177147I[221] \}. \quad (2.93)$$

В 40-х годах применялся другой замечательный по своей оригинальности метод. Лейтон [100] изготовил модели кривых постоянной частоты из гипса. Взвешивая различные части модели, он смог найти наиболее удовлетворительную (по тем временам) функцию распределения по частотам и теперь видно, сколь скрупулезно он должен был выполнять эти измерения.

Одна из проблем, породившая массу трудностей, состояла в существовании сингулярностей [101]. Ван Хов [102] показал, что сингулярности появляются в точках с нулевым градиентом на дисперсионной кривой  $[\partial\omega(\mathbf{k}, j)/\partial\mathbf{k} = 0]$  и приводят к разрыву непрерывности у функции  $\partial g(\omega)/\partial\omega$ . Используя топологические методы, он доказал теорему, согласно которой должен существовать



Фиг. 2.20. Примеры функций распределения по частотам.

$\alpha$  — модель жестких ионов Келлермана [37],  $\nu_R$  — частота остаточных лучей (взято из работы [105]);  $\beta$  — оболочечная модель [49];  $\epsilon$  и  $\zeta$  — модель деформируемых диполей [45];  $\delta$  — измерения по рассеянию нейтронов (взято из работы [49]). 1 — образец А; 2 — образец В.

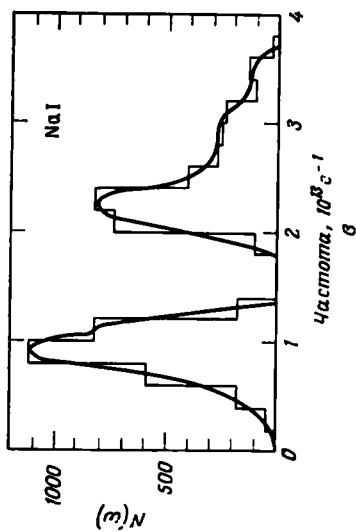
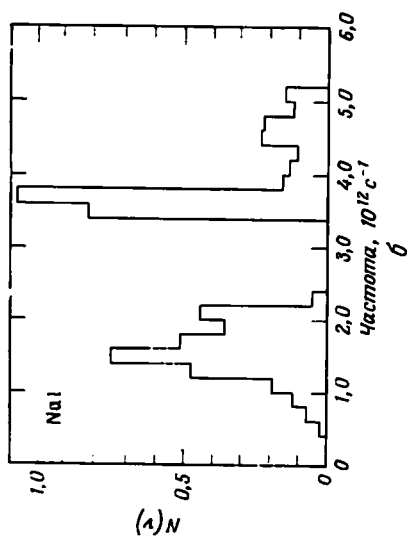
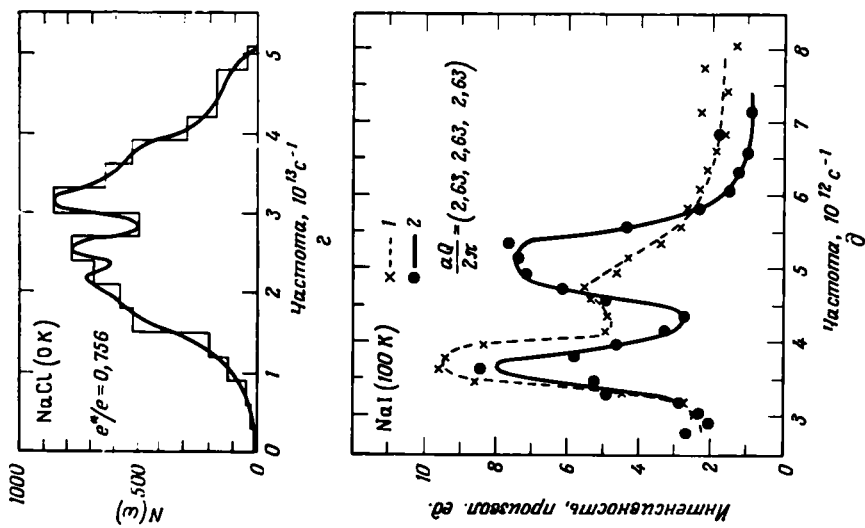
по крайней мере один такой разрыв непрерывности (критическая точка) и градиент  $\partial g(\omega)/\partial\omega$  в зависимости от  $\omega$  при  $\omega_{\max}$  должен стремиться к  $-\infty$ .

Анализ Ван Хова и последующие вычисления позволили с достаточной точностью исследовать частотный спектр даже вблизи этих сингулярностей.

На фиг. 2.20 показаны примеры функций распределения по частотам.

### § 13. Сводка основных результатов

Мы начали эту главу с изложения приближений *Эйнштейна* и *Дебая*, которые они использовали при рассмотрении теории *теплоемкости* твердого тела. Эти приближения оказались очень успешными и были немедленно признаны; кроме того, при некоторых обстоятельствах они полезны и по сей день. Более фундаментальный подход *Борна* и *фон Кармана* непосредственно основан на уравнениях движения атомов в твердом теле. Однако сложность *межатомных взаимодействий* привела к тому, что прошло



Фиг. 2.20 (продолжение)

почти 25 лет, прежде чем этот подход был серьезно принят во внимание в качестве метода для расчета термодинамических свойств твердого тела.

Теория твердого тела значительно упрощается, если использовать *пространственную периодичность* в расположении его атомов, характерную для *кристаллических* твердых тел. Аморфные твердые тела [103, 104] также представляют большой интерес, но мы их рассматривать не будем. Свойства любого *возбуждения* в решетке (включая электроны и прочие частицы) определяются периодичностью и описываются *блховскими волновыми функциями*. Чтобы не усложнять проблему учетом *поверхностных эффектов*, мы рассматриваем кристалл как часть *бесконечного кристалла*. Однако это в свою очередь ведет к новым проблемам, например *экстенсивные термодинамические функции* становятся бесконечными. Последняя проблема разрешается с помощью математического приема: вводятся *циклические граничные условия*, которые исключают влияние поверхностей твердого тела.

Для любого возбуждения, которое может существовать в решетке, последняя представляет собой *дисперсионную среду*; *групповая скорость* возбуждений зависит от *волнового вектора* (или импульса). Это приводит к сложному соотношению между *энергией* и волновым вектором (или импульсом) возбуждения. *Нормальные моды* принадлежат различным *ветвям* частотного спектра, которые соответствуют разным *степеням свободы* решетки. Если в *элементарной ячейке* имеется только *один атом*, то частотный спектр содержит 3 ветви, одну *продольного* типа и две *поперечного*. Моды, принадлежащие этим ветвям, строго поперечны или продольны только вдоль направлений *симметрии*. Эти три моды называются *акустическими*. Когда в элементарной ячейке находится более одного атома, число степеней свободы возрастает и появляются *оптические моды*. Энергия акустических мод стремится к нулю для бесконечно больших длин волн (волновой вектор равен нулю); энергия оптических мод велика для бесконечно больших длин волн. *Дисперсионные кривые* вычисляются с помощью методов *динамики решетки*, например с помощью метода Борна — фон Кармана, согласно которому взаимодействие между атомами выражается через *потенциальную функцию*, зависящую только от *координат ядер*. Таким образом, необходимо знать силы, действующие между атомами, — проблема, которая не имеет легкого решения. Обычно задается *эмпирический закон* взаимодействия, а затем его параметры подгоняются под экспериментальные данные (несмотря на то что используемый вид взаимодействия часто достаточно хорошо обоснован теоретически). Мы обсудили необходимость *разделения* кристаллов на определенные группы, так как ни одна теория не способна объяснить свойства всех твердых тел.

Вычислить дисперсионные кривые в общем виде нельзя, поэтому мы вынуждены обратиться к частным случаям, соответствующим каждому классу кристаллических твердых тел.

Для очень длинных акустических волн твердое тело можно рассматривать как упругую непрерывную среду (континуум). Упругие постоянные, выраженные через силовые постоянные, просуммированные по решетке, можно связать с упругими постоянными макроскопической теории. В этом заключается один из методов подгонки параметров межатомной потенциальной функции. Зная значения упругих постоянных, можно также вычислить *характеристическую дебаевскую температуру* (см. гл. 4). Упругие постоянные содержат определенную информацию о *симметрии* межатомных сил (*соотношение Коши*) и степени *анизотропии* (при *изотропии* скоростей волн в различных направлениях равны).

Мы увидели, что, пользуясь техникой усреднения, можно избежать огромной вычислительной работы, которая имеет место при расчете всех мод в кристалле. Это обсуждение можно рассматривать как вступление к более подробному изложению термодинамики в гл. 4. Техника усреднения не слишком подходящая процедура для вывода самой функции *распределения по частотам*, однако ее можно применять довольно успешно к величинам, которые по своей природе являются средними, — к *термодинамическим величинам*. Вычисление функции *дисперсионных соотношений* и распределения по частотам (или *плотности состояний*) — первая задача динамики решетки; отсюда — кратчайший путь к равновесным свойствам твердого тела.

#### ЛИТЕРАТУРА <sup>1)</sup>

1. Einstein A., Ann. Phys., 22, 180, 800 (1906).
2. Einstein A., Ann. Phys., 35, 679 (1911).
3. Debye P., Ann. Phys., 39, 789 (1912).
4. Dekker A. J., Solid State Physics, Macmillan, London, 1960.
5. Born M., von Karman Th., Zs. Phys., 13, 297 (1912).
6. Born M., von Karman Th., Zs. Phys., 14, 15 (1913).
7. Blackman M., Zs. Phys., 86, 421 (1933).
8. Blackman M., Proc. Roy. Soc. (London), A148, 365 (1935).
9. Blackman M., Proc. Roy. Soc. (London), A159, 416 (1937).
10. Blackman M., Proc. Camb. Phil. Soc., 33, 94 (1937).
11. Blackman M., Rep. Prog. Phys., 8, 11 (1941).
12. Blackman M., в книге: «Handbuch der Physik», ed. S. Flugge, Vol. 7, Part. 1, Springer Verlag, Berlin, 1955.
13. Bloch F., Zs. Phys., 52, 555 (1928).
14. Whittaker E. T., Watson G. N., Modern Analysis, Cambridge University Press, New York, 1943, p. 412. (Имеется перевод: Уиттеккер Э. Т., Уатсон Дж. Н., Курс современного анализа, Физматгиз, М., 1963.)
15. Horton G. K., Leech J. W., Proc. Phys. Soc., 82, 816 (1963).

<sup>1)</sup> Здесь и далее литература, отмеченная звездочкой, добавлена редактором перевода. — *Прим. ред.*

16. *Cochran W.*, Proc. Roy. Soc., **A253**, 260 (1959).
17. *London F.*, *Eisenshitz R.*, Zs. Phys., **60**, 491 (1930).
18. *Scott W. T.*, The Physics of Electricity and Magnetism, 2nd ed., Wiley, 1966, p. 107.
19. *Merzbacher E.*, Quantum Mechanics, 2nd ed., Wiley, New York, 1970, p. 204.
20. *Born M.*, *Huang K.*, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Oxford University Press, 1954. (Имеется перевод: *Борн М.*, *Хуань Кунь*, Динамическая теория кристаллических решеток, ИЛ, 1958.)
21. *Margenau H.*, Rev. Mod. Phys., **11**, 1 (1939).
22. *Mie G.*, Ann. Phys. Lpz., **11**, 657 (1903).
23. *Lennard Jones J. E.*, Proc. Roy. Soc., **A106**, 463 (1924).
24. *Madelung E.*, Zs. Phys., **11**, 898 (1910).
25. *Evjen H. M.*, Phys. Rev., **39**, 675 (1932).
26. *Madelung E.*, Zs. Phys., **19**, 524 (1918).
27. *Ewald P. P.*, Ann. Phys., **64**, 253 (1921).
28. *Mott N. F.*, Rep. Prog. Phys., **25**, 218 (1962).
29. *Mott N. F.*, *Gurney R. W.*, Electronic Processes in Ionic Crystals, 2nd ed., Oxford University Press, 1948. (Имеется перевод: *Мотт Н.*, *Герни Р.*, Электронные процессы в ионных кристаллах, ИЛ, 1950.)
30. *Slater J. C.*, Quantum Theory of Molecules and Solids, Vols. 1, 2, 3, McGraw-Hill, New York, 1965.
31. *Herman F.*, Journ. Phys. Chem. Solids, **8**, 405 (1959).
32. *Dick B. G.*, *Overhauser A. W.*, Phys. Rev., **112**, 90 (1958).
33. *Harrison W. A.*, в книге: «Phonons», Scottish University Summer School, 1965, ed. Stevenson, Oliver and Boyd, London, 1966, p. 73—109.
34. *Harrison W. A.*, Pseudopotentials in the Theory of Metals, Benjamin, New York, 1966. (Имеется перевод: *Харрисон У.*, Псевдопотенциалы в теории металлов, изд-во «Мир», 1968.)
35. *Pollack G. L.*, Rev. Mod. Phys., **36**, 748 (1964).
36. *Born M.*, *Oppenheimer J. R.*, Ann. Phys., **84**, 457 (1927).
37. *Kellerman E. W.*, Phil. Trans. Roy. Soc., **A238**, 513 (1940).
38. *Karo A. M.*, Journ. Chem. Phys., **31**, 1489 (1959).
39. *Karo A. M.*, Journ. Chem. Phys., **33**, 7 (1960).
40. *Szigeti B.*, Trans. Far., Soc., **45**, 155 (1949).
41. *Szigeti B.*, Proc. Roy. Soc. (London), **A204**, 51 (1950).
42. *Burstein E.*, Phonons and Phonon Interactions, ed. T. A. Bak, Benjamin, 1964.
43. *Hardy J. R.*, Phil. Mag., **4**, 1278 (1959).
44. *Hardy J. R.*, Phil. Mag., **6**, 27 (1961).
45. *Karo A. M.*, *Hardy J. R.*, Phys. Rev., **129**, 2024 (1963).
46. *Hardy J. R.*, Phil. Mag., **7**, 315 (1962).
47. *Jaswal S. S.*, *Montgomery D. J.*, Phys. Rev., **135**, A1257 (1964).
48. *Cowley R. A.*, Proc. Roy. Soc., **A268**, 109 (1962).
49. *Cowley R. A.*, *Cochran W.*, *Brockhouse B. N.*, *Woods A. D. B.*, Phys. Rev. **131**, 1030 (1963).
50. *Woods A. D. B.*, *Cochran W.*, *Brockhouse B. N.*, Phys. Rev., **119**, 980 (1960).
51. *Woods A. D. B.*, *Cochran W.*, *Brockhouse B. N.*, *Cowley R. A.*, Phys. Rev., **131**, 1025 (1963).
52. *Nusslein V.*, *Schroder U.*, Phys. Stat. Sol., **21**, 309 (1967).
53. *Haywood B. C. G.*, *Collins M. F.*, Journ. Phys., **C2**, 46 (1969).
54. *Peckham G.*, Proc. Phys. Soc., **90**, 657 (1967).
55. *Cochran W.*, Rep. Prog. in Phys., **26**, 1 (1963).
56. *Hanlon J. E.*, *Lawson A. W.*, Phys. Rev., **113**, 472 (1959).
57. *Lyddane R. H.*, *Herzfeld K. F.*, Phys. Rev., **54**, 846 (1938).
58. *Pauling L.*, Proc. Roy. Soc., **A114**, 181 (1927).
59. *Tessman J. R.*, *Kahn A. H.*, *Schockley W.*, Phys. Rev., **92**, 890 (1953).



60. *Lyddane R. H., Sachs R. G., Teller E.*, Phys. Rev., 59, 673 (1941).
61. *Laval J.*, Compt. Rend., 232, 1947 (1951).
62. *Laval J.*, Compt. Rend., 238, 1773 (1954).
63. *Laval J.*, Bull. Soc. Franc. Mineral. Crist., 77, 219 (1954).
64. *Love A. E. H.*, Treatise on the Mathematical Theory of Elasticity, Dover, New York, 1944. (Имеется перевод: *Ляв А.*, Математическая теория упругости, М.—Л., 1935.)
65. *Hill R.*, Proc. Phys. Soc., A65, 349 (1952).
66. *De Launay J.*, Journ. Chem. Phys., 22, 1676 (1954).
67. *De Launay J.*, Journ. Chem. Phys., 24, 1071 (1956).
68. *De Launay J.*, Journ. Chem. Phys., 30, 91 (1959).
69. *Gsanger M., Egger H., Luscher E.*, Phys. Lett., 24A, 135 (1967).
70. *Cowley R. A.*, Proc. Phys. Soc., 90, 1127 (1967).
71. *Barron T. H. K., Klein M. L.*, Proc. Phys. Soc., 82, 161 (1963).
72. *Barron T. H. K., Klein M. L.*, Proc. Phys. Soc., 85, 523 (1965).
73. *Urvas A. O., Losee D. L., Simmons R. O.*, Journ. Phys. Chem. Solids, 28, 2269 (1967).
74. *Batchelder D. N., Losee D. L., Simmons R. O.*, Phys. Rev., 162, 767 (1967).
75. *Peterson O. G., Batchelder D. N., Simmons R. O.*, Phys. Rev., 150, 703 (1966).
76. *Brown J. S., Horton G. K.*, Can. Journ. Phys., 45, 2995 (1967).
77. *Jones G. O., Sparkes A. R.*, Phil. Mag., 10, 1053 (1964).
78. *Bolz L. H., Mauer F. A.*, Adv. in X-Ray Analysis, 6, 242 (1963).
79. *Huntington H. B.*, S. S. P., 7, 213 (1958).
80. *Thirring H.*, Zs. Phys., 14, 867 (1913).
81. *Thirring H.*, Zs. Phys., 15, 127, 180 (1914).
82. *Montroll E. W.*, Journ. Chem. Phys., 11, 481 (1943).
83. *Montroll E. W.*, Journ. Chem. Phys., 12, 98 (1944).
84. *Montroll E. W., Peaslee D. C.*, Journ. Chem. Phys., 10, 218 (1942).
85. *Barron T. H. K.*, Phil. Mag., 46, 720 (1955).
86. *Horton G. K., Schiff H.*, Proc. Roy. Soc., A250, 248 (1959).
87. *Salter L.*, Proc. Roy. Soc., A233, 418 (1955).
88. *Salter L.*, Phil. Mag., 45, 360 (1954).
89. *Domb C., Salter L.*, Phil. Mag., 43, 1083 (1952).
90. *Isenberg C.*, Phys. Rev., 132, 2427 (1963).
91. *Domb C., Isenberg C.*, Proc. Phys. Soc., 77, 659 (1962).
92. *Baker G. A., Jr., Gammel J. L.*, Journ. Math. Analysis and Applications, 2, 21 (1961).
93. *Baker G. A., Jr., Gammel J. L., Wills J. G.*, Journ. Math. Analysis and Applications, 2, 405 (1961).
94. *Baker G. A., Jr.*, Phys. Rev., 124, 768 (1961).
95. *Houston W. V.*, Rev. Mod. Phys., 20, 161 (1948).
96. *Betts D. D., Bhatia A. B., Wyman M.*, Phys. Rev., 104, 37 (1956).
97. *Begum N. A., Cracknell A. P., Joshua S. J., Reissland J. A.*, Journ. Phys., C2, 2329 (1969).
98. *Von der Lage F. C., Bethe H. A.*, Phys. Rev., 71, 612 (1947).
99. *Bell D. G.*, Rev. Mod. Phys., 26, 311 (1954).
100. *Leighton R. B.*, Rev. Mod. Phys., 20, 165 (1948).
101. *Phillips J. C.*, Phys. Rev., 104, 1263 (1956).
102. *Van Hove L.*, Phys. Rev., 89, 1189 (1953).
103. Non-Crystalline Solids, ed. *Frechette V. D.*, Wiley, New York, 1960.
104. *Mott N. F., Davies E. A.*, Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, Clarendon Press, Oxford, 1971.
105. *Kellermann E. W.*, Proc. Roy. Soc., A178, 20 (1941).
106. *Жданов Г. С.*, Физика твердого тела, изд-во МГУ, 1961, стр. 385.
- 107\*. *Хэйне В., Коэн М., Уэйр Д.*, Теория псевдопотенциала, изд-во «Мир», М., 1973.

## КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ КРИСТАЛЛА

---

### § 1. Введение

В гл. 1 мы рассмотрели гамильтониан системы колеблющихся атомов в кристалле и определили его собственные значения. При обсуждении колебательных состояний мы ограничились несколькими краткими качественными замечаниями. Мы нашли колебательные состояния одиночного осциллятора, и, поскольку мы отождествили моду кристалла с этим осциллятором, можно ожидать, что энергия колебательного состояния всего кристалла представляет собой сумму энергий колебательных состояний одиночных невзаимодействующих осцилляторов. Очевидно, это очень громоздкое рассмотрение, но так как все  $3N$  состояний независимы, нам нужна только та часть всего формализма, которая непосредственно относится к фононам. Действительно, для всех практических целей нам достаточно иметь довольно ограниченные сведения о системе. Мы должны знать:

- 1) квантовое число состояния,
- 2) состояние поляризации,
- 3) соответствующий волновой вектор.

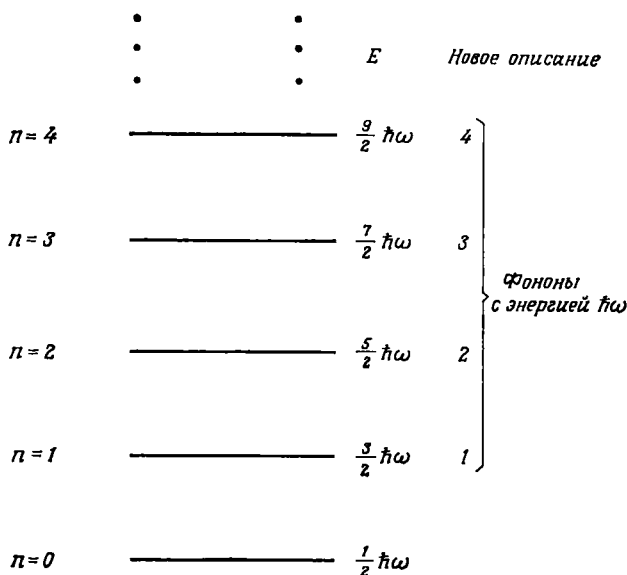
Квантовое число состояния показывает, сколько единиц энергии связано с данной модой; состояние поляризации позволяет описать тип атомных движений, переносящих энергию (это особенно важно, если поляризация приводит к взаимодействиям и к возбуждению состояний); волновой вектор дает нам большую информацию об атомных колебаниях, а именно:

- а) разность фаз между соседними атомами, т. е. длину волны,
- б) момент количества движения связанного фонона,
- в) вместе с дисперсионным соотношением энергию моды.

Это упрощенное описание и составляет основу формализма, которым мы будем широко пользоваться.

## § 2. Числа заполнения

Состояние (функция состояния, собственные функции) системы — это подробное описание условий, в которых она находится. Очевидно, существует несколько методов описания состояний. Например, если бы мы захотели записать состояние газа, мы могли бы задать положения и импульсы всех его атомов, или же мы могли бы задать разрешенные энергии для атомов и число атомов, имеющих данную энергию. Этот статистический подход обсуждается в гл. 4. Квантовая механика осциллятора рассматривалась



Фиг. 3.1. Описание состояния с помощью чисел заполнения (числа фононов).  
Ср. с фиг. 1.6.

довольно подробно в § 7 гл. 1, а в § 8 гл. 1 мы отождествили нормальную моду кристалла с осциллятором. Фиг. 1.6 воспроизведена здесь как фиг. 3.1, так как мы хотим использовать ее для другой интерпретации.

При описании состояния твердого тела мы можем пользоваться «числами заполнения». На фиг. 3.1 показано соответствие между «числами заполнения» и энергетическими уровнями осциллятора. В гл. 2 мы видели, что в кристалле имеется  $3N$  разрешенных мод колебания (частоты некоторых из них могут быть одинаковыми) и что (по крайней мере в принципе) можно вычислить их угловые частоты. Возбуждение этих мод можно объяснить с помощью эквивалентного осциллятора: оно отождествляется с изменением

(в сторону увеличения) собственных значений энергии осциллятора. Таким образом, состояние кристалла выражается через квантовые уровни  $3N$  осцилляторов. При нашем фоновом описании мы имеем  $3N$  различных фононов (энергии некоторых из них могут быть одинаковыми), которые могут существовать в твердом теле. В последнем может быть любое число фононов данной энергии, но общая их энергия фиксирована и они распределяются по разрешенным энергетическим уровням в соответствии со статистическими законами, которым подчиняются такие частицы. Когда кристалл получает энергию извне, рождается много фононов, если энергия отводится, фононы уничтожаются.

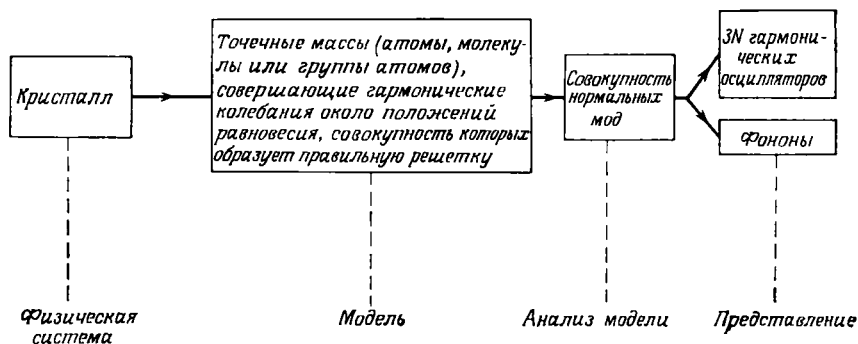
Число заполнения — это число фононов определенного вида. Таким образом, состояние описывается  $3N$  целыми числами, каждое из них показывает, сколько фононов существует на данном энергетическом уровне. Это те же числа, которые означают квантовые уровни в модели осциллятора. Рождение или уничтожение одного фонона  $\hbar\omega$  ( $kJ$ ) соответствует переходу на соседний верхний или нижний уровень на диаграмме энергетических уровней. Теперь мы перешли к представлению газа частиц, число которых не сохраняется.

При сопоставлении и интерпретации моделей физических систем необходимо всегда соблюдать осторожность. Однако сейчас мы можем без особых опасений сделать некоторые полезные сравнения. Если осциллятор получает энергию, амплитуда его колебаний увеличивается. Пока он остается гармоническим, частота не изменяется. Энергия может поглощаться и испускаться квантовым осциллятором только в количестве, кратном  $\hbar\omega$ . Если энергия подводится к осциллятору так, что он переходит на все более и более высокий энергетический уровень, амплитуда его колебаний возрастает и гармоническое приближение становится неверным. Вспоминая, что осциллятор представляет нормальную моду кристалла, мы приходим к заключению, что в этих условиях гармоническая теория неприменима, так как атомы, амплитуда колебаний которых велика, могут приблизиться друг к другу, и тогда в уравнении (1.1), представляющем собой разложение потенциальной энергии взаимодействия, нужно учитывать члены третьего и более высоких порядков, чтобы описать потенциальную энергию правильно. Таким образом, осцилляторы можно считать независимыми только до тех пор, пока амплитуды их колебаний малы. Ясно, что, когда гармоническое приближение неверно, собственные значения энергии уровней изменяются, как мы увидим в гл. 5.

Теперь рассмотрим ту же самую ситуацию в фоновом представлении. Энергия, которую получает тело, вызывает рождение фононов. Если число фононов невелико, то они будут оставаться независимыми. Однако, если их «плотность» становится большой, взаимодействием между ними уже пренебрегать нельзя. Таким

образом, ангармонические члены отвечают взаимодействию между фононами. Мы теперь видим, что модель фононов позволяет нам выйти из области низких энергий (т. е. из области, в которой была введена концепция фононов) и войти в область, где гармоническое приближение несправедливо; это дает нам определенную уверенность в работе с данной моделью.

Состояние теплового равновесия (т. е. отсутствие градиентов температуры и потока тепла в систему или из нее) определяется



Фиг. 3.2. Общая схема теории колебаний решетки.

набором чисел заполнения  $n(\mathbf{k}j)$ , соответствующих числу фононов каждого сорта. Так как  $n(\mathbf{k}j)$  — целые числа, причем они могут быть больше единицы, фононы представляют собой совокупность частиц, подчиняющихся статистике Бозе — Эйнштейна. Различные статистики обсуждаются в гл. 4. Все предыдущее обсуждение схематически представлено на фиг. 3.2.

В следующем параграфе эти качественные соображения формулируются на языке квантовой теории поля. Хотя на данном этапе это все равно, что колоть орехи кузнечным молотом, все же лучше ввести новые идеи на примере простых систем, что облегчит их применение.

### § 3. Операторы рождения и уничтожения (введение)

Важное значение квантового осциллятора уже подчеркивалось. Свойства одиночного осциллятора находят свое отражение в тепловых свойствах твердого тела. Вначале мы разовьем формализм чисел заполнения для одиночного осциллятора, а в § 5 настоящей главы обобщим его так, чтобы охватить все осцилляторы, представляющие кристалл.

Рассмотрим гамильтониан осциллятора, имеющий вид (1.15)

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2. \quad (3.1)$$

Собственные значения этого гамильтониана можно найти с помощью преобразования, согласно которому  $H$  выражается через операторы с известными свойствами. Предположим, мы выбрали простейшие (нетривиальные) из возможных преобразований для  $x$  и  $p$  — линейные преобразования вида

$$x = \chi_x (a^+ + a), \quad (3.2a)$$

$$p = \chi_p (a^+ - a), \quad (3.2b)$$

где  $\chi_x$  и  $\chi_p$  — размерные постоянные, а  $a^+$  и  $a$  — действительные безразмерные операторы.

Далее, согласно основным положениям квантовой механики (см., например, книгу [2], гл. 1),  $x$  и  $p$  — сопряженные переменные, которые подчиняются соотношению коммутации

$$[x, p] = i\hbar. \quad (3.3)$$

Если мы перепишем (3.3), используя линейные преобразования (3.2) для  $x$  и  $p$ , то увидим, что

$$\begin{aligned} xp - px &= \chi_x \chi_p (a^+ a^+ - aa - a^+ a + aa^+ - a^+ a^+ + aa - a^+ a + \\ &+ aa^+) = 2\chi_x \chi_p (aa^+ - a^+ a) = 2\chi_x \chi_p [a, a^+] = i\hbar. \end{aligned} \quad (3.4)$$

Таким образом, поскольку раньше мы предположили, что  $a^+$  и  $a$  — действительные и безразмерные операторы, можно написать

$$[a, a^+] = 1. \quad (3.5)$$

Выражая теперь  $H$  через эти операторы, получаем

$$H = \frac{\chi_p^2}{2m} (a^+ a^+ + aa - a^+ a - aa^+) + \frac{m\omega^2}{2} \chi_x^2 (a^+ a^+ + aa + a^+ a + aa^+). \quad (3.6)$$

Так как нам известно кое-что о произведениях вида  $a^+ a$  и  $aa^+$ , благодаря соотношению (3.4), относительные величины коэффициентов  $\chi_x$  и  $\chi_p$  можно подобрать таким образом, чтобы исключить  $a^+ a^+$  и  $aa$  из выражения для  $H$ . Этого можно достичь, положив

$$\frac{\chi_p^2}{2m} = -\frac{1}{2} m\omega^2 \chi_x^2 \equiv -\chi^2, \quad (3.7)$$

где  $\chi$  следует определить.

Из соотношений (3.4) и (3.5) имеем

$$\chi_x \chi_p = \frac{i\hbar}{2};$$

подставляя сюда  $\chi$  из соотношения (3.7), находим

$$i\chi^2 \frac{2}{\omega} = \frac{i\hbar}{2}$$

и, следовательно,

$$\chi^2 = \frac{\hbar\omega}{4}. \quad (3.8)$$

Таким образом, согласно определению (3.7),

$$\chi_x = \left( \frac{\hbar}{2m\omega} \right)^{1/2}, \quad (3.9a)$$

$$\chi_p = i \left( \frac{m\omega\hbar}{2} \right)^{1/2}, \quad (3.9b)$$

и формулы преобразования (3.2) принимают простой вид:

$$x = \left( \frac{\hbar}{2m\omega} \right)^{1/2} (a^+ + a), \quad (3.10a)$$

$$p = i \left( \frac{m\omega\hbar}{2} \right)^{1/2} (a^+ - a). \quad (3.10b)$$

Используя эти выражения, получаем гамильтониан (3.1):

$$H = \frac{\hbar\omega}{2} (a^+ a + a a^+) = \frac{\hbar\omega}{2} (2a^+ a + 1) = \hbar\omega \left( a^+ a + \frac{1}{2} \right). \quad (3.11)$$

#### § 4. Операторы рождения и уничтожения (основные свойства)

Выражение (3.11) для гамильтониана в краткой форме определяет квантовые свойства системы. Квантовые свойства системы вводятся с помощью соотношений коммутации. Далее будем исследовать свойства  $a^+$  и  $a$ . Поскольку произведения вида  $a^+ a$  встречаются довольно часто и, как увидим далее, играют важную роль, мы определим оператор  $v$ :

$$v \equiv a^+ a. \quad (3.12)$$

Рассмотрим сначала коммутацию операторов  $v$  с  $a$ , а затем  $v$  с  $a^+$ :

$$[v, a] = va - av = a^+ a a - a a^+ a = (a^+ a - a a^+) a,$$

отсюда, используя (3.5), находим

$$[v, a] = -a. \quad (3.13a)$$

Аналогично

$$[v, a^+] = a^+. \quad (3.13b)$$

Как легко видеть из соотношений (3.12) и (3.11), собственные значения гамильтониана определяются собственными значениями

$v$ . Это позволяет нам обозначить собственное значение  $v$  как  $\bar{v}$  и собственный вектор (или собственное состояние) как  $|v\rangle$ .

Это обозначения Дирака. Волновая функция  $\psi$  обозначается  $|\psi\rangle$  и называется «кет-вектор». Вектор, комплексно-сопряженный кет-вектору, т. е.  $\psi^*$ , записывается  $\langle\psi|$  и называется «бра-вектор». Запись  $\langle\psi|O|\psi\rangle$  означает интеграл  $\int \psi^* O \psi dt$  и называется «бра-кет». Это удобные обозначения для работы в представлении чисел заполнения: мы можем вписать внутрь вектора  $|v\rangle$  любую величину, характеризующую обсуждаемое состояние. Для дальнейшего чтения следует обратиться к книге Дирака [1] и к стр. 309 в книге [2] из гл. 1.

Итак, мы пишем

$$v|v\rangle = \bar{v}|v\rangle. \quad (3.14)$$

Из (3.13а) немедленно следует, что если мы подействуем на собственное состояние  $v$  оператором  $va$ , то

$$va|v\rangle = a(v-1)|v\rangle = a(\bar{v}-1)|v\rangle = (\bar{v}-1)a|v\rangle. \quad (3.15a)$$

Последний шаг сделан на том основании, что  $\bar{v}$  — число а не оператор. Аналогично

$$va^+|v\rangle = (\bar{v}+1)a^+|v\rangle. \quad (3.15b)$$

Соотношения (3.15) показывают, что  $a|v\rangle$  и  $a^+|v\rangle$  можно рассматривать как собственные состояния оператора  $v$ , имеющие собственные значения  $\bar{v}-1$  и  $\bar{v}+1$  соответственно.

Пусть наименьшее собственное значение  $v$  будет  $\bar{v}_0$ , а соответствующее ему состояние будет  $|0\rangle$ . Тогда  $\bar{v}_0-1$  не является собственным значением, и, следовательно,

$$a|0\rangle = 0. \quad (3.16)$$

Если же  $\bar{v}_0-1$  было бы собственным значением собственного состояния  $a|0\rangle$ , то из (3.15а) мы имели бы

$$v|0\rangle = a^+a|0\rangle = [0|0\rangle, \quad (3.17)$$

т. е.

$$\bar{v}_0 = 0. \quad (3.18)$$

Теперь собственному состоянию  $a^+|0\rangle$  согласно уравнению (3.15б) соответствует собственное значение  $\bar{v}=1$ . Следовательно, состояние  $a^+|0\rangle$  можно записать так:

$$a^+|0\rangle = |1\rangle \cdot \text{const.}$$

Повторяя этот процесс  $n$  раз, получаем

$$a^+|n\rangle = |n+1\rangle \cdot \text{const.}, \quad (3.19a)$$



откуда видно, что собственным состояниям оператора  $\nu$  соответствуют собственные значения, представляющие собой ряд натуральных положительных целых чисел:

$$\bar{\nu} = 0, 1, 2, 3 \dots$$

Оператор называют поэтому оператором числа. Точно так же для оператора  $a$  имеем

$$a | n \rangle = | n - 1 \rangle \cdot \text{const.} \quad (3.19б)$$

Исходя из полученных результатов, можно записать

$$\nu | n \rangle = n | n \rangle, \quad (3.20)$$

и теперь ясно, почему мы предприняли это обсуждение. Из соотношений (3.20) и (3.11) следует, что собственные значения оператора  $H$  (другими словами, энергетические уровни нашего осциллятора) определяются формулой

$$E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega, \quad (3.21)$$

которая совпадает с (1.25а).

Легко проверить, что ряд положительных целых чисел представляет собой единственные собственные значения оператора  $\nu$ . Операторы  $a$  и  $a^+$  или их комбинации — единственные операторы, которые не коммутируют с  $\nu$ . Поэтому никакое *другое* собственное состояние  $\nu$  иначе, как действием на  $| \nu \rangle$  оператором  $a^+$  или  $a$ , получить нельзя. Ряд собственных состояний  $| n \rangle$  образован именно таким путем.

Оператор  $a^+$ , действуя на собственное состояние системы, переводит ее в ближайшее более высокое собственное состояние, отсюда термин «оператор рождения». Оператор  $a$ , действуя на собственное состояние системы, переводит ее в ближайшее более низкое состояние, отсюда термин «оператор уничтожения».

Найдем теперь значения постоянных в соотношениях (3.19а) и (3.19б). Составляя бра-кет, получаем

$$\langle n + 1 | a^+ | n \rangle = \langle n + 1 | | n + 1 \rangle \cdot \text{const} = \text{const}, \quad (3.22)$$

поскольку мы считаем собственные состояния нормированными на единицу. Мы также имеем

$$\langle n | a^+ a | n \rangle = n.$$

Далее левую часть последнего равенства можно представить в виде произведения

$$\langle n | a^+ | n - 1 \rangle \langle n - 1 | a | n \rangle = n.$$

Обе бра-кст в этом выражении равны, так как операторы  $a^+$  и  $a$  эрмитовы, а так как  $n$  — действительное число, мы находим

$$\langle n | a^+ | n - 1 \rangle = \langle n - 1 | a | n \rangle = n^{1/2}. \quad (3.23)$$

Используя этот результат, а также (3.22), можно переписать соотношения (3.19) в виде

$$a^+ |n\rangle = (n+1)^{1/2} |n+1\rangle, \quad (3.24a)$$

$$a |n\rangle = n^{1/2} |n-1\rangle. \quad (3.24б)$$

При извлечении квадратного корня в выражении (3.23) нужно следить за тем, чтобы результат содержал фазовый множитель, скажем  $e^{\pm i\theta}$ . Модуль его равен единице; этот множитель должен появляться в виде  $e^{i\theta}$  в уравнении (3.24а) и в виде  $e^{-i\theta}$  в уравнении (3.24б). Однако для всех бозе-систем можно положить  $\theta = 0$ .

Все эти соотношения были выведены подробно, поэтому, когда они будут использоваться в последующих главах, их происхождение не будет окутано мраком таинственности.

В процессе обсуждения операторов одиночного осциллятора следует сделать отступление, чтобы подчеркнуть различие между ними и соответствующими операторами для ферми-частиц. Не вдаваясь в подробности, отметим, что фермионы подчиняются соотношению антикоммутации, а именно

$$c^+c + cc^+ = 1, \\ cc + cc = c^+c^+ + c^+c^+ = 0, \quad (3.25a)$$

или

$$cc = c^+c^+ = 0. \quad (3.25б)$$

Оператор числа частиц есть

$$v = c^+c.$$

Для квадрата оператора числа частиц получаем

$$v^2 = c^+cc^+c = c^+(1 - c^+c)c = c^+c + c^+c^+cc = c^+c = v. \quad (3.25в)$$

Уравнение  $v^2 = v$  имеет решение либо 0, либо 1; таким образом, собственные значения оператора числа фермионов есть 0 или 1. Это соответствует принципу Паули и означает, что если в данном состоянии есть частица, то никакая другая не может попасть в него. Число заполнения может быть 0 или 1. Мы видели, что для бозонов такого ограничения на число частиц в данном состоянии нет. Мы вернемся к этому вкратце в гл. 4.

Если соотношения (3.24) рассматривать применительно к ферми-частицам, то фазовый множитель игнорировать нельзя. Однако для одночастичной ферми-системы он несуществен, и только в случае многочастичной системы, когда возникает проблема симметрии, фазу учитывать необходимо. Таким образом, имеем

$$c^+ |0\rangle = |1\rangle, \\ c |1\rangle = |0\rangle, \\ c^+ |1\rangle = 0, \\ c |0\rangle = 0.$$

### § 5. Операторы рождения и уничтожения (совокупность осцилляторов)

Предыдущий параграф был посвящен свойствам операторов, в результате действия которых на функцию состояния возникали переходы между ближайшими собственными состояниями гармонического осциллятора. Для теории твердого тела интерес представляют осцилляторы, эквивалентные нормальным модам колебания кристалла. Следовательно, в уравнении (3.1) координаты  $x$  следует заменить на нормальные координаты  $q(\mathbf{k}j)$ , а импульсы  $p$  — на нормальные импульсы  $p(\mathbf{k}j)$ . Однако прежде чем получить правильные выражения для действительных операторов вместо выражений для комплексных операторов  $q(\mathbf{k}j)$  и  $p(\mathbf{k}j)$ , рассмотрим последние несколько более подробно, чем это было сделано в гл. 1; формулы преобразования для  $u_\alpha^l$  и  $\dot{u}_\alpha^l$  [см. соотношения (1.4), (1.6) и (1.14)] имеют вид

$$u_\alpha^l = \left(\frac{1}{mN}\right)^{1/2} \sum_{\mathbf{k}j} e_\alpha(\mathbf{k}j) q(\mathbf{k}j) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}^l} \quad (3.26a)$$

и

$$\dot{u}_\alpha^l = \left(\frac{1}{mN}\right)^{1/2} \sum_{\mathbf{k}j} e_\alpha(\mathbf{k}j) p(\mathbf{k}j) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}^l}. \quad (3.26b)$$

Теперь  $u_\alpha^l$  и  $\dot{u}_\alpha^l$  — действительные величины, и, следовательно, если  $e_\alpha(\mathbf{k}j)$  — действительная величина<sup>1)</sup>, должны выполняться следующие соотношения:

$$q^*(\mathbf{k}j) = q(-\mathbf{k}j), \quad (3.27a)$$

$$p^*(\mathbf{k}j) = p(-\mathbf{k}j), \quad (3.27b)$$

$$e_\alpha(\mathbf{k}j) = e_\alpha(-\mathbf{k}j). \quad (3.27в)$$

Наш анализ в § 5 гл. 1 был выполнен несколько схематично, что полезно только в тех случаях, когда подробности грозят затемнить обсуждаемый вопрос. В частности, устранение перекрестных членов в гамильтониане (1.3) не столь обоснованно, как это могло бы показаться. Использование выражений (1.14) и (1.11) показало, что нет произвола в выборе  $\omega^2(\mathbf{k}j)$ ; мы видели, что это не произвольная величина. Рассмотрим в гармоническом гамильтониане

<sup>1)</sup> Величина  $e_\alpha(\mathbf{k}j)$  представляет компоненту вектора поляризации моды ( $\mathbf{k}j$ ) или (что эквивалентно) ее можно рассматривать как компоненту нормированной амплитуды. Таким образом, в нашем случае, когда на элементарную ячейку приходится один атом,  $e_\alpha(\mathbf{k}j)$  является действительной величиной. Если имеется более одного атома на элементарную ячейку, величина  $e_\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{k}j)$  может быть комплексной и тогда  $e_\alpha^*(\mathbf{x}, \mathbf{k}j) = e_\alpha(\mathbf{x}, -\mathbf{k}j)$ . Повсюду мы опустили индексы, отвечающие атомам внутри элементарной ячейки; при необходимости нетрудно сделать обобщение соответствующих выражений и включить эти индексы.

только член, соответствующий потенциальной энергии:

$$\Phi = \frac{1}{2mN} \Phi_{\alpha\alpha'}^{i i'} e_{\alpha}(kj) e_{\alpha'}(k'j') e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}^i + \mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}^{i'})} q(kj) q(k'j') \quad (3.28a)$$

[в уравнениях (3.28) — (3.33) суммирование ведется по некому индексу (§ 4 гл. 1)]. Выражая (3.28a) через динамическую матрицу (1.12), получаем

$$\Phi = \frac{1}{2N} D_{\alpha\alpha'}(\mathbf{k}j) e_{\alpha}(\mathbf{k}j) e_{\alpha'}(k'j') q(\mathbf{k}j) q(k'j') \sum_{i'} e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}^{i'}}. \quad (3.28б)$$

Используя обобщенный результат:

$$\frac{1}{N} \sum_i e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}^i} = \Delta(\mathbf{k}) \equiv \begin{cases} 1, & \text{если } \mathbf{k} = 0 \text{ или } \mathbf{k} = \mathbf{K} \text{ (вектор} \\ & \text{обратной решетки)} \\ \text{или} \\ 0 & \text{в других случаях,} \end{cases} \quad (3.29)$$

находим

$$\Phi = \frac{1}{2} D_{\alpha\alpha'}(\mathbf{k}j) e_{\alpha}(\mathbf{k}j) e_{\alpha'}(-\mathbf{k}j) q(\mathbf{k}j) q(-\mathbf{k}j). \quad (3.30)$$

Теперь (1.11) можно выразить через  $e_{\alpha}(\mathbf{k}j)$ :

$$\omega^2(\mathbf{k}j) e_{\alpha}(\mathbf{k}j) = D_{\alpha\alpha'}(\mathbf{k}j) e_{\alpha'}(k'j'). \quad (3.31a)$$

Далее, умножая обе части на  $e_{\alpha}(\mathbf{k}j)$  и суммируя по  $\alpha$ , получаем

$$\omega^2(\mathbf{k}j) = D_{\alpha\alpha'}(\mathbf{k}j) e_{\alpha'}(\mathbf{k}j) e_{\alpha}(\mathbf{k}j). \quad (3.31б)$$

Используя эти результаты, а также свойства (3.27), приводим выражение (3.30) для потенциальной энергии к виду

$$\Phi = \frac{1}{2} \omega^2(\mathbf{k}j) q^*(\mathbf{k}j) q(\mathbf{k}j), \quad (3.32)$$

подтверждающему справедливость выражения (1.7) для гамильтониана. При преобразовании члена, соответствующего кинетической энергии, подобных проблем не возникает, потому что других, зависящих от  $l$  величин, кроме  $(\dot{u}_{\alpha}^l)^2$ , здесь нет. Условия ортогональности (1.5) были применены непосредственно, без обращения к их частному виду. Мы имеем

$$\text{Кинетическая энергия} = \frac{1}{2} m (\dot{u}_{\alpha}^l)^* \dot{u}_{\alpha}^l, \quad (3.33a)$$

$$= \frac{1}{2} m \xi^*(l\alpha; \mathbf{k}j) \xi(l\alpha; \mathbf{k}'j') p^*(\mathbf{k}j) p(\mathbf{k}'j'), \quad (3.33б)$$

используя условие (1.5б), где  $K^2 = m^{-1}$ , находим

$$\text{Кинетическая энергия} = \frac{1}{2} p^*(\mathbf{k}j) p(\mathbf{k}j). \quad (3.33в)$$

Сумма этого выражения и выражения (3.32) для  $\Phi$  дает результат (1.7). Далее все суммы мы будем выписывать явно, не пользуясь условием (сокращенной записью), введенным ранее. Формулы преобразования, соответствующие соотношениям (3.10), для  $3N$  нормальных мод имеют вид

$$q(\mathbf{k}j) = \left( \frac{\hbar}{2\omega(\mathbf{k}j)} \right)^{1/2} [a^*(-\mathbf{k}j) + a(\mathbf{k}j)], \quad (3.34a)$$

$$p(\mathbf{k}j) = i \left( \frac{\hbar\omega(\mathbf{k}j)}{2} \right)^{1/2} [a^*(\mathbf{k}j) - a(-\mathbf{k}j)]. \quad (3.34b)$$

Они отражают связь между  $q(\mathbf{k}j)$  с положительными и отрицательными значениями  $\mathbf{k}$  [это относится и к  $p(\mathbf{k}j)$ ] и обеспечивают выполнение условий (3.27a) и (3.27b).

Для фонона используется обозначение  $(\mathbf{k}j)$ ; таким образом,  $3N$  пар операторов уничтожения и рождения соответствуют  $3N$  фононам. В § 2 настоящей главы отождествляются различные представления, и мы видим, что действие оператора  $a^*(\mathbf{k}j)$  (вызывающее переход системы на соседний верхний уровень) приводит к рождению фонона с энергией  $\hbar\omega(\mathbf{k}j)$ . Действие оператора  $a(\mathbf{k}j)$  приводит к уничтожению одного из фононов. Очевидно, что смысл выражения (3.16) состоит в том, что если фононов  $(\mathbf{k}j)$  нет, мы не можем далее уменьшить их число.

Некоторое состояние кристалла можно представить в виде

$$|n(\mathbf{k}_1j_1), n(\mathbf{k}_1j_2), n(\mathbf{k}_1j_3), n(\mathbf{k}_2j_1), \dots, n(\mathbf{k}_ij), \dots, n(\mathbf{k}_Nj_2)\rangle, \quad (3.35)$$

где  $\mathbf{k}_i$  и т. д. — разрешенные значения  $\mathbf{k}$  для каждой из ветвей; в данном случае предполагается существование трех ветвей (один атом на элементарную ячейку). Таким образом, указывая числа заполнения каждого из разрешенных фононных состояний, мы описываем состояние всего кристалла. Обычно будем пользоваться более удобным кратким обозначением

$$|n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle;$$

соответствие этой записи более подробному выражению (3.35) очевидно. Если теперь на это состояние подействовать определенным оператором числа частиц, мы найдем, обобщая соотношение (3.20), что

$$v_i |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle = n_i |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle. \quad (3.36)$$

Оператор числа частиц  $v_i$  не влияет на другие числа заполнения, поскольку все они независимы. Если теперь на это состояние подействовать операторами  $a_i^+$  и  $a_i$ , то из вышеизложенного в этом пара-

графе и из (3.24) будет следовать

$$a_i^+ |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle = (n_i + 1)^{1/2} |n_1, n_2, \dots, n_i + 1, \dots\rangle, \quad (3.37a)$$

$$a_i |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle = n_i^{1/2} |n_1, n_2, \dots, n_i - 1, \dots\rangle. \quad (3.37b)$$

Операторы  $a_i^+$  и  $a_i$ , изменяя число фононов  $k_{ij}$ , переводят систему в другое состояние. Таким образом, используя совокупность  $3N$  пар операторов уничтожения и рождения, можно построить любое состояние. Поскольку число фононов каждого сорта зависит от тепловых свойств кристалла, температуры и статистики, которой подчиняется система (в данной книге речь идет преимущественно о статистике Бозе — Эйнштейна), этот формализм наиболее удобен для установления связи между микроскопическими и макроскопическими свойствами системы. Равновесная статистическая механика обсуждается в следующей главе.

Несмотря на то что результаты (3.36) и (3.37) представляют собой лишь формальное выражение качественной идеи, позже мы обнаружим, что операторы  $v_i$ ,  $a_i^+$  и  $a_i$  имеют широкое практическое применение. Они используются в теории различных возбуждений в периодических структурах; в этой книге мы применим их при рассмотрении ангармонического осциллятора.

Операторы, соответствующие различным фононам, независимы, и, следовательно, они коммутируют. Запишем полный набор соотношений коммутации <sup>1)</sup>:

$$[a_i^+, a_j^+] = [a_i, a_j] = 0, \quad (3.38a)$$

$$[a_i, a_j^+] = \delta_{ij}. \quad (3.38b)$$

Как легко видно, формулы преобразования (3.34) можно применить к гамильтониану и получить

$$H = \sum_{\mathbf{k}j} \hbar\omega(\mathbf{k}j) \left[ a^+(\mathbf{k}j) a(\mathbf{k}j) + \frac{1}{2} \right], \quad (3.39)$$

где мы воспользовались тем свойством, что суммы по  $\mathbf{k}$  обладают симметрией относительно положительных и отрицательных значений:

$$\sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) \equiv \sum_{\mathbf{k}} f(-\mathbf{k}).$$

<sup>1)</sup> Для фермионов соотношения коммутации имеют вид

$$c_i c_j + c_j c_i = c_i^+ c_j^+ + c_j^+ c_i^+ = 0,$$

$$c_i c_j^+ + c_j^+ c_i = \delta_{ij}.$$

Фазовый множитель, упомянутый в конце § 4 настоящей главы, равен 0 или 1 в зависимости от числа заполнения состояний, т. е. от того, занято или свободно каждое состояние. Здесь мы не будем вдаваться в детали, так как это не имеет к нам прямого отношения.

## § 6. Фононный газ

До тех пор пока тепловая энергия кристалла достаточно мала, так что колебания атомов остаются гармоническими, мы можем представлять ее в виде суммы энергий невзаимодействующих частиц. В гармоническом приближении фононы по многим своим свойствам ведут себя подобно идеальному газу. Это весьма близкая аналогия. Кристалл можно рассматривать как сосуд, а фононы — так точечные частицы в  $k$ -пространстве. Все они движутся независимо, и «внутренняя энергия» фононного газа является функцией только температуры (для данной системы).

Число фононов, вообще говоря, не сохраняется. При повышении температуры, когда кристалл получает тепловую энергию, рождаются новые фононы. Химический потенциал (или потенциал Гиббса на одну частицу) для фонона равен нулю, так что для фононов все основные уравнения статистической механики остаются похожими и являются уравнениями для идеального бозе-газа в предельном случае.

В гл. 1 мы обсудили понятие акустической и оптической мод и различие (иногда несколько искусственное) между поперечными и продольными модами. Если  $N$  — число элементарных ячеек, составляющих кристалл (который мы можем считать частью бесконечного кристалла), и  $S$  — число атомов в каждой элементарной ячейке, то, как мы ранее видели, имеется несколько различных типов фононов (все они перечислены в табл. 3.1).

Таблица 3.1

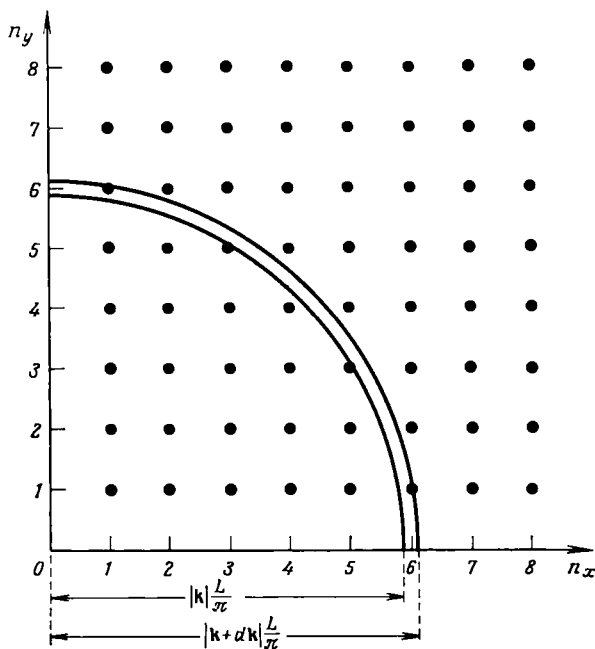
Число различных фононных состояний для кристалла, состоящего из  $N$  элементарных ячеек с  $S$  атомами в каждой

Тип фонона	Количество
Продольный акустический	$N$
Поперечный акустический	$2N$
Продольный оптический	$(S-1)N$
Поперечный оптический	$2(S-1)N$

Если  $S$  больше 2, различие между продольными и поперечными оптическими модами может оказаться незначительным.

Мы уже обсудили вопрос о заполнении состояний и вновь продолжим это обсуждение в следующей главе. Однако вопрос о функции распределения состояний по возможным значениям  $k$  еще не обсуждался. Такая функция распределения называется *плотностью состояний*. Фононы, как мы уже видели, во многом ведут

себя подобно фотонам. Плотность состояний фотонов в полости, содержащей излучение черного тела, можно вывести простым хорошо известным путем. Если предположить, что полость представляет собой куб со стороной  $L$  (это предположение сделано только для удобства рассмотрения, так как результат не должен



Фиг. 3.3. Решетка из точек (не имеющих размеров и соответствующих целым числам), представляющих разрешенные электромагнитные моды в полости, имеющей вид куба.

Показаны только два измерения; третье подразумевается.

зависеть от формы полости), то граничные условия на стенках куба налагают ограничения на разрешенные значения волновых векторов, а именно

$$\mathbf{k} = \left( \pi \frac{n_x}{L}, \pi \frac{n_y}{L}, \pi \frac{n_z}{L} \right), \quad (3.40)$$

где  $n_x$ ,  $n_y$  и  $n_z$  — целые числа. Этот результат следует из решений волнового уравнения на собственные значения. Разрешенные состояния можно представить в трехмерном пространстве с помощью решетки из точек, соответствующих целым числам. На фиг. 3.3 показана двумерная решетка; обобщение на трехмерный случай совершенно очевидно.

Из фиг. 3.3 видно, что число мод, лежащих между  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k} + d\mathbf{k}$ , равно числу точек в первом октанте (все компоненты положитель-



ные) внутри сферического слоя, заключенного между радиусами  $k$ ,  $k + dk$ , т. е.

Число точек, лежащих между  $k$  и  $k + dk =$

$$= \frac{1}{8} \cdot \frac{\text{Объем слоя}}{\text{Объем, занятый каждой точкой}} = \frac{1}{8} \cdot 4\pi k^2 dk \cdot \left(\frac{\pi}{L}\right)^{-3}, \quad (3.41)$$

где  $(\pi/L)^3$  — объем (в единицах  $k^3$ ), занятый каждой точкой. Так как фотон имеет 2 состояния поляризации (оба поперечные) для всех значений  $k$ , то результат следует умножить на 2, откуда получим

$$\rho_k = \left(\frac{k}{\pi}\right)^2, \quad (3.42)$$

где  $\rho_k$  — плотность состояний, а  $\rho_k dk$  — число состояний между  $k$  и  $k + dk$  на единицу объема кристалла. Можно показать, что этот результат совершенно не зависит от формы и объема кристалла.

Модель для фононов, соответствующая излучению в полости черного тела, есть дебаевская модель (§ 2 гл. 1). Плотность фононных состояний в этой модели слегка отличается от плотности состояний (3.42) из-за различного характера волн. Выражение (3.42) выведено для фотонов, имеющих одинаковую скорость в вакууме, в соответствии со специальной теорией относительности. Если предположить, что все фононы имеют одинаковую скорость, то плотность состояний оказалась бы точно в 1,5 раза больше плотности состояний (3.42), так как фонон имеет 3 состояния поляризации. Однако предположение об отсутствии дисперсии является довольно грубым приближением, поэтому плотность состояний в дебаевской модели твердого тела согласно выражению (2.1) (записанному здесь в несколько иной форме) имеет следующий вид:

$$\rho(\omega) = \frac{Z(\omega)}{V} = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2}{V_1^3} + \frac{1}{V_2^3} \right) \omega^2. \quad (3.43)$$

Если же мы выходим за рамки дебаевской модели и рассчитываем динамику решетки в приближении Борна — фон Кармана, то плотность состояний становится значительно более сложной функцией. Далее мы найдем плотность разрешенных состояний, которая очень важна при рассмотрении различных взаимодействий (например, поглощения инфракрасного излучения решеткой). Непосредственный метод нахождения плотности состояний сводится к вычислению частот большого числа мод, равномерно распределенных по первой зоне Бриллюэна, и подсчету частот, приходящихся на интервал  $\delta\omega$  вблизи данной частоты  $\omega$ . Полученную таким образом функцию распределения обозначим  $g(\omega)$ ; ее можно представить графически в зависимости от  $\omega$ . Очевидно, она эквивалентна плотности состояний, так как ее можно нормировать на общее число состояний, которое известно. Функция распределения по частотам для некоторых кристаллов показана в § 12 гл. 2.

## § 7. Сводка основных результатов

В данной главе мы развили представление о *тепловой энергии* кристалла как о совокупности *занятых* колебательных состояний. Речь идет о *фононах*, введенных нами в гл. 1. Мы можем рассматривать увеличение тепловой энергии в кристалле как *рождение* новых фононов. Если кристалл отдает энергию, это значит, что некоторые фононы *уничтожаются*, или *аннигилируют*. Эти процессы увеличения или уменьшения числа фононов, соответствующих разрешенным модам в кристалле, можно представить с помощью квантовомеханических операторов, называемых *операторами рождения и уничтожения*. Последний действует на функцию состояния, в результате чего на один фонон соответствующего сорта становится меньше и кристалл переходит в новое состояние. Оператор рождения увеличивает число фононов на единицу. *Состояние* кристалла можно описать с помощью набора *чисел заполнения*, которые показывают, сколько фононов соответствует каждой из разрешенных мод.

Операторы рождения и уничтожения с помощью простого *преобразования* выражаются через нормальные координаты и импульсы. Произведение оператора рождения (слева) и соответствующего оператора уничтожения есть оператор *числа частиц*, который имеет те же самые собственные состояния, что и гамильтониан, и собственные значения, представляющие собой ряд натуральных положительных целых чисел. *Гамильтониан*, выраженный через операторы рождения и уничтожения, имеет особенно простой вид [см. (3.39)]. Было указано, что благодаря своим свойствам операторы рождения и уничтожения будут играть важную роль в последующих главах этой книги.

*Фононный газ* ведет себя подобно *идеальному газу*. В следующей главе это станет более очевидным. Сравнивая *электромагнитное излучение в полости черного тела* и *дебаевскую модель твердого тела*, можно вывести приближенные выражения *плотности состояний* для кристалла. Для реальных кристаллов требуется проводить значительно больше вычислений, чтобы получить приемлемую плотность состояний. Для изучения этих вопросов можно рекомендовать книгу [2].

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Dirac P. A. M.*, Quantum Mechanics, Clarendon Press, Oxford, 1948. (Имеется перевод: *Дирак П. А. М.*, Принципы квантовой механики, Физматгиз, М., 1960.)
2. *Maradudin A. A., Montroll E. W., Weiss G. H.*, Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation, ed. Seitz and Turnbull, Academic Press, New York, 1963. (Имеется перевод: *Марадудин А., Монтролла Э., Вейсс Дж.*, Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении, изд-во «Мир», М., 1965.)

## СТАТИСТИКА ФОНОНОВ

### § 1. Введение

Мы ввели представление о фононе и развили необходимый формализм для его описания. Кванты колебаний атомов в кристалле можно рассматривать как фононный газ. Мы видели, что имеется качественная аналогия между газом фононов и идеальным газом, т. е. между фононами и фотонами. Если кристалл поглощает энергию, число фононов изменяется, причем их распределение по разрешенным состояниям удовлетворяет соответствующим законам статистической механики. Очевидно, что макроскопические тепловые свойства и элементарные колебательные состояния кристалла связаны законами статистической механики. В этой главе будут приведены понятия из статистической механики, необходимые для нашего рассмотрения, и будет показано, как их можно применять к фононам в твердом теле.

В § 1 гл. 3 было указано, что волновая функция колебательного состояния решетки имеет вид произведения независимых волновых функций отдельных осцилляторов. Если бы частицы были «различимыми», этого было бы достаточно для описания системы. Однако в квантовой статистике мы имеем дело с системами, состоящими из «неразличимых» элементарных объектов. Поэтому при любой перестановке объектов из той же самой системы модуль волновой функции не должен изменяться; сама же волновая функция может изменяться, на что указывает фазовый множитель вида  $e^{i\theta}$ . Все частицы в квантовой статистике делятся на две группы:  $\theta = 0$  (волновая функция симметрична по отношению к перестановке любой пары частиц) и  $\theta = \pi$  (волновая функция антисимметрична по отношению к перестановке любой пары частиц). Частицы, относящиеся к первой группе, называются бозонами (сюда же относятся и фононы), частицы, относящиеся ко второй группе, называются фермионами. Состояние ансамбля одинаковых бозонов, таким образом, правильно описы-

вается нормированной линейной комбинацией всех возможных перестановок их равновесных состояний, соответствующих данным условиям. Такое рассмотрение не создает каких-либо проблем. Оно означает всего лишь, что мы не можем указать точно, какие именно бозоны связаны с данным состоянием; существует только некоторое распределение вероятности, согласно которому, скажем,  $n$  любых бозонов могут находиться в указанном частном состоянии. С принципиальной точки зрения это говорит о том, что при проведении расчетов в квантовой статистике необходимо принимать во внимание, можем ли мы или не можем различать объекты системы.

Атомные осцилляторы *различимы*, так как они локализованы и остаются связанными с фиксированными точками отсчета; кванты энергии неразличимы. Таким образом, имеются две возможности: можно рассматривать твердое тело как ансамбль различных объектов — колеблющихся атомов и использовать распределение Максвелла — Больцмана или же подойти к нему как к газу неразличимых частиц — фононов и тогда применять статистику Бозе — Эйнштейна.

Подробное рассмотрение основных положений, приводящих к необходимым результатам, выходит за рамки данной книги. Мы воспользуемся некоторыми стандартными результатами, которые достаточно хорошо обоснованы, и ограничим наше обсуждение до минимума, позволяющего только понять, что эти результаты находятся в согласии с общей теорией. Более полное рассмотрение читатель может найти в любой стандартной книге по статистической механике; в частности, рекомендуются гл. III, IV, VIII и IX книги Ванье [1].

Различные методы расчета частотного спектра (гл. 2) связаны в конечном счете с использованием термодинамических величин. Эти величины малочувствительны к деталям дисперсии и поэтому не позволяют с достаточной точностью проверить справедливость методов динамики решетки. Усреднение по большому числу частиц ведет к смазыванию всех особенностей поведения системы. Конечно, термодинамические величины можно использовать для сопоставления теории с опытом, но следует помнить, что при этом сравниваются результаты макроскопических измерений (усредненный эффект от большого числа микроскопических частиц системы) со статистическими средними теоретической модели. Это все равно, что сравнивать фотографию толпы футбольных болельщиков, сделанную с большой высоты, с числом билетов, проданных на каждый участок стадиона. И то и другое теряет характерные детали, различного рода погрешности могут взаимно уничтожиться, но тем не менее такое сравнение позволяет сделать общую проверку и вскрыть серьезные ошибки. (Например, классическая теория при предсказании поведения твердого тела

в области низких температур приводит к результатам, расходящимся с результатами эксперимента.) Наиболее полезными являются термодинамические величины, которые можно получить независимо различными путями. Одна из них — характеристическая дебаевская температура (ее можно вычислить теоретически из упругих свойств кристалла или из его теплоемкости) — рассматривается ниже в этой главе.

Важное обстоятельство, указанное в настоящей главе, состоит в том, что ряд наблюдаемых свойств кристалла нельзя интерпретировать в рамках модели совокупности невзаимодействующих нормальных мод. Ангармонические члены в разложении потенциальной энергии являются принципиально важными для понимания (качественного и количественного) ряда физических свойств твердого тела. Эти члены вводятся в рассмотрение в § 4 данной главы. В отличие от статистического усреднения ангармоничность рассматривается только качественно. Аналитические подробности имеются в гл. 5 и 6.

## § 2. Статистика Бозе — Эйнштейна

Заполнение бозонного состояния не ограничено ничем, кроме общего числа имеющихся частиц. В случае ансамбля фононов ограничение связано со стабильностью кристалла. Если тепловая энергия становится слишком большой, кристалл либо изменяет свою структуру, либо разрушается, однако никаких фундаментальных ограничений на статистическое поведение фононов, как для ферми-частиц, нет. Системы частиц, которые описываются антисимметричной волновой функцией, подчиняются статистике Ферми — Дирака. Системы, которые описываются симметричной волновой функцией, подчиняются статистике Бозе — Эйнштейна. Есть 2 различных класса систем, подчиняющихся статистике Бозе — Эйнштейна: 1) число частиц сохраняется (например, газ атомов гелия) и 2) число частиц не сохраняется (например, фононы и фотоны). Оба эти класса по своим свойствам совершенно отличны от систем, подчиняющихся статистике Ферми — Дирака.

Во введении было сказано, что твердое тело можно рассматривать как совокупность различных осцилляторов, подчиняющихся статистике Максвелла — Больцмана. Единственная модель, которую действительно удобно исследовать таким образом, — это модель Эйнштейна. То обстоятельство, что один и тот же результат можно получить, рассматривая физическую систему как ансамбль различных частиц (согласно классической теории) и как ансамбль неразличимых частиц (согласно статистике Бозе — Эйнштейна), является источником некоторой путаницы. По этой причине мы обсудим в общих чертах характерные моменты упо-

мянутых двух подходов. Важно уяснить, что мы имеем дело с разными статистическими процессами расчета, каждый из которых характерен для данной модели. Каждая частица — осциллятор — сама по себе квантовый объект с дискретными уровнями энергии. Статистическое поведение ансамбля одинаковых различных частиц описывается выражением

$$\bar{\eta}_n = e^{\beta(\mu - \varepsilon_n)}, \quad (4.1a)$$

где  $\beta \equiv (k_B T)^{-1}$ ,  $\mu$  — химический потенциал и  $\eta_n$  — число частиц с энергией  $\varepsilon_n$  (соответствующие выражения для всех трех статистик приведены для сравнения в табл. 4.4). Если это выражение применить к ансамблю  $3N$  осцилляторов модели Эйнштейна, то получим

$$3N = \sum_n \bar{\eta}_n = \sum_n e^{\beta(\mu - \varepsilon_n)}; \quad (4.1b)$$

отсюда можно исключить химический потенциал  $\mu$ :

$$\bar{\eta}_n = \frac{3N e^{-\beta \varepsilon_n}}{\sum_n e^{-\beta \varepsilon_n}}. \quad (4.1b)$$

Далее, если

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_E,$$

то полная энергия колебаний

$$E = \sum_n \bar{\eta}_n \varepsilon_n = 3N \hbar \omega_E \frac{\sum_n (n + 1/2) e^{-\beta \hbar \omega_E (n + 1/2)}}{\sum_n e^{-\beta \hbar \omega_E (n + 1/2)}}.$$

Мы можем переписать это выражение в другом виде (полагая для краткости  $\beta \hbar \omega_E = x$ ):

$$E = \frac{3N}{2} \hbar \omega_E - 3N \hbar \omega_E \frac{\frac{\partial}{\partial x} \left( \sum_n e^{-nx} \right)}{\sum_n e^{-nx}}.$$

Последнее равенство можно записать еще и так:

$$E = -3N \hbar \omega_E \frac{\partial}{\partial x} \ln \left( \sum_n e^{-(n + 1/2)x} \right).$$

Замечая, что в любом из написанных выше выражений для  $E$

$$\sum_n e^{-nx} = \frac{1}{1 - e^{-x}},$$

получаем

$$E = \frac{3N}{2} \hbar \omega_E + 3N \hbar \omega_E (e^{\beta \hbar \omega_E} - 1)^{-1}. \quad (4.2)$$

С другой стороны, этот же результат можно непосредственно найти из распределения Бозе — Эйнштейна для среднего числа заполнения бозонов с энергией  $\epsilon_i$ :

$$\bar{\eta}_i = (e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} - 1)^{-1}. \quad (4.3)$$

В модели Эйнштейна предполагается, что существует только один сорт фононов с энергией  $\hbar\omega_E$ . Позже мы увидим, что для фононов  $\mu = 0$ ; следовательно, можно положить  $\bar{\eta}_i \rightarrow \bar{n}$ , откуда получаем

$$E = \hbar\omega_E \cdot 3N\bar{n}. \quad (4.4)$$

Величина (4.4) есть зависящее от температуры слагаемое в выражении (4.2). Нулевая энергия в этом приближении опущена, так как она — постоянная, на которую не влияет распределение фононов.

В первом из этих двух методов мы спрашиваем, сколько осцилляторов ( $\bar{\eta}_0$ ) из  $3N$  (различимых) осцилляторов находится в основном состоянии, сколько осцилляторов ( $\bar{\eta}_1$ ) — в первом возбужденном состоянии, сколько вообще осцилляторов ( $\bar{\eta}_n$ ) — в  $n$ -м возбужденном состоянии? Числа заполнения ( $\bar{\eta}_n$ ), которые мы используем для описания состояния, — это средние числа реальных частиц, находящихся в каждом из разрешенных состояний  $\epsilon_n$ . Очевидно, они должны удовлетворять условию

$$\sum_n \bar{\eta}_n = 3N,$$

где  $N$  — фиксированное число.

Во втором методе мы имеем дело с принципиально другими величинами. Мы спрашиваем, что представляет собой средний (по  $n$ ) уровень возбуждения, на который может быть возбужден осциллятор с частотой  $\omega_E$ .

Теперь уже

$$\bar{n} \neq \bar{\eta}_n,$$

поскольку

$$\bar{n} = \frac{1}{3N} \sum_n n \bar{\eta}_n. \quad (4.5)$$

Следует подчеркнуть, что отсюда можно вернуться назад к уже проделанному подсчету и что числа  $\eta_n$  относятся к различимым, а числа  $n$  — к неразличимым объектам. Для любой модели, кроме модели Эйнштейна, связать эти две величины невозможно.

Выражение (4.2) показывает, что энергия состоит из двух слагаемых. Первое слагаемое (нулевая энергия всех  $3N$  осцилляторов) не зависит от температуры. Второе слагаемое представляет полную энергию  $3N\bar{n}$  квантов, каждый из которых имеет энергию

$\hbar\omega_E$ . Этот результат получен для наиболее простого случая идентичных осцилляторов. Предположим, что мы теперь рассматриваем ряд осцилляторов с частотами  $\omega(\mathbf{k}j)$ . На языке фононов можно спросить: «Сколько имеется в системе фононов  $\overline{n(\mathbf{k}j)}$  с частотой  $\omega(\mathbf{k}j)$ ?» Очевидно, ответ — это выражение (4.3), в котором нужно положить  $\varepsilon_i \equiv \hbar\omega(\mathbf{k}j)$ . Отсюда следует

$$E = \sum_{\mathbf{k}j} \hbar\omega(\mathbf{k}j) \left[ \overline{n(\mathbf{k}j)} + \frac{1}{2} \right], \quad (4.6)$$

где

$$\overline{n(\mathbf{k}j)} = (e^{\beta\hbar\omega(\mathbf{k}j)} - 1)^{-1}, \quad (4.7)$$

причем мы снова полагаем для фононов  $\mu = 0$ .

Рассмотрим значение величины  $\mu$  — химического потенциала. Распределение (4.3) можно применить к идеальному газу Бозе — Эйнштейна из  $N$  частиц. Следовательно,  $\mu$  нужно определить так, чтобы сумма по  $\overline{n(\varepsilon_i)}$  была равна общему числу частиц  $N$ :

$$N = \sum_{\varepsilon_i} (e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - 1)^{-1}. \quad (4.8)$$

Отсюда видно, что  $\mu < \varepsilon_0$  ( $\varepsilon_0$  — наименьшая энергия). В противном случае  $N$  неограниченно возрастает, так как сумма расходится. Это — главное различие в поведении ансамбля фононов (или фотонов) и газа «материальных» частиц. Общее число фононов неограниченно, поэтому химический потенциал должен быть равен нулю (так же и для фотонов). Последнее видно из следующего: число фононов при получении кристаллом тепловой энергии изменяется так, что система стремится к равновесному состоянию [равновесное распределение числа фононов описывается формулой (4.3)]. Условие равновесия, таким образом, для данного кристалла имеет вид

$$\left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_T = 0. \quad (4.9)$$

Согласно термодинамике, свободная энергия Гельмгольца  $F$  определяется формулой

$$F = E - TS = -PV + \mu N \quad (4.10)$$

(см., например, Земански [2]). Чтобы удовлетворить условию (4.9), следует в (4.10) положить  $\mu = 0$ .

Мы показали [см. (4.1в)], что  $\mu$  всегда можно исключить из распределения Максвелла — Больцмана. В выражении (4.8) это можно сделать только в специальных случаях. Если химический потенциал  $\mu \neq 0$ , то его обычно следует сохранять в выражениях до самого конца вычислений, а затем определить эмпирически.



Распределение (4.7) впервые ввел Планк [3] при исследовании проблемы распределения энергии в спектре черного тела. Теперь, задним числом, мы понимаем смысл его предположений. Он отказался от обычного тогда представления и предположил, что энергия излучения может испускаться и поглощаться только дискретными порциями — квантами. Это соответствует квантовомеханической картине процессов поглощения и испускания, сопровождающих переходы между дискретными энергетическими уровнями. В противоположность классическому закону Рэля — Джинса, который правдоподобен только при высоких температурах, закон для распределения энергии Планка описывает наблюдения очень точно. Используя формулу (3.42) для плотности фотонных состояний и выражение (4.7) для среднего числа фотонов, находим энергию в интервале частот от  $\omega$  до  $\omega + d\omega$ :

$$E(\omega) d\omega = \hbar\omega Z(\omega) n(\omega) d\omega, \quad (4.11)$$

где

$$Z(\omega) d\omega = V \frac{k^2}{\pi^2} dk = V \frac{\omega^2}{c^3 \pi^2} d\omega.$$

Отсюда получаем закон Планка для распределения энергии

$$E(\omega) = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}. \quad (4.12)$$

Среднее значение энергии в данной моде равно

$$\overline{\varepsilon}(\omega) = \overline{n}(\omega) \hbar\omega. \quad (4.13)$$

Отсюда без труда можно найти выражение для флуктуаций около этого среднего значения. Среднеквадратичное отклонение  $\Delta n$  числа частиц в моде дается выражением

$$\Delta n = (\overline{n^2} - \overline{n}^2)^{1/2} \quad (4.14)$$

и

$$\overline{n^2} = \frac{\sum_n n^2 e^{-nx}}{\sum_n e^{-nx}}, \quad (4.15)$$

где  $x \equiv \beta\hbar\omega$ . Далее, используя тот же результат, что и раньше для суммы по  $n$ , находим

$$\overline{n^2} = (1 - e^{-x}) \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left( \sum_n e^{-nx} \right) = (1 - e^{-x}) \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left( \frac{1}{1 - e^{-x}} \right).$$

Дифференцируя это выражение и учитывая (4.7), получаем

$$\overline{n^2} = \overline{n} + 2\overline{n}^2. \quad (4.16)$$

Таблица 4.1

## Данные для эйнштейновского твердого тела

Среднее число заполнения  $\bar{n}$ , общее число фононов на моль  $n_{\text{общ}}$  и функция Эйнштейна приведены для различных температур.

$$x = \beta \hbar \omega_E, \quad F_E = \frac{C_V}{3Nk_B} = x^2 e^x (e^x - 1)^{-2}$$

Частота	T, К	x	exp (x)	$\bar{n}$	$n_{\text{общ}} \times 10^{-26}$	$F_E (x)$
$\omega_E = 10^{11} \text{c}^{-1}$	1	0,764	2,15	0,872	0,016	0,953
	2	0,382	1,47	2,15	0,039	0,988
	3	0,255	1,29	3,45	0,062	0,995
	4	0,191	1,21	4,75	0,086	0,997
	5	0,153	1,17	6,06	0,109	0,998
	10	0,076	1,08	12,6	0,228	0,999
	20	0,038	1,04	25,7	0,464	1,000
	30	0,026	1,03	38,8	0,701	1,000
	40	0,019	1,02	51,9	0,937	1,000
	50	0,015	1,02	65,0	1,17	1,000
	100	0,007	1,01	130	2,36	1,000
$\omega_E = 10^{12} \text{c}^{-1}$	1	7,64	2080	0,000 <sub>5</sub>	10 <sup>-5</sup>	0,335
	2	3,82	45,6	0,022	0,000 <sub>4</sub>	0,744
	3	2,55	12,8	0,085	0,001 <sub>5</sub>	0,875
	4	1,91	6,75	0,174	0,003	0,927
	5	1,53	4,61	0,277	0,005	0,953
	10	0,76	2,15	0,872	0,016	0,988
	20	0,38	1,47	2,15	0,039	0,997
	30	0,26	1,29	3,45	0,062	0,999
	40	0,19	1,21	4,75	0,086	0,999
	50	0,15	1,17	6,06	0,109	1,000
	60	0,13	1,14	7,36	0,133	1,000
	70	0,11	1,12	8,67	0,157	1,000
	80	0,10	1,10	9,98	0,180	1,000
90	0,08	1,09	11,3	0,204	1,000	
100	0,076	1,08	12,6	0,228	1,000	
$\omega_E = 10^{13} \text{c}^{-1}$	1	76,4	10 <sup>33</sup>	10 <sup>-33</sup>	10 <sup>-34</sup>	10 <sup>-29</sup>
	2	38,2	10 <sup>16</sup>	10 <sup>-16</sup>	10 <sup>-18</sup>	10 <sup>-13</sup>
	3	25,5	10 <sup>11</sup>	10 <sup>-11</sup>	10 <sup>-13</sup>	10 <sup>-8</sup>
	4	19,1	10 <sup>8</sup>	10 <sup>-8</sup>	10 <sup>-10</sup>	10 <sup>-5</sup>
	5	15,3	10 <sup>6</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-8</sup>	10 <sup>-4</sup>
	10	7,64	2080	0,000 <sub>5</sub>	10 <sup>-5</sup>	0,028
	20	3,82	45,6	0,022	0,000 <sub>4</sub>	0,335
	30	2,55	12,8	0,085	0,001 <sub>5</sub>	0,598
40	1,91	6,75	0,174	0,003	0,744	

Таблица 4.1 (продолжение)

Частота	T, К	$x$	$\exp(x)$	$\bar{n}$	$n_{\text{общ}} \times 10^{-26}$	$F_E(x)$
$\omega_E = 10^{13} \text{ с}^{-1}$	50	1,53	4,61	0,277	0,005	0,826
	60	1,27	3,57	0,389	0,007	0,875
	70	1,09	2,98	0,506	0,009	0,906
	80	0,95	2,60	0,626	0,011	0,927
	90	0,85	2,34	0,748	0,014	0,942
	100	0,76	2,15	0,872	0,016	0,953
	500	0,15	1,17	6,06	0,109	0,998

Подставляя выражение (4.16) в (4.14), имеем

$$\Delta n = (\bar{n} + \bar{n}^2)^{1/2}. \quad (4.17)$$

Отсюда для отношения флуктуации к величине среднего числа заполнения получаем

$$\frac{\Delta n}{\bar{n}} = \left(1 + \frac{1}{\bar{n}}\right)^{1/2}, \quad (4.18)$$

$$\frac{\Delta n}{\bar{n}} = (1 + e^{\beta \hbar \omega} - 1)^{1/2} = e^{\beta \hbar \omega / 2}. \quad (4.19)$$

Это выражение всегда больше единицы, и следует помнить, что оно выведено для фотонного поля, а не для системы частиц. Для устойчивой моды (стоячей волны в полости), которая постоянно возбуждается, интенсивность меняется во времени от нуля до удвоенного среднего значения (так как она является синусоидальной функцией). Число  $n$  возрастает, когда  $e^{\beta \hbar \omega}$  уменьшается, и отношение  $\Delta n / \bar{n}$  для низких частот или высоких температур приближается к 1. Для моды, возбуждаемой только на короткие периоды времени, флуктуации значительно больше.

Те же самые соображения применимы к фононам в твердом теле, поэтому предыдущие результаты можно использовать для рассмотрения термодинамических свойств кристалла. Эти соображения можно подкрепить данными, приведенными в табл. 4.1 для эйнштейновского твердого тела.

Величина  $\omega_E$  характеризует кристалл, и из табл. 4.1 видно, что по мере увеличения сил связи (большие частоты осциллятора) число фононов при данной температуре уменьшается. Согласно модели Эйнштейна, в кристалле с сильным межатомным взаимодействием имеется меньше фононов, чем в кристалле с более слабым межатомным взаимодействием при той же температуре. Интуитивно это ясно, поскольку в первом случае требуется больше энергии на одно возбуждение, чем во втором.

Таблица 4.2

Значения функции Эйнштейна  $F_E = \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} = \frac{C_V \text{ (Эйнштейн)}}{3 N k_B}$  для удельной теплоемкости

$x$	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
0	1,000	0,9992	0,9967	0,9925	0,9868	0,9794	0,9705	0,9602	0,9483	0,9352
1	0,9207	0,9050	0,8882	0,8703	0,8515	0,8319	0,8114	0,7904	0,7687	0,7466
2	0,7241	0,7013	0,6783	0,6552	0,6320	0,6089	0,5859	0,5631	0,5405	0,5182
3	0,4963	0,4747	0,4536	0,4330	0,4129	0,3933	0,3743	0,3558	0,3380	0,3207
4	0,3041	0,2881	0,2726	0,2578	0,2436	0,2300	0,2170	0,2046	0,1928	0,1815
5	0,1707	0,1605	0,1508	0,1416	0,1329	0,1246	0,1168	0,1094	0,1025	0,9589
6	0,8968	0,8383	0,7833	0,7315	0,6828	0,6371	0,5942	0,5539	0,5162	0,4808
7	0,4476	0,4166	0,3876	0,3605	0,3351	0,3115	0,2894	0,2687	0,2495	0,2316
8	0,2148	0,1993	0,1848	0,1713	0,1587	0,1471	0,1362	0,1261	0,1168	0,1081
9	0,1000	0,0925	0,0855	0,0791	0,0731	0,0676	0,0624	0,0577	0,0533	0,0492
10	0,0454	0,0419	0,0387	0,0357	0,0329	0,0304	0,0280	0,0258	0,0238	0,0219

Таблица 4.3

Значения функции Дебая  $F_D = \frac{12}{x^3} \left( \int_0^x \frac{y^3 dy}{e^y - 1} - \frac{3x}{e^x - 1} \right) = \frac{C_V \text{ (Дебай)}}{3 N k_B}$  для удельной теплоемкости

$x$	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
0	1,000	0,9995	0,9980	0,9955	0,9920	0,9876	0,9822	0,9759	0,9687	0,9606
1	0,9517	0,9420	0,9315	0,9203	0,9085	0,8960	0,8828	0,8692	0,8550	0,8404
2	0,8254	0,8100	0,7943	0,7784	0,7622	0,7459	0,7294	0,7128	0,6961	0,6794
3	0,6628	0,6461	0,6296	0,6132	0,5968	0,5807	0,5647	0,5490	0,5334	0,5181
4	0,5031	0,4883	0,4738	0,4595	0,4456	0,4320	0,4187	0,4057	0,3930	0,3807
5	0,3686	0,3569	0,3455	0,3345	0,3237	0,3133	0,3031	0,2933	0,2838	0,2745
6	0,2656	0,2569	0,2486	0,2405	0,2326	0,2251	0,2177	0,2107	0,2038	0,1972
7	0,1909	0,1847	0,1788	0,1730	0,1675	0,1622	0,1570	0,1521	0,1473	0,1426
8	0,1382	0,1339	0,1297	0,1257	0,1219	0,1182	0,1146	0,1111	0,1078	0,1046
9	0,1015	0,0985	0,0956	0,0928	0,0901	0,0875	0,0850	0,0826	0,0803	0,0780
10	0,0758	0,0737	0,0717	0,0697	0,0678	0,0660	0,0642	0,0625	0,0609	0,0593

В табл. 4.2 приведены значения функции Эйнштейна для удельной теплоемкости в интервале значений  $x$  ( $\equiv \beta \hbar \omega_E$ ) от 0 до 10,9. Полезно проделать обратные вычисления, т. е. найти эффективную эйнштейновскую температуру, если теплоемкость  $C_V$  известна из других источников. Беатти [4] составил таблицу функции Дебая  $F_D$  для удельной теплоемкости от  $x = 0$  до  $x = 24$  (через каждые 0,01). Вне этого интервала она пропорциональна  $x^{-2}$ . В табл. 4.3 приведены значения функции Дебая  $F_D$  для удельной теплоемкости в интервале значений от 0 до 10,9 (ср. табл. 4.2). Из табл. 4.3 видно, что для больших  $x$  (низкие температуры) функция Дебая принимает большие значения, чем функция Эйнштейна. Это связано с тем, что в последней не учитываются низкие частоты, вклад которых особенно значителен при низких температурах. При высоких температурах обе функции приближаются к классическому результату.

### § 3. Сравнение с другими статистиками

Электроны и другие частицы с полужелым спином не подчиняются статистическим законам, которые мы обсуждали в § 2 настоящей главы. Физические системы делятся на два различных неперекрывающихся класса: подчиняющиеся статистике Бозе — Эйнштейна и подчиняющиеся статистике Ферми — Дирака. Так как мы в первую очередь интересуемся фононами, которые относятся к первой группе, обсуждение свойств фермионов мы ограничим кратким указанием их основных особенностей.

Среднее число заполнения для ферми-системы дается выражением

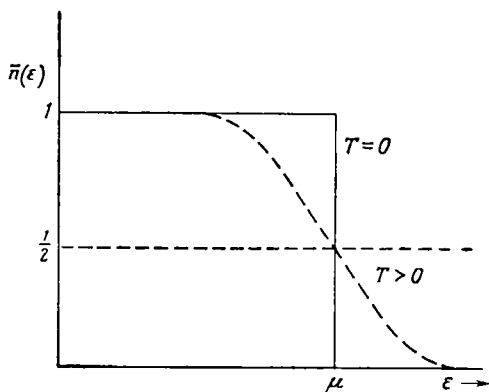
$$\bar{n}(\epsilon) = (e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1)^{-1}; \quad (4.20)$$

это число никогда не превышает единицы (фиг. 4.1). Оно представляет собой взвешенное среднее разрешенных чисел заполнения  $n = 0$  или  $n = 1$ . Для электронной системы химический потенциал  $\mu$  обычно называют «уровнем Ферми». Это энергия, при которой среднее число заполнения всегда равно  $1/2$ . Для энергий, больших  $\mu$ , среднее число заполнения  $\bar{n}(\epsilon)$  всегда меньше  $1/2$ ; для энергий, меньших  $\mu$ , среднее число заполнения  $\bar{n}(\epsilon)$  всегда больше  $1/2$ .

При высоких температурах и низких плотностях выражения (4.20) для фермионов и (4.3) для бозонов приближаются к одному и тому же пределу. Это — классический предел (статистика Максвелла — Больцмана):

$$\begin{array}{l} \text{Ферми — Дирак} \quad \bar{n} = (e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1)^{-1} \\ \text{Бозе — Эйнштейн} \quad \bar{n} = (e^{\beta(\epsilon - \mu)} - 1)^{-1} \end{array} \rightarrow e^{-\beta(\epsilon - \mu)}.$$

Таким образом, при высоких температурах и низких плотностях можно использовать статистику Максвелла — Больцмана. Последней удовлетворяет идеальный газ. Электроны в полупроводнике с малой плотностью носителей также хорошо описываются классической статистикой. В тех случаях когда эта статистика справедлива, получение результатов значительно облегчается. Совпадение выражений для двух статистик (Ферми — Дирака и Бозе — Эйнштейна) в предельном случае имеет место, только если  $\mu \neq 0$ ,



Фиг. 4.1. Функция  $\bar{n}(\epsilon)$  для ферми-системы.

$\mu = \epsilon_F$  — уровень Ферми. При  $T=0$  все состояния ниже  $\epsilon_F$  заняты, а выше  $\epsilon_F$  свободны. При увеличении  $T$  частицы из состояний, лежащих ниже  $\epsilon_F$ , переходят в состояния, лежащие выше  $\epsilon_F$ , поэтому ниже  $\epsilon_F$  появляются незаполненные состояния.

т. е. для фиксированного числа частиц. Эти частицы распределяются по многим уровням, и все 3 выражения для  $\bar{n}(\epsilon)$  при высокой температуре и низкой плотности будут меньше единицы. Если  $\mu = 0$ , то выражения перестают быть эквивалентными и  $\sum_{\epsilon} \bar{n}(\epsilon)$  возрастает с температурой. Однако классический предел все еще можно получить. Разлагая экспоненту для высоких температур ( $\beta$  мало) в ряд

$$e^{\beta\hbar\omega} \approx 1 + \beta\hbar\omega$$

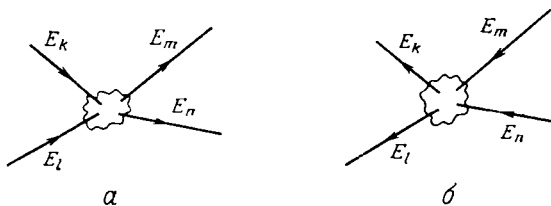
и подставляя это разложение в зависящее от температуры слагаемое в (4.2), получаем

$$E_{\text{классич}} = 3N\hbar\omega \frac{1}{\beta\hbar\omega} = 3Nk_B T.$$

Если система находится в каком-то неравновесном состоянии, она будет релаксировать к равновесному состоянию за счет перераспределения энергий частиц. Поэтому взаимодействия между частицами должны отражать их статистическое поведение. Когда равновесие достигнуто, взаимодействия не должны более изменять

состояние системы. Предположим, что, исходя из интуитивных соображений, мы нашли уравнения, которые могут описывать эти переходы. Пусть  $E_k$  и  $E_l$  — энергии двух взаимодействующих частиц; в результате взаимодействия появляются две частицы с энергиями  $E_m$  и  $E_n$  (фиг. 4.2, а). Плотность состояний обозначим  $\rho_k$  и т. д., так что  $\rho_k dE_k$  — число состояний между  $E_k$  и  $E_k + dE_k$ . Числа заполнения состояний есть  $n_k$  и т. д., так что  $n_k dE_k$  — число частиц с энергиями между  $E_k$  и  $E_k + dE_k$ .

В случае системы с дискретными энергетическими уровнями плотность состояний  $\rho_k$  и т. д. будет характеризовать вырождение, а  $n_k$  и т. д. — среднее число заполнения для состояний с энергией



Фиг. 4.2. Взаимодействие двух частиц.

а — прямой процесс;  $E_k$  и  $E_l$  — энергии частиц до взаимодействия,  $E_m$  и  $E_n$  — энергии частиц после взаимодействия. Детали взаимодействия не рассматриваются.  
б — обратный процесс.

$E_k$  и т. д. Можно ожидать, что скорости переходов увеличиваются, если возрастает

- а) плотность состояний  $m$  и  $n$ ,
- б) заполнение состояний  $k$  и  $l$ .

Но что такое заполнение конечных состояний? Как оно влияет на переходы, если некоторые или все состояния, в которые может перейти частица, заполнены? Есть три возможности:

- 1) скорость перехода уменьшается,
- 2) скорость перехода не изменяется,
- 3) скорость перехода возрастает.

Рассмотрим теперь выражения для скоростей перехода, соответствующие этим возможностям:

$$1) \text{ скорость перехода} = A_1 n_k n_l (\rho_m - n_m) (\rho_n - n_n); \quad (4.21a)$$

$$2) \text{ скорость перехода} = A_2 n_k n_l \rho_m \rho_n; \quad (4.21б)$$

$$3) \text{ скорость перехода} = A_3 n_k n_l (\rho_m + n_m) (\rho_n + n_n), \quad (4.21в)$$

где  $A_1$  и т. д. — коэффициенты пропорциональности.

*Случай 1.* Когда равновесие достигнуто, скорость обратного перехода (фиг. 4.2, б) должна быть равна скорости прямого пере-

(хода фиг. 4.2, а). Следовательно,

$$A_1 n_k n_l (\rho_m - n_m) (\rho_n - n_n) = A_1 n_m n_n (\rho_k - n_k) (\rho_l - n_l). \quad (4.22)$$

Деля обе части выражения (4.22) на  $A_1 n_m n_n n_k n_l$  и замечая, что

$$\frac{n_k}{\rho_k} = f_k,$$

где  $f_k$  — функция распределения, находим

$$\left(\frac{1}{f_m} - 1\right) \left(\frac{1}{f_n} - 1\right) = \left(\frac{1}{f_k} - 1\right) \left(\frac{1}{f_l} - 1\right). \quad (4.23)$$

Так как  $f_k$  — функция  $E_k$ , а  $f_l$  — функция  $E_l$  и т. д., можно написать

$$g(E_m) g(E_n) = g(E_k) g(E_l), \quad (4.24a)$$

где  $g$  — функция, которую нужно определить. К уравнению (4.24a) можно добавить закон сохранения энергии:

$$E_m + E_n = E_k + E_l. \quad (4.24b)$$

Единственное решение, удовлетворяющее (4.24a) и (4.24b), имеет следующий вид:

$$E_k = B \log [A g(E_k)],$$

где  $A$  и  $B$  — постоянные. Предполагая, что основание логарифма натуральное, получаем

$$g(E_k) = \frac{1}{A} e^{E_k/B}. \quad (4.25)$$

Из соотношений (4.23) — (4.25) находим

$$f(E_k) = \left(\frac{1}{A} e^{E_k/B} + 1\right)^{-1}. \quad (4.26)$$

*Случай 2.* Напишем уравнение, соответствующее уравнению (4.23):

$$f_m f_n = f_k f_l. \quad (4.27)$$

По тем же соображениям, как и для (4.23), уравнение (4.27) имеет решение вида

$$f(E_k) = A e^{-E_k/B}. \quad (4.28)$$

*Случай 3.* Напишем уравнение, соответствующее уравнениям (4.23) и (4.27):

$$\left(\frac{1}{f_m} + 1\right) \left(\frac{1}{f_n} + 1\right) = \left(\frac{1}{f_k} + 1\right) \left(\frac{1}{f_l} + 1\right). \quad (4.29)$$

Его решение имеет вид

$$f(E_n) = \left(\frac{1}{A} e^{E_n/B} - 1\right)^{-1}. \quad (4.30)$$



## Краткая сводка основных черт поведения фермионов, максвеллионов и бозонов

	Ферми — Дирак	Маквелл — Больцман	Бозе — Эйнштейн
Скорость перехода пропорциональна ( $\rho$ и $n$ относятся к конечным состояниям)	$\rho - n$	$\rho$	$\rho + n$
Влияние $n$ на переход	Препятствует	Не влияет	Способствует
Вероятность $P_i$ того, что состояние $\varepsilon_i$ имеет число заполнения $n_i$	$(e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1)^{-1}$ ( $n_i = 1$ )	$\frac{1}{n_i!} \frac{e^{\beta n_i (\mu - \varepsilon_i)}}{\exp(e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)})}$	$[1 - e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)}] e^{\beta n_i (\mu - \varepsilon)}$
Среднее число заполнения $\bar{n}_i$ состояния $\varepsilon_i$	$(e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1)^{-1}$	$e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}$	$(e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - 1)^{-1}$
(т. е. $\sum_i n_i P_i$ )			

**Примечание**

В статистике Ферми — Дирака  $P_i = \bar{n}_i$ ; это совпадение происходит потому, что  $n_i$  есть взвешенное среднее 0 и 1.

Сразу видно, что эти три случая соответствуют статистикам Ферми — Дирака, Максвелла — Больцмана и Бозе — Эйнштейна. Постоянные  $A$  и  $B$  равны  $e^{\mu}$  и  $k_B T$  соответственно.

Интересен процесс заполнения конечных состояний. Если ферми-состояние заполнено, принцип Паули запрещает другим частицам занимать его; в случае 1 именно это предполагается, поэтому он приводит к функции распределения Ферми — Дирака. Поведение частиц, которые удовлетворяют статистике Максвелла — Больцмана, не зависит от того, заполнены конечные состояния или нет. Возможно, наиболее важная особенность поведения системы бозонов (случай 3) состоит в том, что скорости переходов для них увеличиваются с заполнением. Вероятность перехода в данное состояние больше, если оно занято. Отсюда вытекают важные следствия поведения бозе-систем. Из сравнения этих трех статистик видно, что только для различных частиц имеется статистическая независимость. Однако числа заполнения (и вероятности заполнения) данного состояния не зависят от заполнения других состояний для всех трех случаев до тех пор, пока заполнение всех состояний не зависит от температуры. В табл. 4.4 приведены наиболее важные результаты статистического рассмотрения поведения различных систем.

Для случая взаимодействия двух фононов мы можем написать  $\rho = 1$ , и тогда можно считать, что индексы отвечают различным значениям величины  $k_j$  каждого рассматриваемого фонона. Взаимодействие фононов подробно обсуждается в следующей главе.

#### § 4. Средние значения

Квантовомеханическое усреднение выполняется с помощью «матрицы плотности» [5]. Она вводится для описания смешанных состояний, даже если их нельзя представить с помощью волновой функции, являющейся линейной комбинацией ортогональных собственных функций *какого-либо одного* полного множества. Смешанное состояние возникает, когда имеется большое число независимых частиц. Рассмотрим подсистему, характеризующуюся координатами  $x_{ss}$ , системы, описываемой координатами  $x$  и  $x_{ss}$ . Волновая функция всей системы имеет вид  $\psi(x, x_{ss})$ . Если между подсистемой и всей остальной частью системы имеется какое-либо взаимодействие,  $x$  всегда входит в волновую функцию, с помощью которой мы пытаемся описать эту подсистему. Следовательно, волновая функция подсистемы зависит не только от собственных координат. Пример этому — контроль внешней температуры с помощью изотермического контакта.

Чтобы найти ожидаемое значение некоторой наблюдаемой величины, которую представляет оператор  $O$ , сначала нужно найти

ожидаемое значение в одном из «точных состояний», т. е.

$$\langle O(i) \rangle = \int \psi_i^* O \psi_i d\tau. \quad (4.31)$$

Тогда среднее по всем точным состояниям имеет вид

$$\langle O \rangle = \sum_i W(i) \langle O(i) \rangle, \quad (4.32)$$

где  $W(i)$  — весовые множители.

Произвольное точное состояние подсистемы  $\psi(i)$  можно представить как линейную комбинацию собственных волновых функций  $\psi_m$  (для данных координат  $x$ , т. е. для заданных внешних условий):

$$\psi(i) = \sum_m a_m(i) \psi_m. \quad (4.33)$$

Используя разложение (4.33) вместе с (4.32) и (4.31), получаем

$$\langle O \rangle = \sum_i W(i) \sum_{mn} O_{mn} a_m^*(i) a_n(i), \quad (4.34)$$

где

$$O_{mn} \equiv \int \psi_m^* O \psi_n d\tau.$$

Следовательно, мы можем написать

$$\langle O \rangle = \sum_{mn} O_{mn} \rho_{nm} = \sum_m (O\rho)_{mn} = \text{Sp} \{O\rho\}, \quad (4.35)$$

где

$$\rho_{nm} \equiv \sum_i W(i) a_m^*(i) a_n(i).$$

Операторы  $O$  и  $\rho$ , входящие в шпур, имеют матричное представление. Оператор  $\rho$  есть *матрица плотности*; он определяет данное смешанное состояние. Элементы матрицы  $\rho$  могут быть комплексными, и не все они независимы, так как матрица должна быть эрмитовой (т. е.  $\rho_{mn} = \rho_{nm}^*$ ), чтобы ожидаемые значения  $O$  были действительными. Далее  $\text{Sp} \{\rho\} = 1$ , так что ожидаемая величина единичного оператора равна 1. (Физически это значит, что сумма вероятностей для системы находиться в каждом из всех возможных состояний равна единице, т. е. система определено находится в каком-то из состояний.) Если число собственных состояний частиц системы мало, можно явно выписать элементы матрицы  $\rho$ . Если система имеет  $r$  состояний, нужно провести  $r^2 - 1$  измерение для определения всех элементов матрицы  $\rho$ .

Обращаясь к ансамблю (большому числу идентичных независимых действующих систем, каждая из которых описывается состояниями  $\phi_m$ ), можно сказать, что состояние ансамбля представляет

собой суперпозицию разрешенных состояний систем, взвешенных с помощью бoльцмановской функции распределения. Это можно показать следующим образом. Из выражения (4.35) имеем

$$\langle N \rangle = \text{Sp} \{ \rho N \},$$

$$E = \langle H \rangle = \text{Sp} \{ \rho H \},$$

так что число компонентов  $\langle N \rangle$  и общая энергия  $E$  фиксированы. Далее, энтропию  $S$  можно выразить через матрицу плотности, так как она логарифмически зависит от всех возможных комбинаций микросостояний, а матрица  $\rho$ , по определению, также содержит эти комбинации. Следовательно, мы пишем

$$S = \text{Sp} \{ \rho k_B \ln \rho \}. \quad (4.36)$$

Варьируя  $S/k_B$  и вводя  $\alpha \langle N \rangle$  и  $\beta \langle H \rangle$ , где  $\alpha$  и  $\beta$  — неопределенные множители [так как вариации  $\delta \langle N \rangle$  и  $\delta \langle H \rangle$  равны нулю], можно легко показать, что

$$\rho = Z^{-1} e^{-\alpha N - \beta H}, \quad (4.37a)$$

где  $\alpha = -\mu/k_B T$  ( $\mu$  — химический потенциал),  $\beta = 1/k_B T$  и

$$Z \equiv \text{Sp} \{ e^{-\alpha N - \beta H} \}. \quad (4.37b)$$

В качестве примера найдем среднее число частиц, находящихся в энергетическом состоянии  $\epsilon_i$ . Используя обозначения из гл. 3, пишем

$$H = \sum_i \epsilon_i a_i^\dagger a_i, \quad (4.38a)$$

$$n_i = a_i^\dagger a_i. \quad (4.38b)$$

Используя далее выражения (4.35) и (4.37), находим

$$\langle n_i \rangle = \text{Sp} \{ \rho a_i^\dagger a_i \}, \quad (4.39a)$$

где

$$\rho = Z^{-1} e^{-\sum_i \beta (\epsilon_i - \mu) n_i}$$

Уравнение (4.39a) можно представить в виде

$$\langle n_i \rangle = \text{Sp} \{ e^X Y a_i \} Z^{-1} = \text{Sp} \{ a_i e^X Y \} Z^{-1}, \quad (4.39b)$$

где

$$X = -\sum_i \beta (\epsilon_i - \mu) n_i, \quad Y = a_i^\dagger.$$

Последний шаг в (4.39b) сделан на основании циклической теоремы о шпурах матриц. Это общая теорема, которая утверждает, что если  $X$  и  $Y$  удовлетворяют соотношению

$$[X, Y] = \sigma Y, \quad (4.40a)$$

где  $\sigma$  — постоянная, то

$$e^X Y e^{-X} = e^\sigma Y, \quad (4.40б)$$

или, умножая обе части справа на  $e^X$ , имеем

$$e^X Y = e^\sigma Y e^X. \quad (4.40в)$$

Операторы  $X$  и  $Y$ , входящие в (4.39б), в силу своего определения удовлетворяют условию (4.40а). Таким образом, мы можем применить равенство (4.40в) к уравнению (4.39б), в результате получим

$$\langle n_i \rangle = Z^{-1} \text{Sp} \{ a_i e^\sigma Y e^X \}.$$

Из соотношения коммутации (3.13б) и условия (4.40а) находим, что  $\sigma = \beta (\mu - \epsilon_i)$  (все другие члены в сумме по  $i$  коммутируют с  $a_i^\dagger$ ) и множитель  $e^\sigma$  можно вынести из-под знака шпура; таким образом, имеем

$$\langle n_i \rangle = Z^{-1} \text{Sp} \{ a_i a_i^\dagger e^X \} e^\sigma. \quad (4.41)$$

Вычисляя правую часть (4.39б) и (4.41), мы видим, что

$$Z^{-1} \text{Sp} \{ e^X a_i^\dagger a_i \} = Z^{-1} e^\sigma \text{Sp} \{ a_i a_i^\dagger e^X \} = Z^{-1} e^\sigma \text{Sp} \{ (1 + a_i^\dagger a_i) e^X \}$$

и

$$\langle n_i \rangle = e^\sigma \text{Sp} \{ \rho \} + e^\sigma \langle n_i \rangle,$$

т. е.

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{-\sigma} - 1} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} - 1} \quad (4.42)$$

есть среднее число заполнения для бозонов, как мы и предполагали. Следовательно, матрица плотности, определяемая формулами (4.37), описывает то же самое статистическое поведение, какое мы рассматривали ранее. Этот простой пример показывает достоинства новой техники расчетов по сравнению с методом Гамильтона, так как последний более сложен.

Предположим теперь, что мы имеем гамильтониан вида

$$H = H_0 + H', \quad (4.43)$$

где гамильтониан  $H_0$  можно точно диагонализировать, а гамильтониан  $H'$  зависит от членов более высокого порядка и его нельзя точно диагонализировать одновременно с  $H_0$  (т. е.  $H_0$  и  $H'$  не коммутируют). Здесь мы впервые вводим в рассмотрение негармонические члены. Далее мы увидим, что их возникновение связано с взаимодействиями между фононами. Так как в первую очередь нас интересуют колебательные системы, а не химические, мы можем упростить анализ, предположив, что  $\mu = 0$ . Затем на основании определения (4.37б), где  $\beta = (k_B T)^{-1}$ , имеем

$$Z = \text{Sp} \{ e^{-\beta(H_0 + H')} \}. \quad (4.44)$$

Задача разделения эффектов от гамильтонианов  $H_0$  и  $H'$  нетривиальна, так как  $H_0$  и  $H'$  не коммутируют, т. е.

$$e^{-\beta(H_0+H)} \neq e^{-\beta H_0} e^{-\beta H'};$$

это легко можно проверить, разложив экспоненты в ряды. Однако мы можем написать разложение для  $Z$  в виде степенного ряда, которое полезно, если гамильтониан  $H'$  таков, что ряд сходится. Определим оператор эволюции системы  $G(\beta, H', H_0)$ :

$$e^{-\beta(H_0+H')} = e^{-\beta H_0} G(\beta, H', H_0). \quad (4.45a)$$

Отсюда

$$G(\beta, H', H_0) = e^{\beta H_0} e^{-\beta(H_0+H')}. \quad (4.45b)$$

Для производной  $G(\beta, H', H_0)$  по  $\beta$  имеем

$$\frac{\partial G(\beta, H', H_0)}{\partial \beta} = -e^{\beta H_0} H' e^{-\beta(H_0+H')}. \quad (4.46)$$

Следовательно, интегрируя выражение (4.46), можно представить  $G(\beta, H', H_0)$  в виде

$$G(\beta, H', H_0) - 1 = - \int_0^\beta e^{\beta H_0} H' e^{-\beta(H_0+H')} d\beta \quad (4.47)$$

[—1 появляется при подстановке нижнего предела при интегрировании левой части уравнения (4.46), поскольку из уравнения (4.45b) следует, что  $G = 1$ , когда  $\beta = 0$ .] Поскольку это формальный процесс, а не имеющее физического смысла интегрирование по температуре, перейдем к немой переменной  $p$  и перепишем выражение (4.47) в виде

$$G(\beta, H', H_0) = 1 - \int_0^1 e^{p\beta H_0} H' e^{-p\beta(H_0+H')} \beta dp, \quad (4.48)$$

где теперь  $\beta$  — постоянная, равная  $(k_B T)^{-1}$ .

Мы построим ряд, подставляя (4.45a) в уравнение (4.48), а затем, чтобы заменить  $G(\beta, H', H_0)$  в интеграле, снова используем уравнение (4.48). Этот процесс можно продолжать до бесконечности, в результате появляются члены все более высокого порядка, содержащие  $e^{-\beta(H_0+H')}$ . Первые несколько членов имеют вид

$$G(\beta, H', H_0) = 1 - \int_0^1 e^{p\beta H_0} H' e^{-p\beta H_0} \beta dp + \\ + \int_0^1 e^{p\beta H_0} H' e^{-p\beta H_0} \left\{ \int_0^1 e^{q p \beta H_0} H' e^{-q p \beta H_0} p \beta dq \right\} \beta dp + \dots \quad (4.49)$$

Если теперь использовать этот ряд в (4.45а), то выражение (4.44) можно переписать так:

$$Z = Z_0 + Z_1 + Z_2 + Z_3 + \dots, \quad (4.50a)$$

где

$$Z_0 = \text{Sp} \{ e^{-\beta H_0} \}, \quad (4.50б)$$

$$Z_1 = \text{Sp} \left\{ -e^{-\beta H_0} \beta \int_0^1 e^{p\beta H_0} H' e^{-p\beta H_0} dp \right\}, \quad (4.50в)$$

$$Z_2 = \text{Sp} \left\{ e^{-\beta H_0} \beta^2 \int_0^1 e^{p\beta H_0} H' e^{-p\beta H_0} \left( \int_0^1 e^{qp\beta H_0} H' e^{-qp\beta H_0} p dq \right) dp \right\}, \quad (4.50г)$$

$Z_3 =$  Член  $O(H'^3)$ .

В этих выражениях можно легко выполнить интегрирования [хотя это и утомительно для выражения (4.50г)]<sup>1)</sup>, что дает

$$Z_0 = \langle n | e^{-\beta H_0} | n \rangle = \sum_n e^{-\beta \varepsilon_n}, \quad (4.51a)$$

$$Z_1 = -\beta \sum_n e^{-\beta \varepsilon_n} \langle n | H' | n \rangle = -\beta \sum_n e^{-\beta \varepsilon_n} H'_{nn}, \quad (4.51б)$$

$$Z_2 = \beta \sum_{m \neq n} \frac{\langle m | H' | n \rangle \langle n | H' | m \rangle e^{-\beta \varepsilon_n}}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} = \beta \sum_{m \neq n} \frac{H'_{mn} H'_{nm} e^{-\beta \varepsilon_n}}{\varepsilon_n - \varepsilon_m}. \quad (4.51в)$$

[Выражение для  $Z_2$  представляет собой симметризованную форму, т. е. в выражении, выведенном из (4.50г), мы поменяли местами  $m$  и  $n$  и взяли полусумму этих двух форм, после чего получили результат (4.51в).] Энергии  $\varepsilon_n$  и  $\varepsilon_m$  — собственные значения гамильтониана  $H_0$ . Если предположить, что матричные элементы  $H'_{nn}$  и  $H'_{mn}$  малы по сравнению с собственными значениями  $H_0$ , то ряд сходится и мы приходим к обычным результатам теории возмущений. Это квантостатистическая формулировка теории возмущений.

<sup>1)</sup> Чтобы провести интегрирования в уравнении (4.50г), заменим переменную  $q$  на  $u \equiv p(1-q)$ . Следовательно, внутренний интеграл будет иметь другие пределы:

$$\int_p^0 \dots du;$$

затем изменим порядок интегрирования и выполним сначала интегрирование по  $p$ , отсюда новые пределы для интегралов

$$\int_1^u \dots dp \quad \text{и} \quad \int_0^1 \dots du.$$

Из выражений (4.51) обычным путем можно получить термодинамические величины. Возможно, наиболее полезно начать рассмотрение со свободной энергии

$$F \equiv -k_B T \ln Z = -k_B T \ln \left[ Z_0 \left( 1 + \frac{Z_1}{Z_0} + \frac{Z_2}{Z_0} + \dots \right) \right] = \\ = F_0 - k_B T \ln \left( 1 + \frac{Z_1}{Z_0} + \frac{Z_2}{Z_0} + \dots \right), \quad (4.52a)$$

откуда, разлагая логарифм для  $Z_1/Z_0 + Z_2/Z_0 + \dots < 1$  в ряд, получаем

$$F = F_0 - k_B T \left( \frac{Z_1}{Z_0} + \frac{Z_2}{Z_0} + \dots \right). \quad (4.52b)$$

Другой результат того же типа, который нам потребуется позже, имеет вид

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z, \quad (4.53a)$$

$$E = E_0 - \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{Z_1}{Z_0} + \frac{Z_2}{Z_0} \right). \quad (4.53b)$$

Легко видеть, что соотношения (4.52b) и (4.53b) позволяют разделить эффекты от гамильтонианов  $H_0$  и  $H'$  в уравнении (4.44) (при условиях, когда теория возмущений справедлива). Этот результат можно использовать, если известны явные выражения для  $H'$ , например известны выражения для кубических членов и членов четвертого порядка в разложении потенциальной энергии. Чтобы, используя (4.51), можно было вычислить термодинамические величины, следует решить проблему динамики решетки. Эта проблема лежит в основе любых расчетов свойств кристаллических твердых тел.

## § 5. Термодинамика (теплоемкость)

Первые попытки применить квантовую теорию к твердому телу были сделаны, чтобы объяснить низкотемпературную теплоемкость. Мы обсудили теории теплоемкости Эйнштейна и Дебая в § 2 гл. 2 и § 2 настоящей главы. В общем случае тепловую энергию твердого тела в гармоническом приближении можно представить в виде [см. выражение (4.6)]

$$E = \sum_{\mathbf{k}j} \hbar \omega(\mathbf{k}j) \bar{n}[\omega(\mathbf{k}j)] + \text{Нулевая энергия}, \quad (4.54)$$

где

$$\bar{n}[\omega(\mathbf{k}j)] = (e^{\beta \hbar \omega(\mathbf{k}j)} - 1)^{-1}.$$

Таким образом, теплоемкость

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = k_B \sum_{\mathbf{k}j} \left[ \frac{\hbar \omega(\mathbf{k}j)}{k_B T} \right]^2 \frac{e^{\beta \hbar \omega(\mathbf{k}j)}}{(e^{\beta \hbar \omega(\mathbf{k}j)} - 1)^2}. \quad (4.55)$$



В модели Эйнштейна все

$$\omega(\mathbf{k}j) = \omega_E \quad \text{и} \quad \sum_{\mathbf{k}j} \rightarrow 3N,$$

что дает

$$C_V(\text{Эйнштейн}) = 3Nk_B \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} = 3Nk_B F_E(x), \quad (4.56)$$

где  $x \equiv \hbar\omega_E/k_B T$ .

В модели Дебая

$$\sum_{\mathbf{k}j} \rightarrow \int \dots Z(\omega) d\omega,$$

где  $Z(\omega) d\omega$  — число мод в интервале от  $\omega$  до  $\omega + d\omega$ ; оно определяется выражением (2.1) и более подробно обсуждается далее в § 3 гл. 5. Следовательно,

$$E_{(\text{Дебай})} = \int_0^{\omega_D} \frac{Z(\omega\hbar\omega)}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega, \quad (4.57a)$$

$$C_V(\text{Дебай}) = \frac{9Nk_B}{x^3} \int_0^x \frac{y^4 e^y}{(e^y - 1)^2} dy \equiv 3Nk_B F_D(x), \quad (4.57b)$$

где  $x \equiv \hbar\omega_D/k_B T$ .

Функции  $F_E(x)$  и  $F_D(x)$  даны в табл. 4.2 и 4.3 в интервале значений  $x$  от 0 до 10,9. Легко видеть, что плотность энергии дебаевской модели пропорциональна  $T^4$ , т. е. соответствует плотности энергии излучения черного тела, определяемой согласно закону Стефана — Больцмана.

Обычно теплоемкость выражают через «характеристическую дебаевскую температуру». В дебаевской модели дебаевская температура определяется по формуле  $\theta_D = \hbar\omega_D/k_B$ . Зная экспериментально измеренное или вычисленное значение  $C_V$ , мы можем найти характеристическую дебаевскую температуру. Она представляет собой то значение  $\theta_D$ , которое следует использовать в выражениях (4.57) (она входит туда через  $x = \theta_D/T$ ), чтобы получить  $C_V(\text{Дебай}) = C_V$ . Если кристалл не описывается точно дебаевской моделью (ни одного такого реального кристалла, который бы описывался, не существует), характеристическая дебаевская температура сама есть функция температуры, поскольку нет ни одного значения величины  $\theta_D$ , которое удовлетворяло бы равенству  $C_V(\text{Дебай}) = C_V$  при всех температурах. Поэтому экспериментальные или теоретические данные по теплоемкости обычно представляют в виде графика  $\theta_D$  от  $T$ . Такой график показывает отклонение кристалла от дебаевской модели твердого тела. По словам профессора Займана, «...дебаевская температура — это параметр, в который мы пытаемся вложить

всю динамику решетки данного твердого тела». Температуру  $\theta_D$ , соответствующую данному значению  $C_V$ , можно найти из таблиц дебаевской функции, приведенных, например, в статье Беатти [4] и в сборнике [6]. Табл. 4.3 является частью этих таблиц.

Значение характеристической дебаевской температуры  $\theta_D$  при  $T = 0$  К (т. е.  $\theta_0$ ) можно получить, зная значения упругих постоянных решетки.

Де Лоне (см. работы [66—68] из гл. 2) вывел выражение для  $\theta_0$  в случае кубических кристаллов, которое в наших обозначениях имеет вид

$$\theta_0 = \frac{3\hbar}{k_B} \left[ \frac{6}{18 + \sqrt{3}} \frac{N}{V} f(C_{11}, C_{12}, C_{44}) \right]^{1/3} \left( \frac{C_{44}}{\rho} \right)^{1/2}, \quad (4.58)$$

где  $f(C_{11}, C_{12}, C_{44})$  — множитель, зависящий от анизотропии кристалла и протабулированный де Лоне (см. табл. 4.5);  $N/V$  — атомный объем, равный  $a^3/2$  для объемноцентрированного кубического кристалла и  $a^3/4$  для гранецентрированного кубического кристалла;  $\rho$  — плотность, равная  $mN/V$ .

Дебаевская температура характеризует тепловые свойства кристалла. Так как величина сил связи в кристаллах меняется в широких пределах, имеется мало смысла в терминах «высокая» и «низкая» температура, когда они используются для характеристики температуры вообще: «высокая» для одного кристалла может быть «низкой» для другого. Однако дебаевская температура отражает характер межатомных сил, и поэтому она полезна как эталон для характеристики данного кристалла и придает смысл терминам «высокая» и «низкая» температурные области. В табл. 4.6 приведены типичные значения  $\theta_D$  и для сравнения даны температуры плавления кристаллов. Можно заметить, что кристаллы самых легких инертных газов плавятся при температурах ниже их дебаевских температур, в то время как другие кристаллы, представленные в таблице, остаются твердыми выше дебаевских температур, характерных для них. К вопросу о плавлении мы еще вернемся позже. На фиг. 4.3 показаны зависимости  $\theta_D$  от температуры для кристаллов, относящихся соответственно к каждому из классов, определенных в гл. 2.

Теплоемкость  $C_V$  можно вычислить по формуле (4.55) [если известны  $\omega(kj)$ ], используя метод проб или интерполяционный метод (например, метод Хаустона, см. § 12 гл. 2). Однако при этом учитываются только гармонические вклады в теплоемкость. Если величины  $Z_1$  и  $Z_2$  в уравнении (4.53) не слишком малы, они дают вклад в  $C_V$  в соответствии с общим соотношением

$$C_V = -T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V. \quad (4.59)$$

Значения функции де Лоне  $f(s, t) \equiv f(C_{11}, C_{12}, C_{44})$ , используемой в уравнении (4.58)

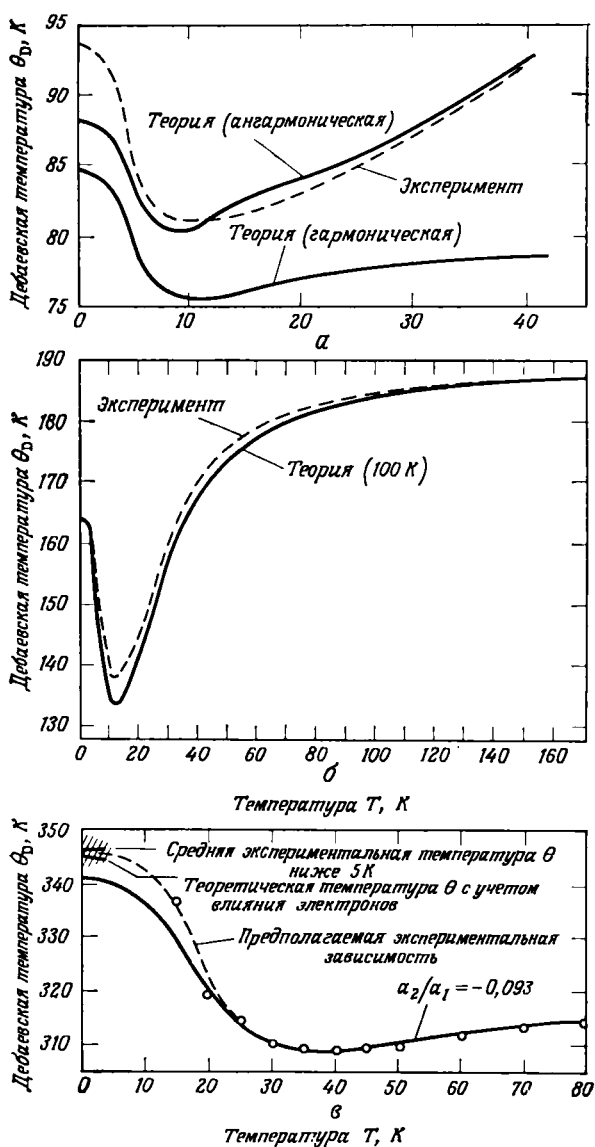
$s \equiv (C_{11} - C_{44}) / (C_{12} + C_{44})$ ,  $t \equiv (C_{12} - C_{44}) / C_{44}$ ; для положительных  $t$  (т. е.  $C_{12} > C_{44}$ ) наибольшее значение  $t$  будет при  $C_{12} \rightarrow C_{11}$ . Таким образом,  $t_{\max} = (C_{11} - C_{44}) / C_{44} = 2s / (1 - s)$ . Для  $C_{12} > C_{11}$  значения  $f$  становятся комплексными. Таблица взята с разрешения автора из работы [55].

$s$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
$t$										
-1,0	0,6122	0,6538	0,6935	0,7315	0,7680	0,8031	0,8369	0,8695	0,9010	0,9315
-0,9	0,5854	0,6325	0,6773	0,7200	0,7608	0,7998	0,8373	0,8733	0,9080	0,9415
-0,8	0,5560	0,6091	0,6593	0,7069	0,7522	0,7953	0,8366	0,8761	0,9140	0,9506
-0,7	0,5241	0,5836	0,6396	0,6924	0,7423	0,7897	0,8348	0,8779	0,9192	0,9588
-0,6	0,4895	0,5560	0,6182	0,6764	0,7313	0,7831	0,8322	0,8790	0,9236	0,9663
-0,5	0,4522	0,5263	0,5950	0,6591	0,7191	0,7756	0,8288	0,8793	0,9273	0,9731
-0,4	0,4120	0,4944	0,5703	0,6405	0,7060	0,7672	0,8247	0,8790	0,9305	0,9794
-0,3	0,3687	0,4603	0,5438	0,6207	0,6918	0,7580	0,8199	0,8781	0,9331	0,9852
-0,2	0,3220	0,4238	0,5157	0,5996	0,6767	0,7480	0,8145	0,8767	0,9352	0,9905
-0,1	0,2710	0,3847	0,4858	0,5772	0,6606	0,7374	0,8085	0,8747	0,9369	0,9954
0,0	0,2147	0,3429	0,4542	0,5536	0,6437	0,7260	0,8019	0,8724	0,9382	1,0000
$t/t_{\max}$										
0,1	0,2012	0,3208	0,4256	0,5202	0,6072	0,6883	0,7654	0,8413	0,9225	
0,2	0,1873	0,2979	0,3955	0,4846	0,5674	0,6455	0,7207	0,7955	0,8738	
0,3	0,1727	0,2739	0,3637	0,4465	0,5241	0,5978	0,6692	0,7399	0,8117	
0,4	0,1575	0,2488	0,3303	0,4058	0,4772	0,5455	0,6116	0,6767	0,7413	
0,5	0,1415	0,2224	0,2947	0,3623	0,4265	0,4882	0,5479	0,6064	0,6637	
0,6	0,1243	0,1942	0,2567	0,3154	0,3714	0,4254	0,4778	0,5288	0,5785	
0,7	0,1056	0,1636	0,2154	0,2642	0,3110	0,3561	0,4000	0,4428	0,4841	
0,8	0,0844	0,1293	0,1693	0,2070	0,2431	0,2781	0,3122	0,3453	0,3775	
0,9	0,0589	0,0881	0,1141	0,1386	0,1621	0,1849	0,2071	0,2288	0,2499	

## Некоторые тепловые свойства типичных кристаллов

Плотность определялась рентгеновским методом. В скобках указана температура (в градусах Кельвина), при которой проводилось измерение. Для  $\theta_D$  даны приближенные значения, поскольку дебаевская температура зависит от температуры.  $\alpha_1 \equiv (1/\lambda)(d\lambda/dT)$  — линейный коэффициент температурного расширения в интервале температур, указанном в скобках (в градусах Кельвина). Для первой группы  $\alpha_1$  быстро изменяется во всем интервале температур, в котором существует твердое состояние.

Кристалл	Структура	Плотность, $10^3$ кг/м <sup>3</sup>	Температура плавления, К	$\theta_D$ , К	$\alpha_1$ , $10^{-6}$ К <sup>-1</sup>
Ne	Г. ц. к.	1,503 (40)	25,4	63	340 (40)
Ar	»	1,656 (40)	83,9	85	350 (40)
Kr	»	3,00 (85)	116,0	63	300 (60)
Xe	»	3,56 (88)	161,1	55	250 (80)
C (алмаз)	Алмазная	3,516 (293)	Возгоняется	~ 2000	1,17 (295—340)
C (графит)	Гекс. и ромб.	2,266 (293)	~ 4000		
Si	Алмазная	2,329 (293)	1685	~ 570	4,15 (280—330)
Ge	»	5,324 (298)	1231	~ 300	5,92 (280—330)
Na	О. ц. к.	0,966 (293)	370,9	~ 160	71 (273—373)
K	»	0,862 (293)	336,3	~ 130	80 (273—323)
Rb	»	1,533 (293)	311,9	~ 70	90 (273—300)
Cu	Г. ц. к.	8,933 (293)	1356	~ 310	20 (300—1000)
Au	»	19,281 (298)	1336	~ 170	15 (300—1000)
Al	»	2,699 (293)	933	~ 400	29 (300—1000)
NaCl	NaCl	2,167 (293)	1074	~ 300	40,5 (300)
NaI	NaCl	3,667 (293)	924	~ 170	
KBr	NaCl	2,75 (293)	1003	~ 150	
KI	NaCl	3,13 (293)	959	~ 140	
RbF	NaCl	3,557 (293)	4048	~ 240	
RbI	NaCl	3,55 (293)	915	~ 110	



Фиг. 4.3. Зависимости  $\theta_D$  от  $T$ .

$\alpha$  — твердый инертный газ [8];  $\beta$  — иодистый натрий (см. работу [49] из гл. 2);  $\epsilon$  — медь [7]. Подробное описание теоретических моделей см. в указанных работах.

Согласно формуле (4.52б), вклады от этих величин складываются аддитивно, и мы можем вычислить независимо ангармоническую часть выражения (4.55). Если  $Z_1$  и  $Z_2$  не малы, они присутствуют в выражениях и при абсолютном нуле и, следовательно, влияют на параметры потенциала. Это влияние наиболее существенно для легких атомов и для атомов с относительно слабыми силами притяжения. Имеется много работ, посвященных вычислению вклада ангармонических эффектов в случае твердых инертных газов [8, 10—29] (см. также работу [35] из гл. 2). Аналитический вид  $F_3$  и  $F_4$  ( $Z_2/Z_0$  и  $Z_1/Z_0$  соответственно, так как член первого порядка по возмущению от  $H_{\text{кубич}}$  отсутствует, а член второго порядка по возмущению от  $H_{\text{четв. ст}}$  имеет восьмой порядок по смещениям) можно найти в литературе <sup>1)</sup>, и нет необходимости воспроизводить это здесь. Однако при высоких температурах ангармонический вклад в теплоемкость становится линейно зависящим от температуры. Такая зависимость появляется в классической теории, как показано для одиночного ангармонического осциллятора в гл. 5. Это важный результат, ибо при высоких температурах, т. е. когда амплитуды атомных колебаний велики, ангармоничность, как можно было бы ожидать, должна играть существенную роль. При низких температурах необходимо использовать более сложные выражения. Табл. 4.7 взята из работы Лича и Рейсленда [10], в ней даны ангармонические вклады для твердых инертных газов, изменяющиеся приблизительно по линейному закону при высоких температурах (эти газы снова используются как примеры, так как их слабые межатомные силы приводят к сравнительно сильным ангармоническим эффектам). Видно, что криптон и ксенон обнаруживают классическое поведение при температурах ниже их точек плавления и имеют довольно слабую ангармоничность. Аргон остается классическим, а неон по своим свойствам далек от классического твердого тела. Такое поведение логически вытекает из относительных масс атомов, составляющих эти кристаллы. Закон соответственных состояний и хороший общий обзор по термодинамике твердых инертных газов можно найти в работе Хортона [11], Лози и Симонса [12] и в статье [35] из гл. 2.

Величину  $F_0$  в выражении (4.53) можно записать явно, используя соотношения (4.51а), (4.52а) и (4.54), т. е.

$$F_0 = -k_B T \ln \text{Sp} \left( \exp \left\{ - \sum_{\mathbf{k}j} \beta \hbar \omega(\mathbf{k}j) \left[ n(\mathbf{k}j) + \frac{1}{2} \right] \right\} \right).$$

<sup>1)</sup> См., например, уравнения (2.6) и (2.7) в работе [10]; они также обсуждаются в § 4 гл. 5.

Таблица 4.7

Ангармонические вклады в удельную теплоемкость, изменяющиеся приблизительно по линейному закону при высоких температурах

$C_V^0$  — гармоническая часть удельной теплоемкости;  $\Delta C_V^{(анг)} = T (\partial^2 F^{(анг)} / \partial T^2)_V$ . Все вычисления относятся к постоянному объему при  $T = 0$  К. Таблица взята с разрешения авторов из работы [10].

$T$	$F^{(анг)},$ $10^{-22}$ Дж/атом	$C_V^0,$ $3k_B$	$\Delta C_V^{(анг)},$ $3k_B$	$-T^{-1} \Delta C_V^{(анг)},$ $(10^{-4} \times 3k_B) K^{-1}$
<b>Неон</b>				
4	1,532	0,020	-0,015	37,5
8	1,522	0,165	-0,058	72,5
12	1,554	0,368	-0,123	102,5
16	1,653	0,536	-0,156	97,5
20	1,816	0,655	-0,175	87,5
24	2,037	0,738	-0,193	80,4
<b>Аргон</b>				
10	0,508	0,158	-0,014	14,0
20	0,564	0,523	-0,040	20,0
30	0,692	0,727	-0,050	16,7
40	0,885	0,830	-0,059	14,8
50	1,139	0,885	-0,072	14,4
60	1,451	0,918	-0,085	14,2
70	1,821	0,938	-0,098	14,0
80	2,248	0,952	-0,111	13,9
<b>Криптон</b>				
20	0,245	0,647	-0,021	10,53
40	0,457	0,886	-0,038	9,45
60	0,827	0,946	-0,055	9,09
80	1,349	0,969	-0,072	9,05
100	2,020	0,979	-0,090	9,04
120	2,841	0,986	-0,108	9,03
<b>Ксенон</b>				
20	0,142	0,699	-0,014	7,02
40	0,288	0,907	-0,025	6,32
60	0,540	0,957	-0,037	6,16
80	0,895	0,975	-0,049	6,14
100	1,351	0,984	-0,061	6,13
120	1,908	0,988	-0,074	6,13
140	2,567	0,991	-0,086	6,13

Шпур равен сумме по энергетическим уровням, т. е.  $n(kj)$  принимает значения от нуля до бесконечности. Поэтому

$$F_0 = \sum_{kj} \left[ \frac{1}{2} \hbar \omega(kj) + k_B T \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega(kj)}) \right]. \quad (4.60)$$

Строго говоря, нам следовало бы включить статическую потенциальную энергию  $\Phi$  решетки, что существенно для величин, которые непосредственно связаны со свободной энергией (например, скрытая теплота), а не с ее производной по температуре (см., например, приложение I).

Член, соответствующий нулевой энергии в (4.60), можно получить прямо из силовых постоянных, и он, как мы показали в § 12 гл. 2, пропорционален первому моменту частотного спектра; соответствующие величины для твердых инертных газов включены в таблицу параметров потенциалов в приложении I.

## § 6. Термодинамика (тепловое расширение)

Из опыта мы знаем, что когда температура решетки повышается, ее объем (и, следовательно, межатомные расстояния) возрастает. Увеличение объема определяется коэффициентом теплового расширения:

$$\alpha_V(T) \equiv \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (4.61)$$

Тепловое расширение твердого тела — это свойство, возникающее из-за ангармоничности атомных колебаний. Однако без точного определения соответствующих членов такое утверждение может ввести в заблуждение. Каждый атом кристалла подвержен действию потенциала, который в соответствии с методом построения динамики решетки в гл. 1 равен сумме парных взаимодействий. Для малых амплитуд колебаний с хорошим приближением можно считать, что колебания атомов происходят в параболической потенциальной яме. Это приближение делается, когда мы сохраняем квадратичные члены в разложении потенциальной энергии. Таким образом, «гармоническое» приближение включает производные вплоть до второго порядка от функции потенциальной энергии. Пользуясь этим приближением, мы находим выражение для свободной энергии  $F_0$ . Мы включаем также статическую потенциальную энергию решетки (так как она зависит от напряжений) и, следовательно, получаем

$$F = N\Phi_0 + F_0, \quad (4.62)$$

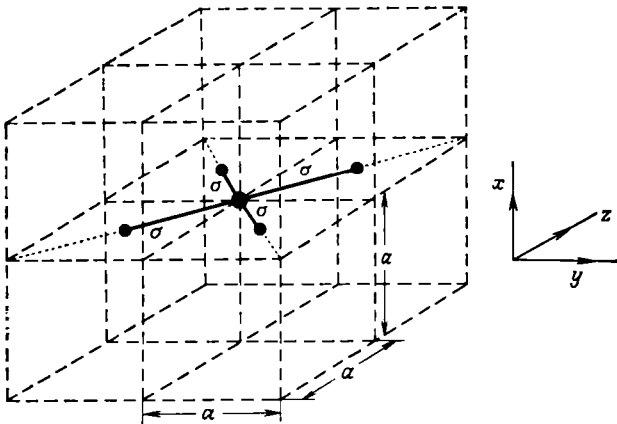
где  $F_0$  дается выражением (4.60);  $\Phi_0$  — энергия основного состояния, когда все атомы находятся в своих положениях равновесия.



Объем кристалла определяется минимумом  $F$ :

$$-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = P = 0. \quad (4.63)$$

Это — уравнение состояния твердого тела в отсутствие внешнего давления, так что тело может свободно деформироваться под действием внутренних напряжений до тех пор, пока они не будут уравновешены межмолекулярными силами. (Даже если принять во внимание давление пара твердого тела, эффект будет пренебрежимо мал и при рассмотрении теплового расширения справедливо



Фиг. 4.4. Ближайшие соседи атома в гранецентрированном кубическом кристалле в плоскости  $yz$ .

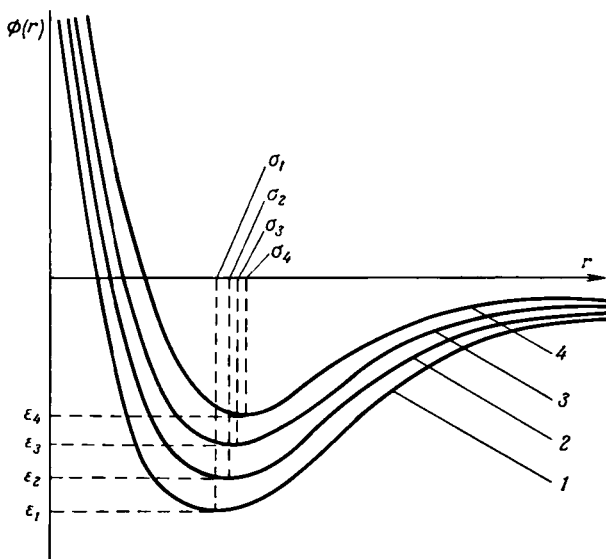
Их еще 8 в плоскости  $xy$  и в плоскости  $xz$ .

положить  $P = 0$  при всех температурах, пока существует твердое состояние.) При  $T = 0$  К уравнение (4.62) принимает вид

$$F = N\Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}j} \hbar\omega(\mathbf{k}j). \quad (4.64)$$

В классическом случае нулевая энергия отсутствует [т. е. нет второго члена в уравнении (4.64)] и объем решетки, если рассматривать взаимодействия только ближайших соседей, соответствует объему тела, в котором все атомы находятся на дне потенциальной ямы, т. е. в минимуме парного потенциала. (Минимумы потенциалов всех пар совпадают только для ближайших соседей.) Для гранецентрированной кубической решетки, например, мы видим из фиг. 4.4, что  $a = \sqrt{2}\sigma$  в приближении взаимодействия ближайших соседей. Продолжим обсуждение, обратившись к простейшим кристаллам — твердым инертным газам; принципы, которым

мы следуем, совершенно общие. Параметры потенциала  $\varepsilon$  и  $\sigma$  (см. фиг. 1.3) можно найти, взяв выражения (4.64) и (4.63) для величины  $F$  и ее производной соответственно. При решении используют экспериментальные значения энергии  $F$  при  $T = 0$  (т. е. энергии сублимации) и постоянные решетки; см. приложение I. Если учесть нулевые колебания, то это приведет к расширению решетки;



Фиг. 4.5. Влияние нулевой энергии и учета большего числа соседей на параметризованный парный потенциал.

Кривая 1 — ближайшие соседи с учетом нулевой энергии; кривая 2 — ближайшие соседи без учета нулевой энергии; кривая 3 — все соседи с учетом нулевой энергии; кривая 4 — все соседи без учета нулевой энергии.

однако, поскольку постоянную решетки при  $T = 0$  К мы считаем константой (она найдена экспериментально), влияние нулевых колебаний скажется в уменьшении  $\sigma$ .

Аналогично параметр  $\varepsilon$  также должен несколько уменьшиться по сравнению со своим классическим значением (т. е. яма станет глубже), чтобы парный потенциал соответствовал экспериментальным данным. Влияние нулевой энергии на параметризованный парный потенциал показано на фиг. 4.5 (т. е. кривые 1 и 2 имеют разную форму). [Для гранецентрированного кубического кристалла  $\sigma_i = a/\sqrt{2}$  и  $\varepsilon_i = -(2L_0)/(12N)$ , где  $L_0/N$  — скрытая теплота сублимации на атом при  $T = 0$  К, а 12 — число ближайших соседей.]

Если мы теперь рассмотрим влияние более далеких соседей на межатомное взаимодействие, не учитывая вначале нулевую

энергию, мы обнаружим, что кривая парного взаимодействия становится более плоской (кривая 4) на фиг. 4.5. Физически это понятно; число вкладов в энергию (найденную из эксперимента) возрастает, а вклад каждой пары атомов уменьшается, так что сумма энергий по всем парам остается неизменной. Учет нулевой энергии (кривая 3 на фиг. 4.5) снова приводит к изменению формы кривой (яма становится глубже, а кривая подходит ближе к началу координат).

Таким образом, нулевые колебания действительно приводят к расширению твердого тела. Если в кристалл поступает все больше энергии, равновесие в кристалле нарушается и мы должны включать в рассмотрение члены выражения (4.60), зависящие от температуры. Следовательно, мы должны ожидать, что решетка будет расширяться до тех пор, пока не будет достигнуто равновесие. Если теперь считать функцию потенциальной энергии парного взаимодействия фиксированной, то следует иметь в виду, что возникающие напряжения изменят частоты так, что свободная энергия снова окажется минимальной. Из выражений (4.60), (4.62) и (4.63) получаем

$$\frac{\partial E}{\partial V} = 0 = \frac{2N}{3a} \Phi_1 - \sum_{\mathbf{k}j} \left\{ \frac{2\hbar}{a^3} \omega(\mathbf{k}j) \gamma(\mathbf{k}j) \operatorname{cth} \left[ \frac{\beta \hbar \omega(\mathbf{k}j)}{2} \right] \right\}, \quad (4.65)$$

$$\Phi_1 \equiv \frac{1}{2} \sum_i l_i^2 \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \phi(r) \left[ \mathbf{r} = \frac{a}{2} (l_1, l_2, l_3) \right], \quad (4.66a)$$

$$\gamma(\mathbf{k}j) = - \frac{\partial \ln \omega(\mathbf{k}j)}{\partial \ln V}, \quad (4.66b)$$

$$V = \frac{a^3}{4} \text{ (для гранецентрированной кубической структуры).}$$

Формула (4.66b) — определение параметра Грюнайзена. Мы его обсудим позже.

Далее, при выводе выражения для  $F$  [формулы (4.62) и (4.60)] учитывались только гармонические члены в разложении потенциальной энергии, но, несмотря на это, уравнение (4.65) со всей очевидностью предсказывает тепловое расширение. Применяя итерационный самосогласованный метод, можно найти решения уравнения (4.65) при любой температуре, а также соответствующие межатомные расстояния в решетке. (Это несложно [30]: увеличивая температуру ступеньками от нуля и используя значения постоянных решетки, полученные при предыдущей температуре, как первое приближение, итерируем до тех пор, пока не будет достигнута самосогласованность. Если приращения температуры не слишком велики, сходимость очень хорошая.) Величины теплового расширения, вычисленные таким образом, несколько превышают наблюдаемые значения [30]. Например, в неоне (модель

всех соседей — потенциал Ми — Лепнарда-Джонса,  $m = 12$ ) этот метод дает величину объемного расширения  $3 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  (при 10 К) и  $7,2 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  (при 20 К), в то время как эксперимент (см. статью [69] из гл. 2) дает величину  $1 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  (при 10 К) и  $4,1 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  (при 20 К). Неон, состоящий из легких атомов, не ведет себя как «хорошее» гармоническое твердое тело, поэтому, очевидно, требуется учитывать ангармонические члены более высоких порядков; учет членов третьего и четвертого порядков в разложении уменьшает расхождение между экспериментальными и теоретическими данными и приводит к следующим значениям:  $1,5 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  (при 10 К) и  $5,8 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  (при 20 К). Эти результаты получены при добавлении члена  $\partial (F_3 + F_4)/\partial V$  к правой части уравнения (4.65) перед отысканием самосогласованной величины  $a$ . Для криптона и ксенона, состоящих из более тяжелых атомов, тепловое расширение более точно описывается уравнением (4.65). Причина, по которой квазигармоническое приближение дает более высокие значения величин, состоит в том, что в нем учитывается взаимодействие фононов. Так как плотность фононов возрастает, энергия, необходимая для рождения другого фонона, изменяется из-за взаимодействия между добавленным фононом и теми, которые уже существуют. Общая энергия не равна просто сумме энергий отдельных фононов. Таким образом, мы снова видим, какую важную роль играет ангармоничность.

Дифференцируя гармоническое выражение для  $F$ , мы включаем производную третьего порядка даже в квазигармоническое приближение. В этом смысле ангармоничность существенна для объяснения теплового расширения. В «строгой» гармонической теории требуется, чтобы решетка имела постоянный объем, при этом все производные третьего порядка, как только они возникают, следует отбросить. Это приводит к разногласию в терминологии; напишем выражения, которые пригодятся нам в дальнейшем (взяты из работы Лича и Рейсленда [10]):

$$F = \Phi \quad (4.67a)$$

— классическое выражение, используется только при  $T = 0 \text{ K}$ ;

$$F = N\Phi_0 + F_0 \quad (4.67б)$$

— квазигармоническое выражение, или гармоническое выражение, если *все* производные третьего порядка отброшены (т. е. нет частот, зависящих от деформаций) или если не нужно проводить различие между квазигармоническим и гармоническим случаем;

$$F = N\Phi_0 + F_0 + F_3 + F_4 \quad (4.67в)$$

— ангармоническое выражение.

Выражение (4.67б) содержит члены, происходящие только от членов нулевого и второго порядков в разложении потенциаль-

ной энергии. Однако учет производных от  $F$  по объему приводит к появлению членов третьего порядка, которые заставляют некоторых авторов использовать ангармоническое выражение. Члены  $F_3$  и  $F_4$  в уравнении (4.67в) возникают непосредственно из членов третьего и четвертого порядков в разложении потенциальной энергии. Они дают вклад в  $Z_1$  и  $Z_2$  в уравнении (4.53) и, как мы видели, важны для ряда термодинамических величин. Таким образом, негармонические эффекты появляются двумя путями: 1) при расширении решетки, которое сопровождается изменением энергии мод, но оставляет их независимыми; 2) при взаимодействии между модами, которое имеет место, даже если объем кристалла остается постоянным.

Как было сказано в § 1 настоящей главы, мы постараемся не излагать здесь подробности. Именно так мы поступили в данном параграфе, рискуя свехупростить проблему. Следовательно, необходимо сделать некоторое предупреждение. Для правильного исследования теплового расширения необходимо рассмотреть теорию конечных деформаций и вычислить действие деформаций на кристалл, учитывая нелинейные эффекты. Это выгодно отложить до тех пор, пока у нас не будет адекватного формализма как основы для обсуждения. Нелинейные эффекты обсуждаются в двух обзорах Коули [31, 32].

Введенный ранее параметр Грюнайзена вначале появился в теории теплового расширения [33, 34], основанной на приближении Дебая. Мы предложили модель, согласно которой, когда решетка расширяется, все частоты одинаково изменяются. В наших обозначениях это предположение выглядит следующим образом:

$$\gamma_G = \frac{\partial \ln \omega(kj)}{\partial \ln V} = \text{const.} \quad (4.68)$$

Смысл (4.68) ясен из простых термодинамических соображений. Выпишем следующие стандартные результаты:

$$F = E - TS, \quad (4.69a)$$

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad (4.69б)$$

$$E = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F}{T} \right), \quad (4.69в)$$

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad (4.69г)$$

где  $S$  — энтропия;  $P$ ,  $V$ ,  $T$  и  $F$  мы уже объясняли раньше. На основании (4.69а)–(4.69г) находим уравнение состояния в теории Дебая:

$$P = - \left( \frac{\partial}{\partial V} F_{\text{Дебай}} \right)_T = - \left( \frac{\partial F_{\text{Дебай}}}{\partial \theta_D} \right)_T \left( \frac{\partial \theta_D}{\partial V} \right)_T, \quad (4.70)$$

так как  $F_{\text{Дебай}}$  определяется при данной температуре единственным параметром  $\theta_D (\equiv \hbar\omega_D/k_B)$ .

Далее, из выражения (4.57а) видно, что  $E_{\text{Дебай}}$  имеет вид  $\theta_D f(\theta_D/T)$ , поэтому  $F_{\text{Дебай}}$  имеет такой же вид. Формально можно написать

$$-T \left\{ \frac{\partial}{\partial T} f \left( \frac{\theta_D}{T} \right) \right\}_{\theta_D} \equiv \theta_D \left\{ \frac{\partial}{\partial \theta_D} f \left( \frac{\theta_D}{T} \right) \right\}_T.$$

Из уравнения (4.69в) видно, что

$$E_{\text{Дебай}} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F_{\text{Дебай}}}{T} \right) = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[ f \left( \frac{\theta_D}{T} \right) \right],$$

и, таким образом, из вышеуказанных соображений получаем

$$E_{\text{Дебай}} = T\theta_D \left\{ \frac{\partial}{\partial \theta_D} f \left( \frac{\theta_D}{T} \right) \right\}_T = \theta_D \left( \frac{\partial F_{\text{Дебай}}}{\partial \theta_D} \right)_T. \quad (4.71)$$

Соотношение (4.70) приобретает вид

$$P = - \frac{E_{\text{Дебай}}}{\theta_D} \frac{\partial \theta_D}{\partial V} = \frac{E_{\text{Дебай}}}{V} \gamma_G, \quad (4.72a)$$

$$\gamma_G = - \frac{\partial \ln \theta_D}{\partial \ln V}. \quad (4.72b)$$

Это безразмерное выражение удобно, так как  $\gamma_G$  имеет порядок единицы; знак минус отражает нормальное условие, частоты уменьшаются, когда решетка расширяется. Дифференцируя (4.72) по  $T$  (при постоянном объеме), получаем

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \gamma_G \frac{C_V}{V}, \quad (4.72в)$$

или, используя соотношения

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = - \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{\alpha}{B}, \quad (4.72г)$$

где  $\alpha$  — коэффициент объемного расширения, равный  $1/V (\partial V/\partial T)_P$ , а  $B$  — модуль всестороннего сжатия, равный  $-V (\partial P/\partial V)_T$ , видим, что

$$\gamma_G = \frac{\alpha V B}{C_V}. \quad (4.72д)$$

Согласно формуле (4.72д), параметр  $\gamma_G$  выражается через макроскопические термодинамические величины, при этом предполагается, что он не зависит от температуры. Таким образом, он связывает наблюдаемые величины и дает возможность проверить справедливость модели. В рассматриваемой теории тепловое расширение выражается через  $\gamma_G$ ; согласно этой теории, твердое тело может расширяться, но колебания около нового положения

равновесия остаются гармоническими. Последнее предположение было сделано при выводе уравнения (4.65), но величина  $\gamma(kj)$  не считалась при этом постоянной. Изменение частоты можно записать в виде

$$\omega(kj) = \omega_{T=0}(kj) [1 - \gamma(kj) \Delta V], \quad (4.73)$$

где  $\Delta V$  — изменение объема по сравнению с объемом при абсолютном нуле. Этот эффект можно рассматривать как результат взаимодействия между двумя фононами и исследовать его методами, которые будут развиты в следующей главе. Величину  $\gamma(kj)$  можно вычислить для каждой частоты, и обычно оказывается, что  $\gamma(kj)$  изменяется очень мало.

Баррон (см. статью [85] из гл. 2) и Блэкман [35] развили теорию Грюнайзена и определили более общие параметры. Эти и другие работы привели к использованию  $\gamma_G$  как параметра, характеризующего тепловое расширение (аналогично использованию дебаевской температуры как параметра, характеризующего теплоемкость). Средние от  $\gamma_G$  по всем модам можно вычислить как функции температуры; таким образом, параметр  $\gamma_G$  можно рассматривать как сравнительную характеристику поведения твердого тела (см. статью [15] из гл. 2). Зависимость частот [13, 36] и, следовательно, параметра Грюнайзена от деформаций характеризует отклонение кристалла от строго гармонической модели, т. е. эта зависимость описывает квазигармоническое тепловое расширение. Литература за последние пять лет содержит так много работ по тепловому расширению, параметру Грюнайзена (табл. 4.8)

Таблица 4.8

#### Параметры Грюнайзена для кубических кристаллов

Значения взяты в ряде источников, преимущественно в статье [15] из гл. 2 и в статье [4].

Кристалл	Температурный интервал	Интервал $\gamma$
Ne	0—25	3,1—3,5
Ar	0—50	2,8—3,1
Kr	0—50	2,75—3,05
Xe	0—50	2,75—3,0
Cu	0—600	1,7—1,95
Ag	0—300	2,7—2,8
Au	0—300	2,3±0,05
Al	0—400	2,3—2,7
Na	0—200	0,9—1,1
K	0—150	1,05—1,2

и упругим постоянным, что нет возможности привести здесь весь список. Труды последнего симпозиума по тепловому расширению [37] представляют собой удачно подобранный обзор этих вопросов.

Если в разложение потенциальной энергии включены члены более высоких порядков, то описать колебания решетки как совокупность независимых нормальных мод невозможно. В следующей главе мы увидим, что эти негармонические члены можно представить как взаимодействия между модами, или, обращаясь к модели фоновго газа, считать, что газ не является более идеальным и имеет место межфононное взаимодействие. Перед тем как формально ввести члены высших порядков, можно продолжить аналогию между фононами и идеальным газом. Фононный газ будет иметь «радиационное давление», и мы можем полагать, что он расширяет решетку, действуя против межмолекулярных сил связи, когда давление возрастает из-за увеличения температуры. Это означает, что мы рассматриваем поверхности кристалла как идеально отражающие границы.

Радиационное давление фононов отличается от радиационного давления фотонов, так как скорости не у всех фононов одинаковые; более того, скорости при расширении решетки изменяются, потому что силы не строго пропорциональны смещению. Это отклонение от закона Гука ведет к более значительному эффекту, чем фотоподобное радиационное давление, равное  $1/3u$ , где  $u$  — плотность энергии. Бриллюэн [38] рассмотрел радиационное давление диффузных (тепловых) упругих волн, и, согласно его результатам, мы можем написать для кубического кристалла

$$P_j = \frac{\bar{E}_j}{V} \left( \frac{1}{3} - \frac{a}{3v_j} \frac{dv_j}{da} \right), \quad (4.74a)$$

где  $P_j$  — давление упругих волн с поляризацией  $j$  (продольной или поперечной), а  $v_j$  — соответствующая скорость. Производная  $dv_j/da$  описывает изменение скорости при изменении постоянной решетки и отражает влияние агармоничности межатомных сил. Для оценки порядка величины можно положить  $v_l = v_t \equiv v$  и  $\bar{E} = 1/3 (\bar{E}_l + 2\bar{E}_t)$ , откуда найдем

$$P = \frac{\bar{E}}{V} \left( \frac{1}{3} - \frac{a}{3v} \frac{dv}{da} \right); \quad (4.74b)$$

сравнивая это выражение с выражением (4.72a), можно заметить, что

$$\gamma_G \approx \frac{1}{3} - \frac{a}{3v} \frac{dv}{da}. \quad (4.75)$$

Для аргона  $(a/3v) (dv/da) \approx -2,7$ , и, следовательно,  $\gamma_G \approx 3$ .



Для металлов, в теплоемкость которых вносят вклад электроны, можно определить соответствующий электронный параметр Грюнрайзена. Получаем

$$\gamma_{\text{электрон}} = \frac{2}{3},$$

так как давление свободного электронного газа равно

$$\frac{2}{3} \times \text{Кинетическая энергия на единицу объема.}$$

Для большинства металлов параметр  $\gamma$  имеет большие значения, чем это (см., например, табл. 4.8).

## § 7. Термодинамика (упругие постоянные)

В § 11 гл. 2 мы обсудили упругие постоянные кристалла и их связь с объемными упругими свойствами твердого тела. Теперь, после того как в выражения для теплового расширения и теплоемкости введены ангармонические члены, можно продолжить это обсуждение. Очевидно, что при расширении решетки упругие постоянные изменяются, так как изменяются силы между атомами (или молекулами). Таким образом, существует прямая температурная зависимость; ее можно вычислить из упругих постоянных по методу, который был развит в § 10 гл. 2 и в котором использовались подходящие, зависящие от температуры постоянные решетки. В табл. 4.9 приведены упругие постоянные для аргона

Таблица 4.9

### Упругие постоянные для аргона при расширении решетки

Вычисления выполнены с использованием потенциала 12-9-6 с учетом всех соседей (см. приложение I). Не следует считать, что эти данные дают точную температурную зависимость исключенных величин, так как а) они представляют лишь часть температурного эффекта и б) так как они вычислены с использованием эмпирического потенциала, который согласуется с экспериментальными данными только при абсолютном нуле.

T, K	$C_{11}$ , $10^9 \text{ Н/м}^2$	$C_{12}$ , $10^9 \text{ Н/м}^2$	$C_{44}$ , $10^9 \text{ Н/м}^2$	$V_l(100)$ , $10^3 \text{ м/с}$	$V_t(100)$ , $10^3 \text{ м/с}$	$V_t(110)$ , $10^3 \text{ м/с}$	$S_{\text{Хилл}}$
0	4,104	2,152	2,404	1,521	1,163	0,741	1,675
10	4,104	2,152	2,404	1,521	1,163	0,741	1,675
20	3,964	2,063	2,330	1,500	1,150	0,734	1,626
30	3,708	1,898	2,206	1,456	1,123	0,719	1,543
40	3,499	1,764	2,104	1,419	1,101	0,707	1,475
50	3,140	1,534	1,930	1,353	1,060	0,684	1,358
60	2,753	1,289	1,739	1,276	1,014	0,658	1,229
70	2,328	1,021	1,529	1,184	0,959	0,627	1,087
80	1,953	0,786	1,341	1,094	0,906	0,598	0,960

при различных температурах; однако следует заметить, что эти данные представляют лишь часть температурного эффекта. Часть эффекта обязана своим происхождением собственным колебаниям. Когда амплитуды колебаний становятся больше, они оказывают влияние на упругость непосредственно, а не через расширение решетки. Е. Коули и Р. Коули [39, 40] вычислили температурные изменения для щелочно-галлоидных кристаллов.

Нелинейные эффекты описываются в теории упругости с помощью введения упругих постоянных третьего порядка. Они появляются, когда энергия деформации содержит члены третьего порядка в разложении по степеням компонент деформации (т. е. произведений трех компонент деформации). Значение, определения, свойства и измерения упругих постоянных третьего порядка обсуждали Брюггер [9] и Тарстон [41], Коули [31, 32] и Блэкман [42]. Очень много работ было выполнено в этой области за последние пять лет (за этот период опубликовано более 1000 работ по тепловому расширению и упругим постоянным). Читатель сам может познакомиться с литературой. Без сомнения, со времени появления этой книги в печати появились новые работы и свежие обзоры, помимо тех, что упомянуты. Самый последний, известный автору обзор, появившийся во время написания книги, — это обзор Уоллеса [43]. Обширный список упругих модулей для монокристаллов и соответствующих изотропных модулей дал Андерсон [44].

## § 8. Термодинамика (плавление)

Когда амплитуды колебаний становятся большими, при описании колебаний необходимо включать ангармонические члены. Наконец, можно достигнуть таких температур, при которых амплитуды колебаний становятся слишком велики, так что межмолекулярные силы не в состоянии более удерживать атомы вместе и решетка разрушается. Момент, когда происходит разрушение или плавление решетки, обычно не удается связать однозначно с величиной амплитуд колебаний атомов каким-либо хорошо определенным соотношением. Однако, так как температуру плавления можно найти для каждого кристалла при данных условиях очень точно, были сделаны попытки установить общую связь между теорией динамики решетки и макроскопическим плавлением. Самые ранние и наиболее известные работы по этой проблеме принадлежат Линдemanу [45]. Следуя его основной идее, мы постулируем, что плавление происходит тогда, когда среднеквадратичная амплитуда колебаний возрастает до некоторой критической величины, составляющей часть расстояния между атомами. Смещение атома под действием всех нормальных мод описывается соотношениями (1.4) и (1.14). Таким образом, среднеквадратичная амплитуда

равна

$$\langle u^2(l\alpha) \rangle = \frac{1}{mN} \left\langle \left| \sum_{\mathbf{k}j} q(\mathbf{k}j) e_{\alpha}(\mathbf{k}j) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}^l} \right|^2 \right\rangle. \quad (4.76a)$$

Перекрестные члены в этом выражении исчезают, и, следовательно, мы можем написать

$$\langle u^2(l\alpha) \rangle = \frac{1}{mN} \sum_{\mathbf{k}j} \langle |q(\mathbf{k}j)|^2 \rangle. \quad (4.76b)$$

Используя операторы рождения и уничтожения [из уравнения (3.34)], получаем

$$\langle u^2(l\alpha) \rangle = \frac{\hbar}{2mN} \sum_{\mathbf{k}j} \frac{1}{\omega(\mathbf{k}j)} \langle |a_{\mathbf{k}j}^{\dagger} + a_{\mathbf{k}j}|^2 \rangle. \quad (4.77a)$$

Так как средние  $a_{\mathbf{k}j}^{\dagger}a_{\mathbf{k}j}$  и  $a_{\mathbf{k}j}a_{\mathbf{k}j}$  равны нулю (если кристалл находится в равновесном состоянии), уравнение (4.77a) принимает вид

$$\langle u^2(l\alpha) \rangle = \frac{\hbar}{2mN} \sum_{\mathbf{k}j} \frac{1}{\omega(\mathbf{k}j)} (2\langle n(\mathbf{k}j) \rangle + 1). \quad (4.77b)$$

Далее правую часть можно выразить через среднюю энергию каждой моды, или, используя распределение Бозе — Эйнштейна для  $\langle n(\mathbf{k}j) \rangle$ ,

$$\langle u^2(l\alpha) \rangle = \frac{\hbar}{2mN} \sum_{\mathbf{k}j} \frac{1}{\omega(\mathbf{k}j)} \left\{ \frac{2}{e^{\beta\hbar\omega(\mathbf{k}j)} - 1} + 1 \right\}, \quad (4.78a)$$

$$\langle u^2(l\alpha) \rangle = \frac{\hbar}{2mN} \sum_{\mathbf{k}j} \frac{\text{cth} [1/2\beta\hbar\omega(\mathbf{k}j)]}{\omega(\mathbf{k}j)}. \quad (4.78b)$$

Рассмотрим вначале высокотемпературное приближение, при котором верна классическая теория, а средняя энергия на одну моду равна  $k_B T$ . Из уравнения (4.78a), пренебрегая нулевой энергией и записывая

$$e^{\beta\hbar\omega(\mathbf{k}j)} = 1 + \beta\hbar\omega(\mathbf{k}j),$$

получаем

$$\langle u^2(l\alpha) \rangle = \frac{1}{mN} \sum_{\mathbf{k}j} \frac{k_B T}{\omega(\mathbf{k}j)^2} = \frac{3k_B T}{m} \mu_{-2}, \quad (4.79)$$

где [аналогично определению (2.84)]

$$\mu_{-2} = \frac{1}{3N} \sum_{\mathbf{k}j} \frac{1}{\omega(\mathbf{k}j)^2} = \frac{1}{3N} \int_0^{\omega_{\text{макс}}} \omega^{-2} Z(\omega) d\omega.$$

Очевидно, что любая попытка непосредственно использовать соотношение (4.79) немедленно приведет к трудностям, так как

акустические моды вносят сингулярности [там, где  $\omega(\mathbf{k})$  приближается к нулю в центре зоны Бриллюэна], если плотность состояний неправильно включена в среднее значение. Однако, так как соотношение (4.79) применимо только при высоких температурах и так как мы знаем, что при высоких температурах эйнштейновские и дебаевские средние совпадают, мы можем использовать модель Эйнштейна, что вполне приемлемо. Таким образом,

$$\langle u^2(l\alpha) \rangle \approx \frac{3k_B T}{m\omega_E^2} = \frac{3\hbar^2 T}{mk_B \theta_E^2}, \quad (4.80)$$

и, если мы определяем критерий плавления как

$$\frac{\langle u^2(l\alpha) \rangle}{r_s^3} \Big|_{\text{плавл}} \equiv C_{\text{плавл}}^2, \quad (4.81a)$$

где  $r_s^3 = v$  — атомный объем (например,  $v_{(\text{прим. куб})} = a^3$ ,  $v_{(\text{г.ц.к})} = a^3/4$ ,  $v_{(\text{о.п.к})} = a^3/2$ ), мы получаем

$$C_{\text{плавл}}^2 = \frac{3\hbar^2 T_{\text{плавл}}}{mk_B r_s^3 \omega_E^2} = \frac{3\hbar^2}{k_B} f_c \frac{T_{\text{плавл}}}{ma^2 \theta_E^2}; \quad (4.81b)$$

здесь  $T_{\text{плавл}}$  — температура плавления, а  $f_c$  — числовой множитель, зависящий от структуры, так что  $r_s = a/f_c$ . Это выражение справедливо, только если  $T_{\text{плавл}} > \theta_E$  (иначе примененное высокотемпературное приближение неверно в точке плавления). Частоту  $\omega_E$  можно найти для любого твердого тела, замечая, что, когда  $T = \theta_E$  в соотношении (4.56),  $x = 1$  и, следовательно,

$$C_V(\text{Эйнштейн}, T = \theta_E) = 3Nk_B \frac{e}{(e-1)^2} = 0,921 \times 3Nk_B. \quad (4.82)$$

Таким образом, характеристическая эйнштейновская температура — это температура, при которой теплоемкость  $C_V$  твердого тела равна 0,921 классической величины. В качестве грубого подтверждения правильности результата (4.81b) рассмотрим твердый ксенон,  $\theta_E \approx 50$  К (табл. 4.7),  $T_{\text{плавл}} = 161$  К (табл. 4.6),  $a_{(T=161)} = 6,35 \times 10^{-10}$  м,  $m_{\text{Xe}} = 2,179 \times 10^{-25}$  кг и  $f_c = 4^{1/2}$ , что дает  $C_{\text{плавл}} = 0,067$ . В ксеноне (гранцентрированная кубическая структура) расстояние между ближайшими соседями равно  $a/\sqrt{2}$ ; таким образом, величина  $C_{\text{плавл}}$  соответствует колебаниям с амплитудой около  $1/16$  расстояния между ближайшими соседями. Переписывая уравнение (4.81b), получаем

$$T_{\text{плавл}} = K_{\text{плавл}} ma^2 \theta_E^2, \quad (4.83)$$

где

$$K_{\text{плавл}} = \frac{1}{3} \frac{k_B}{\hbar^2 f_c^2} C_{\text{плавл}}^2.$$

Если предположить, что  $C_{\text{плавл}}$  — постоянная, равная 0,067 (это значение получено для ксенона), то  $K_{\text{плавл}} = 7,33 \times$

$\times 10^{41}$  Дж $^{-1}$ К $^{-1}$ с $^{-2}$ . Используя данные величины в соотношении (4.83) для криптона ( $a \approx 5,820 \times 10^{-10}$  м,  $m_{\text{Кр}} = 1,39 \times 10^{-25}$  кг,  $\theta_E \approx 57$  К), находим, что предсказанная температура плавления равна 113 К, а наблюдаемая температура плавления равна 116 К.

Теория Линдемана приводит к простому соотношению, основанному на температуре Дебая. Используя формулу (2.1) для  $Z(\omega)$  для дебаевского твердого тела, получаем

$$\mu_{-2}(\text{Дебай}) = \frac{1}{3N} \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2}{v_l^3} + \frac{1}{v_t^3} \right) \int_0^{\omega_D} d\omega$$

Интеграл здесь равен просто  $\omega_D$ , и, принимая во внимание выражение (2.3), мы видим, что

$$\mu_{-2}(\text{Дебай}) = 3\omega_D^{-2}. \quad (4.84)$$

Следовательно, уравнение, соответствующее (4.80), имеет вид

$$\langle u^2(l\alpha) \rangle = \frac{9\hbar^2 T}{nk_B \theta_D^3}. \quad (4.85)$$

Определяя критерий плавления, как и ранее, получаем результат Линдемана, выраженный им в виде

$$\theta_D = C_{\text{Линдеман}} \left( \frac{T_{\text{плавл}}}{mNV^{2/3}} \right)^{1/2}, \quad (4.86)$$

где  $N$  — число Авогадро,  $V$  — молярный объем, равный  $Nv$ . По этой формуле постоянная  $C_{\text{Линдеман}}$  определена почти для 200 неметаллов и 137 металлов (см. Земански [2], стр. 268 и 270). Так как эксперимент подтверждает, что соотношения вида (4.83) и (4.86) выполняются в пределах нескольких процентов для данного класса твердых тел, это указывает на справедливость предпосылки, согласно которой критерий плавления определяется преимущественно относительной величиной амплитуды атомных колебаний.

Для твердых тел с температурой  $T_{\text{плавл}} < \theta_D$  следует выполнять значительно более тщательные расчеты уравнения (4.78б). Эти твердые тела обладают сильной ангармоничностью в точке плавления, и проблема усложняется.

При очень низких температурах преобладает член нулевой энергии в правой стороне уравнения (4.78а), и мы можем получить оценку амплитуды нулевых колебаний

$$\langle u^2(l\alpha) \rangle_{\text{н.э.}} = \frac{\hbar}{2mN} \sum_{\mathbf{k}j} \frac{1}{\omega(\mathbf{k}j)}, \quad (4.87а)$$

$$\langle u^2(l\alpha) \rangle_{\text{н.э.}} = \frac{3\hbar}{2m} \mu_{-1}. \quad (4.87б)$$

Для дебаевской модели  $\mu_{-1} = 3/2\omega_D$  и, следовательно,

$$\langle u^2(\alpha) \rangle_{н.э} = \frac{9}{4} \frac{\hbar}{m\omega_D} = \frac{9}{4} \frac{\hbar^2}{mk_B\theta_D}, \quad (4.88a)$$

$$\langle u^2(\alpha) \rangle_{н.э} = \frac{1,81 \times 10^{-45}}{m\theta_D} \text{ м}^2. \quad (4.88б)$$

В табл. 4.10 приведены примеры среднеквадратичных амплитуд, вычисленных по формуле (4.88б). Величина этих амплитуд указывает, в каких твердых телах ангармоничность, по всей вероятности,

Таблица 4.10

Амплитуды нулевых колебаний, вычисленные по формуле (4.88б)

$u_{ср. кв} = \langle u^2(\alpha) \rangle_{н.э}^{1/2}$ ;  $d$  — расстояние между ближайшими соседями; число в скобках — температура, при которой сделано измерение;  $\theta_0$  взято из табл. 4.6.

Кристалл	Масса, 10 <sup>-27</sup> кг	$\theta_D$ , К	$u_{ср. кв}$ , 10 <sup>-10</sup> м	$d$ , 10 <sup>-10</sup> м	$u_{ср. кв}/d$
Ne	33,51	63	0,293	3,155 (4)	0,093
Ar	66,33	85	0,179	3,756 (4)	0,048
Kr	139,1	63	0,144	3,993 (4)	0,036
Xe	217,9	55	0,123	4,313 (4)	0,028
C (алмаз)	19,92	2000	0,067	1,540 (298)	0,019
Si	46,63	570	0,082	2,350 (298)	0,023
Ge	120,53	300	0,071	2,450 (293)	0,029
Na	38,17	160	0,172	3,659 (4)	0,047
K	64,92	130	0,146	4,525 (4)	0,032
Rb	141,91	70	0,134	4,837 (4)	0,028
Cu	105,50	310	0,074	2,556 (293)	0,029
Au	327,0	170	0,057	2,884 (298)	0,020
Al	44,80	400	0,101	2,863 (294)	0,035

должна быть значительной. При оценке разумно воспользоваться критерием, согласно которому, если  $(u_{ср. кв}/d)_{н.э} < 0,015$ , то при температурах ниже  $\theta_D$  квазигармоническое приближение справедливо.

Другое приближение — описание плавления на основе уравнения Симона [46]

$$P - P_0 = a \left[ \left( \frac{T}{T_0} \right)^c - 1 \right], \quad (4.89)$$

где  $P_0$  и  $T_0$  — давление и температура в тройной точке, а  $a$  и  $c$  — постоянные. Гилвари [47—49] развил этот метод и нашел отклонения от значений постоянных  $a$  и  $c$ . Обзор Бабба [50] содержит полную библиографию работ в этой области вплоть до 1963 г.

Соблазнительно построить теорию плавления, основанную на упругих постоянных. Мы видим (см. табл. 4.9), что значения упругих постоянных уменьшаются, когда решетка расширяется. Так как жидкость не может поддерживать сдвиговые напряжения ( $S_{\text{жидк}} = 0$ ), найдем температуру, при которой  $S_{\text{тв. тела}} \rightarrow 0$ . Выполнить такую процедуру просто, но мы не получим правильных точек плавления. Твердое тело сохраняет свои свойства вплоть до той температуры, при которой решетка разрушается. Изменение значений термодинамических величин при переходе от твердого тела к жидкости не происходит плавно (существует скачок). Общая теория фазовых переходов подробно обсуждается в другом месте, например см. Броут [51], Фишер [52] (теоретическое рассмотрение), Геллер [53] (экспериментальное рассмотрение). О плавлении, в частности, см. Уббелоде [54].

## § 9. Сводка основных результатов

В рамках статистики Бозе — Эйнштейна проанализировано поведение фононного газа. Мы увидели, что тепловую энергию твердого тела можно рассматривать с помощью *различимых атомных осцилляторов* и, следовательно, применять методы *классической статистики*, или рассматривать как совокупность *неразличимых частиц, не сохраняющих числа* (фононов), и использовать методы расчета *квантовой статистики*. На практике второе рассмотрение обычно более удобно, однако при условии, что атомные осцилляторы имеют точные квантованные энергетические уровни, оба пути приводят нас к одинаковым результатам. Статистическое поведение фононов подчеркивает их сходство с *фотонами*; *дебаевское твердое тело* соответствует *излучению абсолютно черного тела*. Обсуждены *флуктуации среднего числа фотонов* с данной энергией и предположено, что те же самые выражения имеют место для фононов. Приводятся числовые таблицы, которые позволяют проследить за порядком величины параметров, входящих в модели Дебая и Эйнштейна, и за их изменением с температурой.

Хотя мы сначала рассмотрели фононы, важно знать, как они вписываются в общую картину. Для этой цели изучалось поведение *фермионов* и были найдены заметно отличные результаты. При рассмотрении *вероятностей переходов* было обнаружено резкое различие. Важную роль играет *заполнение состояний*, в которые могут переходить частицы; если состояние *занято*, то для фермионов вероятность перехода в это состояние равна *нулю*, а для бозонов вероятность перехода *возрастает*. В предельном классическом случае, который описывается *статистикой Максвелла — Больцмана*, вероятность перехода не зависит от *заполнения* конечного состояния. *Статистика фононов* характерна тем, что в общем выражении Бозе — Эйнштейна *химический потенциал*

следует положить равным нулю. Это связано с тем, что число их не сохраняется (как и у фотонов).

Определена матрица плотности, которая дает метод вычисления средних и устанавливает переход от статистических к наблюдаемым макроскопическим величинам. Здесь мы впервые вводим члены, позволяющие нам выйти за пределы гармонической модели. Чтобы иметь возможность работать с ними, развита теория возмущений на статистической основе, причем результаты представлены в виде, который позволяет связать термодинамические функции с гамильтонианом для атомной решетки. При обсуждении некоторых наблюдаемых и вычисленных термодинамических величин мы начали понимать, когда ангармоничность важна. Получив определенную энергию, более легкие атомы колеблются с большими амплитудами, чем тяжелые. Поэтому кристалл из более легких атомов становится ангармоническим при относительно более низких температурах. Другой важный фактор — величина межатомных сил; силы взаимодействия в твердых инертных газах слабые, и, следовательно, твердые тела из легких инертных газов, как следует ожидать, должны быть сильно ангармоническими. Это подтверждается представленными результатами.

Амплитуды и частоты атомных колебаний определяют стабильность кристалла. Так как при поглощении энергии амплитуды возрастают, возможны фазовые переходы в новую кристаллическую структуру, которая энергетически более выгодна. Последний фазовый переход (для твердых тел) происходит тогда, когда решетка не может больше поддерживать колебания с такими большими амплитудами, в этом случае наступает плавление и нарушается дальний порядок.

Термодинамические величины, которые обсуждались в данной главе, не исследованы исчерпывающе. Это сделано намеренно, так как для рассмотрения некоторых вопросов требуется теоретическая техника следующих глав. Свойства, связанные с неравновесными эффектами, такие, как теплопроводность и поглощение энергии кристаллом, пока не рассматривались.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Wannier G. H., Statistical Physics, Wiley, New York, 1966.
2. Zemansky M., Heat and Thermodynamics, McGraw-Hill, 1957.
3. Planck M., Ann. d. Phys., 4, 553 (1901).
4. Beattie J. A., Math. and Phys., 6, 1 (1916).
5. Ter Haar D., Fluctuations, Relaxation and Resonance in Magnetic Systems, ed. D. ter Haar, Oliver and Boyd, Edinburg, 1962, p. 109.
6. Handbook of Mathematical Functions, National Bureau of Standards, eds. Abramowitz M., Stegun I. A., Washington, 1965.
7. De Launay J., Solid State Physics, 2, 219 (1956).
8. Leech J. W., Reissland J. A., Phys. Lett., 14, 304 (1965).



9. Brugger K., Phys. Rev., **133**, A1611 (1964).
10. Leech J. W., Reissland J. A., Journ. Phys., **C3**, 975, 987 (1970).
11. Horton G. K., Am. Journ. Phys., **36**, 93 (1968).
12. Losee D. L., Simmons R. O., Phys. Rev., **172**, 944 (1968).
13. Davies R. O., Parke S., Phil. Mag., **4**, 341 (1959).
14. Davies R. O., Fluctuations, Relaxation and Resonance in Magnetic Systems, ed. D. ter Haar, Oliver and Boyd, Edinburgh, 1962, p. 169.
15. Barron T. H. K., Lattice Dynamics, ed. R. F. Wallis, Pergamon, Oxford, 1964, p. 247.
16. Domb C., Zucker I. J., Nature, **178**, 484 (1956).
17. Feldman J. L., Horton G. K., Proc. Phys. Soc., **92**, 227 (1967).
18. Gillis N. S., Werthamer N. R., Koehler T. R., Phys. Rev., **165**, 951 (1968).
19. Henkel J. H., Journ. Chem. Phys., **23**, 681 (1955).
20. Hooton D. J., Phil Mag., **46**, 422 (1955).
21. Klein M. L., Reissland J. A., Journ. Chem. Phys., **41**, 2773 (1964).
22. Koehler T. R., Phys. Rev., **165**, 942 (1968).
23. Kuebler J., Tosi M. P., Phys. Rev., **137**, A1617 (1965).
24. Nosanow L. H., Shaw G. L., Phys. Rev., **128**, 546 (1962).
25. Reissland J. A., Discuss. Faraday Soc., **40**, 123 (1966).
26. Wallace D. C., Phys. Rev., **131**, 2046 (1963).
27. Wallace D. C., Phys. Rev., **133**, A153 (1964).
28. Zucker I. J., Phil. Mag., **3**, 987 (1958).
29. Zucker I. J., Proc. Phys. Soc. (London), **77**, 889 (1961).
30. Leech J. W., Peachey C. J., Reissland J. A., Phys. Lett., **10**, 69 (1964).
31. Cowley R. A., Rep. Prog. in Phys., **31**, 123 (1968).
32. Cowley R. A., Adv. in Phys., **12**, 421 (1963).
33. Gruneisen E., Ann. Phys., **58**, 753 (1919).
34. Gruneisen E., в книге: Handbuch der Physik, **10**, 21 (1926).
35. Blackman M., Phil. Mag., **3**, 831 (1958).
36. Barron T. H. K., Klein M. L., Proc. Phys. Soc., **82**, 161 (1963).
37. «Symposium on thermal expansion», Journ. Appl. Phys., **41**, 5043 (1970).
38. Brillouin L., Tensors in Mechanics and Elasticity, ed. Tr. Brennon R. O., Academic Press, New York, 1964.
39. Cowley E. R., Cowley R. A., Proc. Roy. Soc., **A287**, 259 (1965).
40. Cowley E. R., Cowley R. A., Proc. Roy. Soc., **A292**, 209 (1966).
41. Thurston R. N., Brugger K., Phys. Rev., **133**, A1604 (1964).
42. Blackman M., Proc. Phys., Soc., **84**, 371 (1964).
43. Wallace D. C., Solid State Physics, **25**, 302 (1970).
44. Anderson O. L., Physical Acoustics, ed. Mason W. P., Vol. IIIB, Academic Press, New York, 1965, p. 43.
45. Lindemann F., Phys. Zs., **11**, 609 (1910).
46. Simon F., Glatzel G., Zs. Anorg. Allgem. Chem., **178**, 309 (1929).
47. Gilvarry J. J., Phys. Rev., **102**, 308, 317, 325, 331 (1956).
48. Gilvarry J. J., Phys. Rev., **103**, 1700 (1956).
49. Gilvarry J. J., Phys. Rev., **104**, 908 (1956).
50. Babb S. E., Rev. Mod. Phys., **35**, 400 (1963).
51. Brout R. H., Phase Transitions, Benjamin, New York, 1965. (Имеется перевод: Браут Р., Фазовые переходы, изд-во «Мир», 1967.)
52. Fisher M. E., Rep. Prog. Phys., **30**, 615 (1967).
53. Heller P., Rep. Prog. Phys., **30**, 731 (1967).
54. Ubbelohde A. R., Melting and Crystal Structure, Oxford University Press, London, 1965. (Имеется перевод: Уббелоде А. Р., Плавление и кристаллическая структура, изд-во «Мир», 1969.)
55. De Launay J., Journ. Chem. Phys., **24**, 1071 (1956); **22**, 1676 (1954).

## ФОНОН-ФОНОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

---

### § 1. Введение

Используя для описания термодинамических свойств кристалла статистику фононов, мы обнаружили, что в рамках модели идеального газа нельзя объяснить некоторые эффекты. Для последних был введен общий термин «ангармоничные эффекты». В гл. 4 мы вывели квантостатистические выражения, связывающие гамильтониан решетки с функцией распределения. К ангармоническим членам мы отнесли члены выше второго порядка в разложении потенциальной энергии по смещениям атомов [1]. Механика ангармонических колебаний не рассматривалась, лишь качественно обсуждалось их значение и необходимость учета. В этой главе мы сначала изучим поведение одного ангармонического осциллятора, затем построим совокупность таких осцилляторов, представляющую твердое тело, и введем простую расчетную технику, которая является предвестницей более мощных и формальных методов.

Многочисленные факты говорят о существовании взаимодействия между фононами. Некоторые из этих взаимодействий столь сложны, что их невозможно удовлетворительно описать даже с помощью развитой выше изощренной аналитической техники. Последние исследования позволили достигнуть значительного прогресса в одних областях, а в других современная вычислительная техника несколько сузила границы использования аналитических методов.

Мы рассматриваем фононы как квазичастицы, и кажется совершенно естественным ввести взаимодействие между ними. Однако это взаимодействие можно понять также, исходя из волновых представлений. Нормальная мода в кристалле является стоячей волной (она не имеет определенных узлов, так как налагаются стоячие волны с разными длинами), и, следовательно, возникают мгновенные области с большой и малой плотностью. Это в сущ-

ности приводит к дифракции любой другой волны и к изменению ее волнового вектора. Поэтому для описания связи между тремя волновыми векторами рассматриваемых мод иногда используется термин «условие интерференции».

Чем больше число фононов, тем сложнее взаимодействие. Для описания взаимодействия используется диаграммная техника, которая с помощью набора определенных правил позволяет рассчитать влияние любого процесса на термодинамические свойства системы. Диаграммная техника используется для упрощения описания физических процессов в системах. Очень часто, однако, введение диаграмм создает для читателя больше проблем, чем решает. Иногда это возникает оттого, что автор, зная о предстоящем использовании диаграммной техники, вводит диаграммы более общего вида, чем необходимо. Рискуя подвергнуться критике за применение несколько другой диаграммной техники, начнем эту главу с очень простой процедуры и разовьем ее, чтобы охватить более сложные процессы.

Вероятность того, что произойдет какое-то взаимодействие, определяется хорошо известными правилами отбора. Скорость, с которой идет некоторый процесс, зависит от силы взаимодействия и числа соответствующих фононов, имеющих в наличии. В состоянии равновесия у фононов каждого сорта должны быть свои постоянные средние числа заполнения, так что все процессы не должны изменять фононные состояния. Если кристалл находится в неравновесном состоянии, между фононными состояниями возникают переходы, которые ведут к состоянию равновесия. Все это возможно только в том случае, если между фононами есть взаимодействия; если бы не было фонон-фононных взаимодействий, то однажды возникшее неравновесное состояние сохранялось бы.

Мы увидим, что ангармонический кристалл нельзя представить в виде совокупности невзаимодействующих ангармонических осцилляторов. Члены, связывающие смещения между различными атомами, нельзя исключить, как в модели гармонического осциллятора. Поэтому окончательные выражения содержат много различных величин и найти числовой результат очень сложно.

Мы обсудим влияние взаимодействия фононов на теплопроводность, поглощение звуковых волн и на равновесное свойство, которое не рассматривалось в гл. 4, — на отношение упругости паров различных изотопов одного и того же твердого тела.

Фононы взаимодействуют и с другими возбуждениями в кристалле, порождая тем самым представляющие интерес связанные проблемы; однако в этой главе мы рассматриваем только взаимодействия между фононами, обсуждение других взаимодействий проводится в следующих главах.

## § 2. Классический ангармонический осциллятор

Так как эффекты ангармоничности оказываются существенными при высоких температурах, то для их рассмотрения вполне подходит классическое приближение. Возьмем линейный осциллятор, описываемый гамильтонианом вида

$$H = \frac{p^2}{2m} + a_2 x^2 + H', \quad (5.1a)$$

где

$$H' = \sum_{s=3}^{\infty} a_s x^s \quad \text{и} \quad a_2 = \frac{1}{2} m \omega^2. \quad (5.1b)$$

В классической области ( $\hbar \omega \ll k_B T$ ) функция распределения по состояниям имеет вид

$$Z = \int \int_{\text{Все фазовое пространство}} e^{-\beta H(x, p)} dx dp, \quad (5.2)$$

откуда, используя гамильтониан (5.1a), получаем

$$Z = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta p^2/2m} dp \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta a_2 x^2} e^{-\beta H'} dx. \quad (5.3)$$

(Заметим, что в классической теории нет проблемы коммутации, которая возникла в § 4 гл. 4.) При условии, что  $\beta H' \ll 1$ , экспоненту можно разложить в ряд [см. (5.1b)]:

$$\begin{aligned} e^{-\beta H'} &= 1 - \beta H' + \frac{1}{2} \beta^2 H'^2 - \dots = \\ &= 1 - \beta (a_3 x^3 + a_4 x^4) + \frac{1}{2} \beta^2 a_3^2 x^6 + \dots \end{aligned} \quad (5.4)$$

Подставляя это разложение в выражение (5.3) и выполняя интегрирование<sup>1)</sup>, имеем

$$Z = \frac{\pi}{\beta} \left( \frac{2m}{a_2} \right)^{1/2} \left( 1 - \frac{3}{4} \frac{a_4}{\beta a_2^2} + \frac{15}{16} \frac{a_3^2}{\beta a_2^3} - \dots \right). \quad (5.5)$$

<sup>1)</sup> Интегралы в (5.3) при подстановке в них разложения (5.4) принимают следующий стандартный вид:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx &= \left( \frac{\pi}{a} \right)^{1/2}, & \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} x^2 dx &= \frac{1}{2} \left( \frac{\pi}{a^3} \right)^{1/2}, \\ \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} x^4 dx &= \frac{3}{4} \left( \frac{\pi}{a^5} \right)^{1/2}, & \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} x^6 dx &= \frac{15}{8} \left( \frac{\pi}{a^7} \right)^{1/2}, \\ \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} x^{2s-1} dx &= 0, \quad \text{где } s \text{ — целое число.} \end{aligned}$$

Теперь мы можем найти энергию  $E$  и теплоемкость  $C_V$  [используем, например, выражения (4.52), (4.59) и (4.69в) или, что проще, возьмем выражение (4.53) для  $E$ , продифференцируем его по  $T$  и получим  $C_V$ ]:

$$E = k_B T - \left[ 3 \frac{a_4}{(m\omega^2)^2} k_B^2 - \frac{15}{2} \frac{a_3^2}{(m\omega^2)^3} k_B^3 \right] T^2, \quad (5.6a)$$

$$C_V = k_B - \left[ 6 \frac{a_4}{(m\omega^2)^2} k_B^2 - 15 \frac{a_3^2}{(m\omega^2)^3} k_B^3 \right] T; \quad (5.6б)$$

здесь для  $a_2$  была использована формула (5.16).

Таким образом, можно понять, почему возникает линейная зависимость теплоемкости от температуры в области высоких температур. Эта зависимость обсуждалась в § 5 гл. 4. Выражения (5.6) дают энергию и теплоемкость осциллятора, описываемого гамильтонианом

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 + a_3 x^3 + a_4 x^4 \quad (5.7)$$

(всеми членами высших порядков мы пренебрегли). Если потенциальную энергию, входящую в гамильтониан, разложить в ряд по параметру  $\alpha$ , где  $\alpha$  — отношение величины последующего члена к предыдущему, то коэффициент при члене второй степени будет порядка единицы, а  $a_3^2$  и  $a_4$  будут иметь один и тот же порядок, т. е. будут порядка  $\alpha^2$ . Таким образом, сделанные нами приближения согласуются друг с другом, оставшиеся члены имеют одинаковый порядок величины, а все отброшенные члены имеют более высокий порядок по  $\alpha$ . При условии, что  $\alpha \ll 1$ , приближение (5.7) достаточно хорошее и результаты (5.6) правильно описывают классический ангармонический осциллятор. Прежде чем перейти к такому большому числу осцилляторов, как в твердом теле, рассмотрим одиночный квантовый ангармонический осциллятор.

### § 3. Квантовый ангармонический осциллятор

Хотя ангармоничность имеет наиболее существенное значение при высоких температурах, мы видели, что легкие твердые тела (такие, как твердый неон, см. § 5 гл. 4, и еще в большей степени твердый гелий) могут стать высокоангармоничными прежде, чем они станут классическими. Поэтому анализ влияния ангармоничности на энергетические уровни квантового осциллятора отнюдь не академическое упражнение. Этот анализ мы используем для иллюстрации простой диаграммной техники. Предполагая, что гамильтониан имеет вид (5.7), и полагая

$$H' \equiv a_3 x^3 + a_4 x^4 \quad (5.8a)$$

и

$$H_0 \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{m\omega^2}{2} x^2, \quad (5.86)$$

на основании теории возмущений находим, что во втором порядке добавка к энергетическому уровню  $\epsilon_n$  за счет ангармоничности есть

$$\Delta\epsilon_n = H'_{nn} - \sum_{n' \neq n} \frac{H'_{nn'} H'_{n'n}}{\epsilon_n^0 - \epsilon_{n'}^0}, \quad (5.9a)$$

где матричные элементы определяются обычным образом [см., например, выражение (4.34)], а  $\epsilon_n^0$  и  $\epsilon_{n'}^0$  — собственные значения невозмущенного гамильтониана  $H_0$ , вычисляемые по формуле (1.25a). Выражение (5.9a) справедливо, если ожидаемые значения гамильтониана  $H'$  малы по сравнению с ожидаемыми значениями гамильтониана  $H_0$ . Энергия уровня  $n$  теперь равна

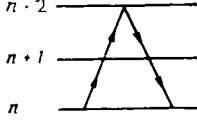

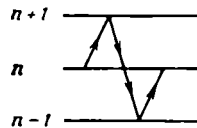
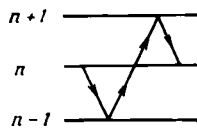
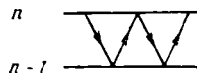
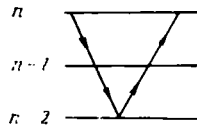
$$\epsilon_n = \epsilon_n^0 + \Delta\epsilon_n. \quad (5.96)$$

Чтобы найти величину  $\Delta\epsilon_n$ , соответствующую возмущению (5.8a), мы вычисляем  $H'_{nn'}$  и  $H'_{nn}$ , используя невозмущенные (гармонические) волновые функции. Мы знаем (см. § 3 гл. 3), что переход к операторам  $a^+$  и  $a$  позволяет диагонализировать гамильтониан  $H_0$ ; мы применим это преобразование к  $H'$ . Согласно соотношению (3.10a), оператор  $x$  может повышать или понижать квантовый уровень осциллятора, т. е. переводить его на соседний верхний или нижний уровень соответственно. Если энергия не подводится к осциллятору или не отводится от него, так что переходов между уровнями, которые изменяли бы состояние осциллятора, не происходит, он находится в состоянии равновесия и любой переход в более высокое или низкое энергетическое состояние должен сопровождаться «одновременно» переходом в более низкое или высокое состояние соответственно. Другими словами, любое рождение возбуждения должно сопровождаться уничтожением его и наоборот, так что промежуточное состояние не реальное, а виртуальное. Отсюда следует простой метод вычисления вкладов в  $\Delta\epsilon_n$ , и, если ввести подходящие правила, мы сможем выразить  $\Delta\epsilon_n$  через  $n$ . Однако, прежде чем мы определим эти правила и сделаем вычисления, вкратце обсудим значение понятия «одновременно», а также справедливость использования не зависящей от времени теории возмущений. Мы рассматриваем осциллятор как изолированную систему, и поэтому неопределенность в его энергии равна нулю. Следовательно, в соответствии с принципом неопределенности Гейзенберга неопределенность во времени бесконечна. Отсюда следует, что для любой замкнутой системы можно использовать не зависящую от времени теорию возмущений.

Таблица 5.1

Диаграммный метод вычисления  $H'_{np}$ 

Для получения суммы по всем диаграммам (правило 5) справа приводится вспомогательный столбец.








Диаграмма	Представление	Вклад [правило 4, каждый член следует умножить на $(\hbar/2m\omega)^2$ ]	Число значений $n$		
			$n^2$	$n^1$	$n^0$
1 	$aaa+a^\dagger$	$(n+1)(n+2)$	1	3	2
2 	$aa^+aa^+$	$(n+1)^2$	1	2	1
3* 	$a^+aaa^+$	$(n+1)n$	1	1	0
4* 	$aa^+a^+a$	$n(n+1)$	1	1	0
5 	$a^+aa^+a$	$n^2$	1	0	0
6 	$a^+a^+aa$	$n(n-1)$	1	-1	0
Сумма			$6n^2+6n+3$		

## Примечания

Эквивалентность диаграмм (отмечены звездочкой), которые можно сделать тождественными, изменив направления всех стрелок, следует из инвариантности относительно обращения времени.

Таблица 5.2

Диаграммный метод вычисления  $\sum_{n' \neq n} \frac{H'_{nn'} H'_{n'n}}{\varepsilon_{n'}^0 - \varepsilon_n^0}$

Диаграмма	n'	Вклад [каждый член следует умножить на $\frac{1}{h\omega} \left( \frac{h}{2m\omega} \right)^2$ ]	Число значений n				
			$\varepsilon_{n'}^0 - \varepsilon_n^0$	n <sup>3</sup>	n <sup>2</sup>	n <sup>1</sup>	n <sup>0</sup>
1		$3h\omega$	$\frac{1}{3} (n+1)(n+2)(n+3)$	1/3	2	11/3	2
2a		$h\omega$	$(n+1)(n+2)^2$	1	5	8	4
2б		$h\omega$	$(n+1)^2(n+2)$	1	4	5	2
2в		$h\omega$	$n(n+1)(n+2)$	1	3	2	0
3a		$h\omega$	$(n+1)^3$	1	3	3	1
3б		$h\omega$	$(n+2)(n+1)^2$	1	4	5	2
3в		$h\omega$	$(n+1)^2 n$	1	2	1	0
4a		$h\omega$	$n^2(n+1)$	Взаимно уничтожается с диаграммой 5a			
4б		$h\omega$	$n(n+1)(n+2)$	1	3	2	0



Взаимно уничтожается с диаграммой 5б

$$n(n+1)^2$$

$\hbar\omega$



Взаимно уничтожается с диаграммой 4а

$$-(n+1)n^2$$

$-i\hbar\omega$



Взаимно уничтожается с диаграммой 4в

$$-(n+1)^2n$$

$-i\hbar\omega$



-1    0    1    0

-1    0    0    0

-1    -1    0    0

-1    1    0    0

-1    2    -1    0

-1    1    0    0

-1    0    1    0

$-1/3$     1     $-2/3$     0

Сумма  $30n^3 + 30n + 11$

4в

5а

5б

5в

6а

6б

6в

7а

7б

7в

8



*Правила вычисления матричных элементов  $(x^p)_{n'n}$  для целых  $p$  (см. табл. 5.1, 5.2)*

1. Горизонтальные линии, около которых указаны квантовые числа осциллятора, представляют невозмущенные состояния.

2. Невозмущенные состояния можно соединить наклонными линиями, представляющими акты рождения  $\nearrow$  или уничтожения  $\searrow$  фононов.

3. Начертим все возможные диаграммы, содержащие  $p$  линий, причем такие, начальное состояние у которых  $n$ , а конечное  $n'$ .

4. От каждой диаграммы получаем член, состоящий из произведения  $p$  вкладов, по одному от каждой линии. Диаграмма  $\nearrow_n^{n'}$  дает вклад  $[(\hbar/2m\omega)(n+1)]^{1/2}$ , в то время как диаграмма  $\searrow_{n-1}^n$  дает вклад  $[(\hbar/2m\omega)n]^{1/2}$ .

5. Величина  $(x^p)_{n'n}$  для каждого разрешенного состояния  $n'$  выражается через  $n$  в виде суммы по всем диаграммам.

Правило 1 связано с приближением, согласно которому мы вычисляем собственные значения возмущенных состояний, используя собственные значения невозмущенных состояний. Правило 2 представляет преобразование (3.10а) для каждого  $x$ , содержащего операторы уничтожения или рождения. Правило 3 отбирает разрешенные комбинации  $a^+$  и  $a$  из члена вида  $(a^+ + a)^p$ ; в случае равновесного состояния ненулевые вклады дают только четные  $p$ , так как должно быть одинаковым число операторов  $a$  и  $a^+$ , чтобы  $n' = n$ . Правило 4 утверждает, что операторы  $a^+$  и  $a$  имеют свойства (3.24). Наконец, в правиле 5 мы учитываем, что могут существовать разные варианты переходов из  $n$  в  $n'$  под действием оператора  $x^p$ , причем все промежуточные состояния виртуальны. Эти правила гораздо более просты в обращении, чем может показаться из их формулировки, так что используем их для вычисления  $\Delta \epsilon_n$  [уравнение (5.9а)].

Член первого порядка  $H_{1n}$ . Он содержит  $(a_3 x^3)_{nn}$  и  $(a_4 x^4)_{nn}$ . Очевидно, невозможно нарисовать три линии (согласно правилу 3), которые начинаются и кончаются в состоянии  $n$ ; поэтому мы сразу можем сказать, что

$$(a_3 x^3)_{nn} = 0.$$

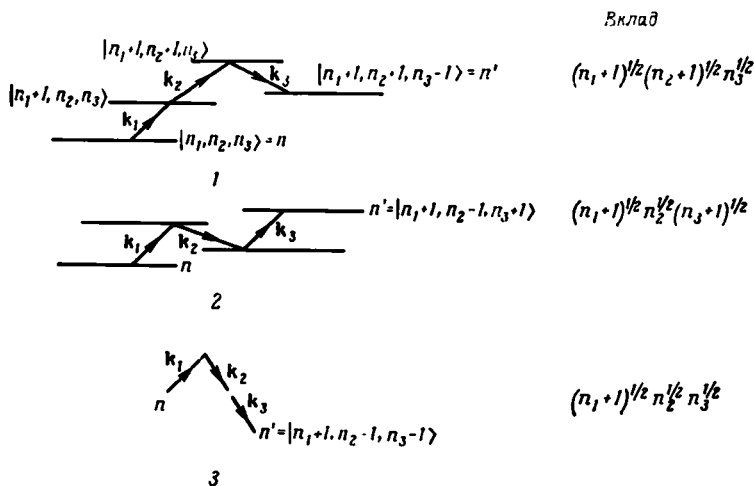
Диаграммы, представляющие  $(a_4 x^4)_{nn}$ , показаны на фиг. 5.1.

Таким образом, принимая во внимание множитель  $a_4 (\hbar/2m\omega)^2$ , находим вклад члена четвертого порядка в сдвиг энергетического уровня осциллятора:

$$\Delta \epsilon_n (\text{четв.}) = (a_4 x^4)_{nn} = \frac{3}{2} a_4 \left( \frac{\hbar}{m\omega} \right)^2 \left( n^2 + n + \frac{1}{2} \right). \quad (5.10а)$$

После того как мы хорошо освоились с методом, некоторые промежуточные моменты можно опустить, например не обязательно проводить горизонтальные линии.

Член второго порядка  $H'_{nn}H'_{n'n}$ . Член второго порядка по возмущению, включающий  $a_3x^4$ , имеет более высокий порядок, чем  $\Delta\varepsilon_n$  (четв.) в уравнении (5.10а), тогда как соответствующий вклад от  $a_3x^3$  имеет тот же порядок, что и  $\Delta\varepsilon_n$  (четв.). Порядок величины по параметру  $\alpha$  (см. § 2 настоящей главы) все еще сохраняется; более того, последующий анализ показывает, что в члене



Фиг. 5.1. Примеры вкладов в  $(H_3)_{n'n}$ , показывающие, что нет необходимости включать в рассмотрение все подробности.

В каждом случае показано начальное состояние фонана  $|n\rangle = |n_1, n_2, n_3\rangle$  и конечное состояние фонана  $|n'\rangle$ , причем  $n(k, j_1) \equiv n_1$  и т. д. На диаграмме 2 индексы промежуточного фонованого состояния опущены, а на диаграмме 3 опущены горизонтальные линии.

$(a_3x^3)_{nn} (a_3x^3)_{n'n}$  нет степеней  $n$  более высоких, чем те, которые содержатся в выражении (5.10а). Составляя диаграммы для этого кубического члена второго порядка, мы видим, что промежуточное (виртуальное) состояние  $n'$  может принимать только четыре значения:  $n' = n \pm 1$  или  $n' = n \pm 3$ . Все диаграммы поэтому разбиты на четыре группы. Чтобы найти  $\Delta\varepsilon_n$  (кубич.), исходя из выражения (5.9а), мы должны выполнить суммирование по всем разрешенным промежуточным состояниям с весовым множителем  $(\varepsilon_{n'}^0 - \varepsilon_n^0)^{-1}$ .

Таким образом, принимая во внимание множитель  $a_3^2(\hbar/2m\omega)^3/\hbar\omega$  и знак минус в уравнении (5.9а), находим вклад кубического члена в сдвиг энергетического уровня осциллятора:

$$\Delta\varepsilon_n \text{ (кубич.)} = -\frac{15}{4} \frac{a_3^2}{\hbar\omega} \left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^3 \left(n^2 + n + \frac{11}{30}\right). \quad (5.10б)$$

Складывая сдвиг  $\Delta \epsilon_n$  (четв.) [см. (5.10а)] и сдвиг  $\Delta \epsilon_n$  (кубич.) [см. (5.100)], находим, что энергетические уровни ангармонического осциллятора определяются следующим выражением:

$$\epsilon_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega + A (n^2 + n) + A_0, \quad (5.11а)$$

где

$$A \equiv \left( \frac{3a_4}{2} - \frac{15}{4} \frac{a_3^2}{m\omega^2} \right) \left( \frac{\hbar}{m\omega} \right)^2, \quad (5.11б)$$

$$A_0 \equiv \left( \frac{3a_4}{4} - \frac{11}{8} \frac{a_3^2}{m\omega^2} \right) \left( \frac{\hbar}{m\omega} \right)^2; \quad (5.11в)$$

последнее выражение представляет собой вклад ангармоничности в энергию нулевых колебаний.

Чтобы найти ожидаемую величину энергии осциллятора с энергетическими уровнями, положение которых задается выражениями (5.11), мы должны применить процедуру усреднения, развитую в § 4 гл. 4. Используя уравнение (4.53б), имеем

$$\overline{\Delta \epsilon_n} = - \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{Z_1}{Z_0} + \frac{Z_2}{Z_0} \right), \quad (5.12)$$

где  $Z_0$ ,  $Z_1$  и  $Z_2$  определяются выражениями (4.51). Следовательно, учитывая (5.10), находим

$$\frac{Z_1}{Z_0} = -\beta \frac{3}{2} a_4 \left( \frac{\hbar}{m\omega} \right)^2 \left( \overline{n^2} + \overline{n} + \frac{1}{2} \right) \quad (5.13а)$$

и

$$\frac{Z_2}{Z_0} = \beta \frac{15}{4} \frac{a_3^2}{m\omega^2} \left( \frac{\hbar}{m\omega} \right)^2 \left( \overline{n^2} + \overline{n} + \frac{11}{30} \right). \quad (5.13б)$$

Подставляя все эти выражения в уравнение (5.12) и замечая, что  $\overline{n^2} = 2\overline{n^2} + \overline{n}$  [см. (4.16)], получаем

$$\overline{\Delta \epsilon} = 2A (\overline{n^2} + \overline{n}) + 2\beta A (2\overline{n} + 1) \frac{\partial \overline{n}}{\partial \beta} + A_0. \quad (5.14)$$

Теперь

$$\frac{\partial \overline{n}}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} (e^{\beta \hbar \omega} - 1)^{-1} = -\hbar \omega e^{\beta \hbar \omega} \overline{n^2} = -\hbar \omega (1 + \overline{n}) \overline{n}, \quad (5.15)$$

так как  $e^{\beta \hbar \omega} = (1 + \overline{n})/\overline{n}$ ; окончательно находим

$$\overline{\Delta \epsilon} = 2A (\overline{n^2} + \overline{n}) (1 - \beta \hbar \omega) - 4\beta \hbar \omega A \overline{n}^3 + A_0. \quad (5.16)$$

В классическом пределе

$$\overline{n} \rightarrow \frac{1}{\beta \hbar \omega} \left( = \frac{k_B T}{\hbar \omega} \right),$$

и уравнение (5.16) приобретает вид

$$\overline{\Delta \epsilon} \text{ (классич. приближ.)} = -2A \left( \frac{k_B T}{\hbar \omega} \right)^2 + A_0 - 2A. \quad (5.17)$$

Опуская здесь член, отвечающий нулевой энергии, так как он не имеет классического соответствия, находим, что уравнение (5.17) совпадает с выражением (5.6а) для энергии, полученным из классических представлений.

Согласно вышеизложенному, если  $A$  — положительная величина, энергетические уровни ангармонического осциллятора [уравнение (5.11а)] расположены выше, чем уровни гармонического осциллятора с той же частотой, а ожидаемое значение энергии при данной (высокой) температуре меньше. Физически это связано с тем, что заполнение более высоких уровней ангармонического осциллятора несколько меньше, чем соответствующих уровней гармонического осциллятора при данной температуре. Для гармонического осциллятора

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1},$$

где  $\varepsilon = \hbar\omega$ . Если  $\varepsilon$  немного возрастает, то это сказывается на  $\bar{\varepsilon}$  следующим образом:

$$\frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial \varepsilon} = \frac{e^{\beta\varepsilon} (1 - \beta\varepsilon) - 1}{(e^{\beta\varepsilon} - 1)^2}. \quad (5.18)$$

Производная (5.18) отрицательная для всех  $\varepsilon$ , так как числитель<sup>1)</sup> имеет знак  $e^x (1 - x) - 1$ . Таким образом, при увеличении  $\varepsilon$  уменьшается  $\bar{\varepsilon}$ .

#### § 4. Набор ангармонических осцилляторов

В § 5 гл. 1 мы рассмотрели набор гармонических, не связанных между собой осцилляторов и отождествили его с совокупностью независимых (нормальных) мод. В § 5 гл. 3 мы выразили гамильтониан через операторы рождения и уничтожения, которые в свою очередь представили через комплексные нормальные координаты и импульсы [уравнения (3.34)]. Так как соответствующие моды независимы, ожидаемое значение энергии набора гармонических осцилляторов равно сумме средних энергий каждой моды [см. уравнение (4.54)]. Теперь же мы сталкиваемся с более сложной задачей. Хотя в двух предыдущих параграфах мы без особого труда смогли рассмотреть механику одного ангармонического осциллятора, однако набор таких осцилляторов нельзя свести к совокупности независимых мод. Таким образом, перекрестные члены, которые в гармоническом случае были исключены, остаются и вводят тем самым взаимодействие между фонами. Энергию набора связанных ангармонических осцилляторов нельзя представить в виде суммы ряда независимых энергий.

<sup>1)</sup> Производная (5.18) отрицательная, если  $1 > e^x (1 - x)$ ; последнее имеет место для  $x > 0$  вплоть до  $x = 0$ .

Гамильтониан набора ангармонических осцилляторов имеет вид

$$H = H_0 + H', \quad (5.19a)$$

где  $H_0$  определяется уравнением (1.3), а  $H'$  имеет вид

$$H' = \frac{1}{3!} \Phi_{\alpha\alpha'\alpha''}^{ll'l''} u_{\alpha}^l u_{\alpha'}^{l'} u_{\alpha''}^{l''} + \frac{1}{4!} \Phi_{\alpha\alpha'\alpha''\alpha'''}^{ll'l''l'''} u_{\alpha}^l u_{\alpha'}^{l'} u_{\alpha''}^{l''} u_{\alpha'''}^{l'''}, \quad (5.19b)$$

т. е. содержит последующие члены разложения в ряд Тейлора (1.1).

В выражении (5.19b) и в выражениях, приводимых ниже в данном параграфе, суммирование проводится по немому индексу (§ 4 гл. 1).

Точно диагонализировать гамильтониан (5.19a) нельзя. Но если гамильтониан  $H'$  действует на систему так, что удовлетворяются условия применимости теории возмущений, то имеет смысл провести преобразование, чтобы выделить основные несвязанные члены, входящие в  $H_0$ . Используя формулы (3.26), находим, что  $H_0$  определяется выражением (1.7) или (3.39), а  $H'$  можно представить в виде

$$H' = H_3 + H_4, \quad (5.20a)$$

где

$$H_3 = \frac{1}{6(mN)^{3/2}} \Phi_{\alpha\alpha'\alpha''}^{ll'l''} e_{\alpha}(1) e_{\alpha'}(2) e_{\alpha''}(3) q(1) \times \\ \times q(2) q(3) e^{-i(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}^1 + \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}^{1'} + \mathbf{k}_3 \cdot \mathbf{r}^{1''})}, \quad (5.20b)$$

$$H_4 = \frac{1}{24(mN)^2} \Phi_{\alpha\alpha'\alpha''\alpha'''}^{ll'l''l'''} e_{\alpha}(1) e_{\alpha'}(2) e_{\alpha''}(3) e_{\alpha'''}(4) \times \\ \times q(1) q(2) q(3) q(4) e^{-i(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}^1 + \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}^{1'} + \mathbf{k}_3 \cdot \mathbf{r}^{1''} + \mathbf{k}_4 \cdot \mathbf{r}^{1'''})}, \quad (5.20b)$$

здесь  $e_{\alpha}(i) \equiv e_{\alpha}(\mathbf{k}_i j_i)$  и т. д. и  $q(i) \equiv q(\mathbf{k}_i j_i)$  — удобные сокращенные обозначения. В (5.20) суммирование подразумевается по декартовым компонентам ( $\alpha$  и т. д.), по прямой решетке ( $l$  и т. д.) и по модам в кристалле ( $\mathbf{k}_i j_i$  и т. д.). Далее выражения (5.20b) и (5.20в) должны быть инвариантны относительно трансляции на любой вектор решетки, скажем  $\mathbf{r}^l$ . Поэтому, если вычесть  $\mathbf{r}^l$  из  $\mathbf{r}^l$ ,  $\mathbf{r}^{l'}$  и  $\mathbf{r}^{l''}$  в кубическом члене, то в него войдет множитель  $e^{+i(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3) \cdot \mathbf{r}^l}$ . Если аргумент (по которому подразумевается суммирование) не меняется, то этот множитель должен быть равен единице, так как  $\Phi_{\alpha\alpha'\alpha''}^{ll'l''}$  зависит только от относительных положений трех атомов. Это приводит к условиям типа (3.29):

$$\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 = \mathbf{K} \quad (\text{включая } \mathbf{K} = 0), \quad (5.21a)$$

где  $\mathbf{K}$  — вектор обратной решетки [см. соотношение (1.44)]. Проводя аналогичные рассуждения для (5.20в), имеем

$$\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4 = \mathbf{K} \quad (\text{включая } \mathbf{K} = 0). \quad (5.21b)$$

Таким образом, трансляционная симметрия налагает ограничения на значения векторов  $\mathbf{k}$ , которые дают ненулевые вклады в члены третьего и четвертого порядка в гамильтониане. Чтобы подчеркнуть это, обычно вводят функции  $\Delta(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3)$  и  $\Delta(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4)$ , где на  $\Delta(\mathbf{k})$  налагаются условия, как в (3.29):

$$\Delta(\mathbf{k}) \equiv \begin{cases} 1, & \text{если } \mathbf{k} = \mathbf{K}, \text{ т. е. вектору обратной решетки} \\ & \text{(включая ноль),} \\ 0 & \text{во всех других случаях.} \end{cases} \quad (5.22)$$

Члены третьего и четвертого порядка в гамильтониане, т. е. (5.20б) и (5.20в), описывают трех- и четырехфононные процессы соответственно. Условия (5.21) — условия сохранения импульса, причем  $\mathbf{K}$  — импульс, который может быть передан решетке. В волновой картине эти члены отвечают различным порядкам брэгговских отражений от периодической структуры.

Члены (5.20б) и (5.20в), описывающие взаимодействие, можно выразить через операторы рождения и уничтожения фононов, если использовать преобразование (3.34). Предположим, что мы рассматриваем случай равновесного состояния (как в § 3 настоящей главы для одиночного осциллятора) и находим вклады от  $H_3$  и  $H_4$  в термодинамические свойства ангармонического кристалла. В § 4 гл. 4 был развит статистический формализм, и (так же как для одиночного осциллятора) теперь можно использовать уравнения (4.51) и вычислить  $H'_{nn} [= (H_4)_{nn}]$  и  $H'_{n'n} [= (H_3)_{n'n}]$  с помощью диаграммного метода. Важно помнить, однако, что у нас имеется много различных мод, и для описания возбужденных состояний необходимо определить  $3sN$  значений  $n(\mathbf{k}j)$ <sup>1)</sup>. По этой причине целесообразно приписать каждой линии перехода такие обозначения, чтобы было видно, какие фононы принимают участие в переходе; на фиг. 5.1 показаны примеры диаграмм для членов  $(H_3)_{n'n}$ .

Эти диаграммы позволяют понять целый ряд особенностей. Если процесс (одна диаграмма) дает вклад в равновесное свойство кристалла, то на диаграмме должно быть четное число линий, соответствующих операторам рождения и уничтожения (из-за равного числа этих операторов). Например, фононное состояние  $|n_1 + 1, n_2 + 1, n_3 - 1, n_4 - 1\rangle$ , описываемое членом четвертой степени, не эквивалентно состоянию  $|n_1 n_2 n_3 n_4\rangle$ , если не имеют места равенства  $\mathbf{k}_1 = -\mathbf{k}_3$  и  $\mathbf{k}_2 = -\mathbf{k}_4$ . Существуют три способа

<sup>1)</sup> Мы не пишем явно индексы, которые требуется писать, если  $s > 1$  (т. е. в случае более одного атома в элементарной ячейке), так как это еще больше перегрузит обозначения. Можно включить в рассмотрение более сложную элементарную ячейку, если писать  $\mathbf{k}$  (принимающие значения  $1 \rightarrow s$ ) везде, где стоит  $l$ . Это необходимо для учета взаимодействия оптических мод.

выбора четырех переменных так, чтобы они были попарно равны, поэтому мы остановимся на одном из них (положим  $k_1 = -k_3$ ,  $k_2 = -k_4$ ) и умножим затем на 3:

$$\sum_{\substack{k_1 k_2 k_3 k_4 \\ j_1 j_2 j_3 j_4}} f(k_1, k_2, k_3, k_4) \rightarrow 3 \sum_{\substack{k_1 k_2 \\ j_1 j_2}} f(k_1, k_2, k_3 \equiv -k_1, k_4 \equiv -k_2). \quad (5.23a)$$

Таким образом, условие (5.216) автоматически удовлетворяется для таких диаграмм, у которых начальное и конечное состояния совпадают.

Член  $|H_3|^2_{\pi\pi}$  включает 6 величин  $q(k_j)$ , которые входят в произведение  $q_1^* q_2^* q_3^* q_4^* q_5 q_6$ . Чтобы описать равновесный процесс, мы должны сгруппировать их в пары. Симметрия выражения (5.20б) такова, что имеются только два вида групп:

1) либо пара из  $k_1, k_2$  и  $k_3$  и пара из  $k_4, k_5$  и  $k_6$  должны быть равны и противоположны, например  $k_1 = -k_2$  и  $k_4 = -k_5$ , и тогда  $k_3 = k_6 = 0$  [так как  $\Delta(k_1 + k_2 + k_3) = 0$ , если  $k_1 + k_2 + k_3 \neq 0$ ];

2) либо волновые векторы из разных групп попарно равны, например  $k_1 = k_4$ ,  $k_2 = k_5$  и  $k_3 = k_6$ . Первая комбинация дает нулевой вклад. Это специальный случай гармонического члена (два виртуальных фонона  $k$  и  $-k$ ), соответствующий передаче всей решетке импульса  $k = 0$ . Таким образом,  $k_1, k_2$  и  $k_3$  попарно равны  $k_4, k_5$  и  $k_6$ . Имеются 3! эквивалентных способа выбора пар, и, следовательно, получаем

$$\sum_{k_1 \rightarrow k_6} f(k_1, \dots, k_6) \rightarrow 3! \sum_{k_1 \rightarrow k_3} f(k_1, k_2, k_3, k_4 = k_1, k_5 = k_2, k_6 = k_3). \quad (5.23б)$$

Хотя выражение (5.23б) записано в краткой форме, из него следует, что если  $k_i = \pm k_{i'}$ , то  $j_i = j_{i'}$ ; для описания фононного состояния необходимы  $k$  и  $j$ .

Принимая во внимание перечисленные выше особенности, температурное усреднение, согласно уравнению (4.51), и суммирование всех диаграмм, можно вычислить вклады от  $H'$  в свободную энергию. В общем виде они выглядят довольно сложно, и мы приводим их здесь для того, чтобы наше обсуждение не повисло в воздухе и чтобы энтузиасты, которые сами захотят провести вычисления, могли проверить результат.

*Кубический член*

$$F_3 = -\frac{1}{\beta} \frac{Z_2}{Z_0} = \frac{3!}{(3!)^2} \left( \frac{\hbar}{2mN} \right)^3 \sum_{\substack{k_1 k_2 k_3 \\ j_1 j_2 j_3}} \Delta(k_1 + k_2 + k_3) \times \\ \times |f_3(k_1, k_2, k_3)|^2 g_3(k_1, k_2, k_3, T), \quad (5.24a)$$



где

$$f_3(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3) \equiv \sum_{\substack{l'l'' \\ \alpha\alpha'\alpha''}} \Phi_{\alpha\alpha'\alpha''}^{ll'l''} \frac{e_\alpha(1)}{\sqrt{\omega_1}} \frac{e_{\alpha'}(2)}{\sqrt{\omega_2}} \frac{e_{\alpha''}(3)}{\sqrt{\omega_3}} e^{-i(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}^l + \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}^{l'} + \mathbf{k}_3 \cdot \mathbf{r}^{l'')},$$

$$g_3(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, T) = \left\{ \frac{(1 + \bar{n}_1)(1 + \bar{n}_2)(1 + \bar{n}_3) - \bar{n}_1 \bar{n}_2 \bar{n}_3}{\omega_1 + \omega_2 + \omega_3} + \right. \\ \left. + 3 \frac{(1 + \bar{n}_1)(1 + \bar{n}_2) \bar{n}_3 - \bar{n}_1 \bar{n}_2 (1 + \bar{n}_3)}{\omega_1 + \omega_2 - \omega_3} \right\},$$

$$e_\alpha(1) \equiv e_\alpha(\mathbf{k}_1 j_1), \quad \omega_1 \equiv \omega(\mathbf{k}_1 j_1) \text{ и}$$

$$\bar{n}_1 \equiv \overline{n(\mathbf{k}_1 j_1)} = (e^{\beta \hbar \omega(\mathbf{k}_1 j_1)} - 1)^{-1}$$

и т. д.

*Член четвертой степени*

$$F_4 = -\frac{1}{\beta} \frac{Z_1}{Z_0} = \frac{3}{4!} \left( \frac{\hbar}{2mN} \right)^2 \sum_{\substack{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \\ j_1 j_2}} f_4(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) \cdot g_4(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, T), \quad (5.246)$$

где

$$f_4'(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) = \sum_{\substack{l'l''l''' \\ \alpha\alpha'\alpha''\alpha'''}} \Phi_{\alpha\alpha'\alpha''\alpha'''}^{ll'l''l'''} \frac{e_\alpha(1)}{\sqrt{\omega_1}} \frac{e_{\alpha'}(2)}{\sqrt{\omega_2}} \frac{e_{\alpha''}(1)}{\sqrt{\omega_1}} \frac{e_{\alpha'''}(2)}{\sqrt{\omega_2}} \times \\ \times e^{-i\mathbf{k}_1 \cdot (\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l''}) - i\mathbf{k}_2 \cdot (\mathbf{r}^{l'} - \mathbf{r}^{l'''})}$$

и

$$g_4(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, T) = (1 + 2\bar{n}_1)(1 + 2\bar{n}_2).$$

Чтобы читатель смог проверить вывод формулы (5.246) по изложенной схеме, на фиг. 5.2. приведены диаграммы, дающие вклад в  $g_4$  и включающие все пары перестановок [т. е. множитель 3 в (5.23а)]. Кубический член имеет второй порядок и, следовательно, включает сумму по всем разрешенным промежуточным состояниям. Таких состояний всего восемь; они представляют собой комбинации  $(n_1 \pm 1)$ ,  $(n_2 \pm 1)$ ,  $(n_3 \pm 1)$ , но, так как остающиеся члены в  $F_3$  симметричны по  $\mathbf{k}_1$ ,  $\mathbf{k}_2$  и  $\mathbf{k}_3$  и по каждому из них ведется суммирование, имеются только четыре различных случая:

1)  $n' = n_1 + 1, \quad n_2 + 1, \quad n_3 + 1;$

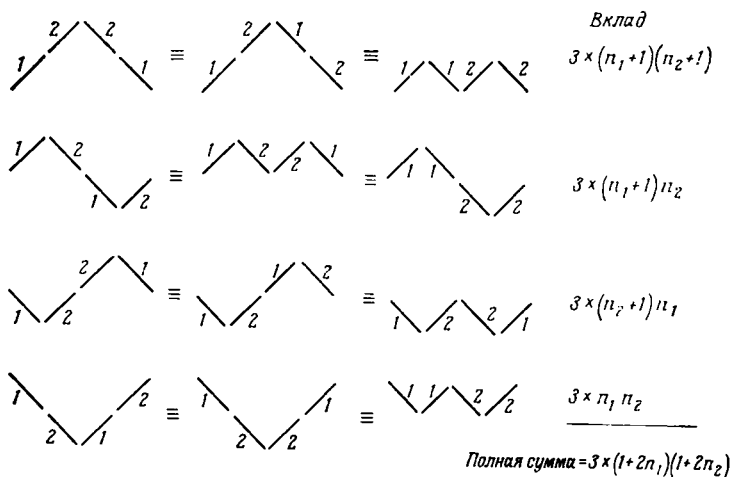
2)  $n' = n_1 - 1, \quad n_2 - 1, \quad n_3 - 1;$

3)  $n' = n_1 + 1, \quad n_2 + 1, \quad n_3 - 1;$

4)  $n' = n_1 - 1, \quad n_2 - 1, \quad n_3 + 1.$

В случаях 3 и 4 существуют три эквивалентных промежуточных состояния, отсюда появляется весовой множитель 3 в выражении для  $g_3$ . Каждое из этих промежуточных состояний можно соединить 3! способами с начальным состоянием  $(n_1, n_2, n_3)$ .

Мы могли бы сделать некоторые упрощения в выражениях (5.24), учтя эквивалентность  $\Phi_{\alpha\alpha'\alpha''}^{ll'l''}$  и  $\Phi_{\alpha\alpha'\alpha''\alpha'''}^{ll'l'l''l'''}$  во всех узлах решетки; однако это не имеет большого значения. Чтобы продвинуться далее к вычислению свободной энергии ангармонических колебаний, следует сделать некоторые предположения о характере межатомных взаимодействий. Выражения (5.24) можно значительно



Фиг. 5.2. Диаграммное представление процессов, дающих вклады в величину  $g_4$ , входящую в выражение (5.24б).

Числа на линиях перехода представляют значения  $k$ . Число  $n_i$  входит в  $g_4$  в виде  $\bar{n}_i$  из-за усреднения, проведенного в (4.51).

упростить, предположив, что между атомами действуют центральные парные силы [2—4]. В приложении IX рассмотрены силовые постоянные третьего и четвертого порядков для таких атомов.

Член четвертого порядка значительно проще кубического, так как условие интерференции можно явно представить в виде выражения, которое затем четко распадается на две независимые суммы по  $kj$ . Свойства, которые зависят только от члена четвертого порядка и не зависят от кубического члена, позволяют установить очень важную связь между теорией и экспериментом. В работах [5, 6] показано, что влияние ангармоничности в третьем порядке на отношение упругости паров двух изотопов твердого тела пренебрежимо мало, если  $T_{\text{плавл}} > \theta_D$ . Член четвертого порядка дает значительный вклад, который для отношения  $\text{Ag}_{31} : \text{Ag}_{40}$  [6] имеет ту же величину, что и квазигармоническая часть. Согласие теории с экспериментом [7, 8] находится в пределах неопределенности в выборе потенциальной функции, однако окончательные выводы все же ограничены этой неопределенностью.

В предыдущей главе мы рассмотрели некоторые эффекты, связанные с влиянием  $H_3$  и  $H_4$  на равновесные свойства кристалла. Теперь мы пойдем дальше и рассмотрим влияние этих членов на неравновесные свойства.

### § 5. Правила отбора

Если систему, находящуюся в неравновесном состоянии, предоставить самой себе, она будет релаксировать к равновесному состоянию, соответствующему полной энергии, которая должна быть распределена среди ее компонентов. Переход в равновесное состояние осуществляется за счет фононного взаимодействия. Если в кристалл, который первоначально был в равновесном состоянии, поступает энергия, то рождается некоторое число дополнительных фононов сорта  $(kj)$ . Эта энергия затем должна перераспределяться, пока не будет достигнуто равновесное бозевское распределение, соответствующее новой температуре. Аналогично если один конец кристалла нагревается, энергия распространяется в более холодную область, где она поглощается, тем самым достигается равновесное распределение фононов во всем кристалле. В гармонической модели такого механизма нет; в рамках этой модели можно рассматривать только равновесные явления. Тепловое сопротивление твердого тела в гармонической модели равно нулю; так как взаимодействия между фононами нет, дополнительный фонон не может отдать часть своей энергии и, следовательно, он не нагревает кристалл, а будет лишь проходить через него до тех пор, пока энергия не излучится с одной из поверхностей кристалла. Гармоническое твердое тело не поглощает излучения, ибо излучение не связано с его модами. Таким образом, учитывать члены высших порядков необходимо как для качественного описания процессов, так и для объяснения количественных расхождений.

Теперь круг явлений, которые мы можем обсудить, значительно расширился. Важную роль при анализе играют правила отбора, которые указывают, какие переходы, происходящие во всех таких явлениях, разрешенные и какие запрещенные. Большинство вопросов, которые мы будем обсуждать, будет проиллюстрировано на примере трехфононных процессов. Процессы более высокого порядка описать сложнее, так как имеется много возможностей удовлетворить правилам отбора. Выражение для  $(H_3)_{n'n}$  описывает трехфононный процесс, при котором кристалл переходит из состояния  $n$  в состояние  $n'$ . В § 4 настоящей главы мы видели, что имеются ограничения, соответствующие закону сохранения импульса [условие (5.21а), согласно которому  $k_1 + k_2 + k_3 = K$ ]. По аналогии с оптикой их иногда называют условиями интерференции. Кроме того, должна сохраняться энергия;

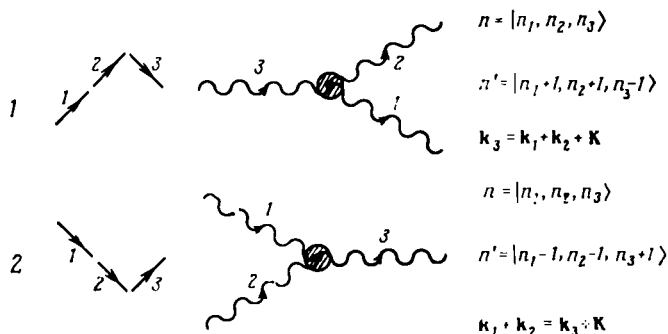
таким образом, имеет место условие

$$\omega(\mathbf{k}_1 j_1) + \omega(\mathbf{k}_2 j_2) - \omega(\mathbf{k}_3 j_3) = 0, \quad (5.25)$$

так как есть только следующие возможности для трехфононных процессов:

- 1) один фонон ( $\mathbf{k}_3 j_3$ ) распадается на два ( $\mathbf{k}_1 j_1$ ) и ( $\mathbf{k}_2 j_2$ ),
- 2) два фонона ( $\mathbf{k}_1 j_1$ ) и ( $\mathbf{k}_2 j_2$ ) объединяются в один ( $\mathbf{k}_3 j_3$ ). Схематично это показано на фиг. 5.3.

Условия (5.21а) ведут к двум классам процессов: в одном из них  $\mathbf{K} = 0$  (нормальный процесс,) а в другом  $\mathbf{K} \neq 0$  (процесс перебро-са — по терминологии, введенной Пайерлсом [9, 10] в 1929 г.).



Фиг. 5.3. Диаграммное представление разрешенных трехфононных процессов.

Диаграммы, изображенные слева, уже приводились в этой главе; для представления взаимодействия часто используются диаграммы, изображенные справа. Линии, идущие в область взаимодействия (показана кружком), связаны с процессом уничтожения, линии, выходящие из области взаимодействия, — с процессом рождения. Волнистые линии означают фононы (в последующих главах мы рассмотрим взаимодействия между различными типами возбуждений). Процессы 1 и 2 подчиняются правилам отбора (5.21а) и (5.25).

Последний появляется из-за периодической структуры решетки и не имеет аналога в непрерывной среде. В § 10 гл. 1 мы уже обсудили некоторые проблемы, возникающие, если фононный импульс ( $\hbar\mathbf{k}$ ) рассматривать как обычный импульс частицы. Закон сохранения импульса является следствием инвариантности законов природы относительно преобразований Лоренца. Попросту говоря, пространство можно равномерно перемещать (с постоянной скоростью) относительно частицы, и при этом не будет затронуто никакое физическое свойство. То же самое верно для относительного смещения непрерывной среды и любого возбуждения в ней. Однако в периодической структуре пространство остается неизменным только при равномерном смещении на целое число периодов решетки. Таким образом, возбуждения в непрерывной среде строго подчиняются закону сохранения импульса, в то время как

в периодической структуре этот закон выполняется лишь с точностью до  $K$ . Согласно правилу отбора (5.21а), разрешается единственная комбинация волновых векторов, так как данные векторы  $\mathbf{k}_1$  и  $\mathbf{k}_2$  определяют один и только один вектор  $\mathbf{k}_3$  в первой зоне Бриллюэна; эта комбинация должна также удовлетворять уравнению (5.25), если процесс разрешен. Очевидно, процессы высшего порядка, включающие больше трех фононов, будут иметь большее число комбинаций, так как для удовлетворения правилам отбора имеется больше возможностей. Ограничивая рассмотрение только трехфононными процессами, можно надеяться, что вклад от разрешенных процессов высших порядков из-за их малой величины не сравним с вкладом от трехфононных процессов. Для формального учета всех фононных процессов существует специальная техника, которую мы введем позже в гл. 6.

### § 6. Вероятности переходов

Рассмотрим теперь вероятность любого частного перехода при многофононном процессе  $H'$ . При расчетах равновесных свойств мы использовали не зависящую от времени теорию возмущения, так как изучали замкнутую систему и виртуальные процессы, которые не были определены во времени. Теперь мы имеем дело с реальными переходами между уровнями, поэтому должны использовать зависящую от времени теорию возмущений. Наша задача — найти вероятность перехода в кристалле между невозмущенными (гармоническими) состояниями под влиянием возмущения  $H'$ . У нас есть зависящее от времени уравнение Шредингера

$$(H_0 + H') \Psi(n, t) = i\hbar \dot{\Psi}(n, t); \quad (5.26a)$$

стандартное решение этого уравнения можно записать с помощью фононных состояний (нулевую энергию в экспоненте опускаем, так как она не влияет на переходы между фононными состояниями):

$$\Psi(n, t) = \sum_n C_n(t) |n\rangle e^{-i\omega_n t}, \quad (5.26b)$$

где

$$\omega_n = \sum_{\mathbf{k}j} n(\mathbf{k}j) \omega(\mathbf{k}j),$$

а  $C_n(t)$  — зависящие от времени коэффициенты линейной комбинации собственных состояний  $|n\rangle$ . Эти состояния (всего кристалла) представляют собой набор состояний  $n(\mathbf{k}j)$ , каждое из которых принадлежит одному фонону, затем проводится суммирование по всем таким возможным наборам (т. е. по всем разрешенным  $n$ -фононным состояниям). Если мы подставим (5.26b)

в уравнение (5.26а), то получим

$$(H_0 + H') \sum_n C_n(t) |n\rangle e^{-i\omega_n t} = \\ = \sum_n [C_n(t) |n\rangle \sum_{\mathbf{k}j} n(\mathbf{k}j) \hbar \omega(\mathbf{k}j) e^{-i\omega_n t} + i\hbar \dot{C}_n(t) |n\rangle e^{-i\omega_n t}] \quad (5.27)$$

Так как (снова опускаем нулевую энергию)

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}j} \hbar \omega(\mathbf{k}j) a^\dagger(\mathbf{k}j) a(\mathbf{k}j),$$

первые члены с каждой стороны (5.27) равны и, следовательно, взаимно уничтожаются. Умножая слева остающиеся члены в (5.27) на бра-кет Дирака (§ 4 гл. 3) (бра-вектор для выделенного  $n$ -фононного состояния есть  $\langle n' |$ ), находим

$$\sum_n \langle n' | H' | n \rangle C_n(t) e^{-i\omega_n t} = \\ = i\hbar \sum_n \dot{C}_n(t) \langle n' | n \rangle e^{-i\omega_n t} = i\hbar \dot{C}_{n'}(t) e^{-i\omega_{n'} t}, \quad (5.28a)$$

где

$$\omega_{n'} \equiv \sum_{\mathbf{k}j} n'(\mathbf{k}j) \omega(\mathbf{k}j).$$

Это можно переписать в виде

$$\dot{C}_{n'}(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_n H'_{n'n} C_n(t) e^{i\omega_{n'} t}, \quad (5.28b)$$

здесь  $\omega_{n'n} \equiv \omega_{n'} - \omega_n$ .

Вероятность того, что кристалл будет находиться в состоянии  $|n'\rangle$  в момент времени  $t$ , если он в начальный момент находился в состоянии  $|n\rangle$ , равна  $|C_{n'}(t)|^2$  согласно разложению (5.26б). Рассмотрение физики процесса позволяет ввести начальные условия, в соответствии с которыми задолго до начала взаимодействия мы можем положить  $C_{n'}(-\infty) = 0$  и  $C_n(-\infty) = 1$ . Если после начала действия возмущения  $H'$  прошло мало времени, т. е. если коэффициент  $C_n(t)$  не слишком отличается от единицы, мы находим

$$\dot{C}_{n'}(t) = \frac{1}{i\hbar} H'_{n'n} e^{i\omega_{n'} t}. \quad (5.29)$$

Таким образом, если  $H'_{n'n}$  «включается» в момент времени  $t = 0$ , то

$$C_{n'}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t H'_{n'n} e^{i\omega_{n'} t'} dt'. \quad (5.30)$$

Вид полученного выражения вызывает недоумение, так как если энергия при переходах должна сохраняться, то  $\omega_{n'n} = 0$ .

Однако более тщательное рассмотрение области применимости выражения (5.30) дает ключ к разрешению этой трудности. Так как время  $t$  очень мало, мы должны считать, что неопределенность в энергии порядка  $\hbar/t$ . Это обстоятельство тесно связано с теорией ширины линии в квантовых переходах и будет рассмотрено с помощью более формальных методов в следующей главе. Для наших настоящих целей удобнее провести менее формальное рассмотрение. Выполняя интегрирование в выражении (5.30), получаем

$$C_{n'}(t) = -\frac{1}{\hbar} H'_{n'n} \frac{(e^{i\omega_{n'n}t} - 1)}{\omega_{n'n}}. \quad (5.31)$$

Квадрат модуля (5.31) имеет вид

$$|C_{n'}(t)|^2 = \frac{2}{\hbar^2} \frac{|H'_{n'n}|^2}{\omega_{n'n}^2} (1 - \cos \omega_{n'n}t). \quad (5.32)$$

Мы получили выражение, которое дает вероятность перехода кристалла под действием возмущения из состояния  $|n\rangle$  в состояние  $|n'\rangle$  за короткое время  $t \ll 1/\omega_{n'n}$ .

Прежде чем найти скорость переходов, рассмотрим вкратце физику полученного нами результата. Кристалл находится в неравновесном состоянии  $|n\rangle$ , и имеется возмущение  $H'$ , благодаря которому он переходит к равновесному распределению значений величин  $n(\mathbf{k}_j)$ . Это состояние не обязательно равновесное, оно может быть просто одним из состояний, через которые проходит система при релаксации. Состояния  $|n'\rangle$ ,  $|n\rangle$  и конечное равновесное состояние имеют одну и ту же энергию в пределах неопределенности, соответствующей состоянию с конечным временем жизни;  $\omega_{n'n}$  в знаменателе — резонансный множитель. Кристалл может совершить много переходов типа описываемого (5.32), прежде чем достигнет равновесного состояния. Мы не можем еще сказать, как возникает неравновесное состояние. Этот вопрос обсуждается в последующих главах и представляет первостепенный интерес, так как благодаря этому процессу твердое тело поглощает энергию. Здесь мы только считаем, что неравновесное состояние существует в момент  $t = 0$ , и исследуем процесс его эволюции. Очевидно, наше описание «включения» возмущения  $H'$  в момент  $t = 0$  нефизично. Многофононные процессы происходят все время; когда кристалл находится в равновесном состоянии, они дают вклад только в виртуальные процессы, но их существование необходимо для стабильности равновесного состояния, так как они противодействуют любой тенденции нарушить это состояние. Если кристалл переведен в неравновесное состояние, он немедленно релаксирует к равновесному состоянию, имеющему ту же полную энергию. Итак, в действительности  $|n\rangle$  — неравновесное состоя-

ние, которое возникает в момент  $t = 0$  (именно его мы используем в нашем выводе).

«Вероятность перехода»  $\Omega$  — это скорость, с которой происходят переходы из состояния  $|n\rangle$  в любое другое состояние, или вероятность  $\sum_{n'} |C_{n'}(t)|^2$  в единицу времени:

$$\Omega = \frac{d}{dt} \sum_{n'} |C_{n'}(t)|^2. \quad (5.33)$$

Обычно ее выражают через плотность состояний, так как при этом она принимает более простую форму. Введем величину  $\rho_{n'}(E_{n'}) dE_{n'}$  — число  $n$ -фононных состояний в интервале энергий от  $E_{n'}$  до  $E_{n'} + dE_{n'}$ , где

$$E_{n'} = \hbar \sum_{\mathbf{k}j} n'(\mathbf{k}j) \omega(\mathbf{k}j).$$

Заменим в (5.33) суммирование на интегрирование, тогда получим

$$\Omega = \frac{2}{\hbar} \int \frac{|H'_{n'n}|^2}{\omega_{n'n}} \sin \omega_{n'n} t \rho_{n'}(E_{n'}) dE_{n'}. \quad (5.34)$$

Разреш. конечн.  
состояния  $|n'\rangle$

Предположим, что  $|H'_{n'n}|^2$  и  $\rho_{n'}(E_{n'})$  — достаточно «хорошие» функции, т. е. что они не слишком сильно меняются в области интегрирования и поэтому их можно вынести за знак интеграла. Далее  $dE_{n'} = \hbar d\omega_{n'n}$ , и, так как  $t$  всегда положительно, выражение (5.34) принимает вид

$$\Omega = \frac{2}{\hbar} |H'_{n'n}|^2 \rho_{n'}(E_n) \int \frac{\sin x}{x} dx. \quad (5.35)$$

Интегрирование ведется по переменной  $x (\equiv \omega_{n'n} t)$ , соответствующей разрешенным конечным состояниям  $|n'\rangle$ . Однако этот интеграл имеет заметную величину только вблизи  $x \approx 0$ . Поэтому мы можем с хорошим приближением взять пределы интегрирования от  $-\infty$  до  $+\infty$ . Следовательно, получим<sup>1)</sup>

$$\Omega = \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{n'n}|^2 \rho_{n'}(E_n), \quad (5.36)$$

<sup>1)</sup> Интеграл в (5.35) можно вычислить следующим образом:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin x}{x} dx &= 2 \int_0^{\infty} \frac{\sin x}{x} dx = 2 \int_0^{\infty} dx \int_0^{\infty} d\alpha e^{-\alpha x} \sin x = \\ &= 2 \int_0^{\infty} d\alpha \frac{1}{\alpha^2 + 1} = 2 |\arctg \alpha|_0^{\infty} = \pi. \end{aligned}$$



откуда видно, что заметный вклад дают только те переходы, которые происходят между состояниями с (почти) одинаковой энергией.

Если данное неравновесное состояние изменяется только за счет распада фононных состояний, а обратного процесса, приводящего к пополнению состояний, не происходит, легко показать, что вероятность отсутствия распада в течение времени  $t$  равна

$$P_n(t) = e^{-\Omega t}. \quad (5.37)$$

Точно так, как мы поступали в случае систем, не зависящих от времени, где мы развили теорию возмущений, чтобы можно было распространить ее на члены любого порядка [см. выражения (4.50)], мы можем поступить и в случае систем, зависящих от времени. Мы рассмотрим здесь только члены первого порядка. Позже мы перейдем к «представлению взаимодействия», в котором формальные выражения включают все порядки гамильтониана взаимодействия.

Анализ, который привел нас к результату (5.36), основан на двух предположениях, касающихся периода колебаний. При получении выражения (5.29) мы считали, что время  $t$  должно быть настолько малым, чтобы коэффициент  $C_n(t)$  оставался близким к единице; если пределы интегрирования в (5.34) взять от  $-\infty$  до  $+\infty$ , то это означает, что  $t \gg 1/\omega_n$ . Мы обсуждаем процесс, который представляет собой переход через промежуточное состояние, время жизни [11] которого соответствует неопределенности в энергии. Так как  $\hbar\omega_n$  — энергия, которая «временно не сохраняется», время жизни состояния  $|n'\rangle$  имеет величину порядка  $\sim \omega_n^{-1}$ . Поэтому смысл требования  $t \gg 1/\omega_n$  состоит в том, что время, в течение которого вероятность перехода в состояние  $|n'\rangle$  имеет заметную величину, должно быть много больше, чем время жизни состояния  $|n'\rangle$ . Если неопределенность в энергии того же порядка, что и энергия моды (скажем,  $\sim 10^{13}$  с<sup>-1</sup>), тогда  $\Delta t \sim 10^{-13}$  с. Если характеристическое время релаксации больше этого времени, мы можем ожидать, что уравнения (5.32) и (5.36) разумно описывают один из этапов релаксационного процесса. Из соотношения (5.37) видно, что это утверждение эквивалентно положению, что наша теория верна, если

$$\Omega \ll \omega_n^{-1}.$$

Более полное обсуждение стохастических процессов можно найти в работах [12, 13].

## § 7. Правила отбора и вероятности переходов

Возвращаясь к вопросу о правилах отбора и рассматривая производную по времени от  $|C_n(t)|^2$  [выражение (5.32)], мы видим, что два состояния тесно связаны, если скорость переходов между

ними велика:

$$\Omega_{n'n} = \frac{2}{\hbar^2} |H'_{n'n}|^2 \frac{\sin \omega_{n'n} t}{\omega_{n'n}}. \quad (5.38a)$$

Используя свойства  $\delta$ -функции Дирака <sup>1)</sup>, это выражение можно представить в виде

$$\Omega_{n'n} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |H'_{n'n}|^2 \delta(\omega_{n'n}). \quad (5.38b)$$

Простейший вклад в вероятность перехода  $\Omega_{n'n}$  в первом порядке дает трехфононный процесс, т. е. один из тех, что показаны на фиг. 5.3. Исходя из выражения (5.20б), определения функции  $f_3(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3)$ , используемого в (5.24а), и преобразования (3.34а), мы видим, что для трех фононов  $\mathbf{k}_1 j_1$ ,  $\mathbf{k}_2 j_2$  и  $\mathbf{k}_3 j_3$  (т. е. не суммируя по  $\mathbf{k}_i j_i$ ) выражение (5.20б) можно представить в виде

$$H' = H_3 = \left( \frac{\hbar}{2mN} \right)^{3/2} f_3(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3) \Delta(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3) \prod_{i=1}^3 (a_i^\dagger + a_{-i}), \quad (5.39)$$

где для удобства введены сокращенные обозначения

$$a_i^\dagger \equiv a^+(\mathbf{k}_i j_i) \quad \text{и} \quad a_{-i} \equiv a(-\mathbf{k}_i j_i).$$

В выражении (5.39) содержится  $3!$  одинаковых членов, которые появляются в результате суммирования по  $\mathbf{k}_1 j_1$ ,  $\mathbf{k}_2 j_2$  и  $\mathbf{k}_3 j_3$ , проводимого в выражении (5.20б).

Для двух процессов, изображенных на фиг. 5.3, получаем

$$\langle n' | \prod_{i=1}^3 (a_i^\dagger + a_{-i}) | n \rangle = (n_1 + 1)^{1/2} (n_2 + 1)^{1/2} n_3^{1/2} \quad (5.40a)$$

и

$$\langle n' | \prod_{i=1}^3 (a_i^\dagger + a_{-i}) | n \rangle = n_1^{1/2} n_2^{1/2} (n_3 + 1)^{1/2}. \quad (5.40b)$$

Далее, используя результаты (5.38б), (5.39) и (5.40), находим вероятности переходов для этих процессов:

$$\Omega_{n'n} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left( \frac{\hbar}{2mN} \right)^3 |f_3(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3)|^2 (n_1 + 1)(n_2 + 1)n_3 \times \\ \times \Delta(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3) \delta(\omega_1 + \omega_2 - \omega_3), \quad (5.41a)$$

$$\Omega_{n'n} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left( \frac{\hbar}{2mN} \right)^3 |f_3(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3)|^2 n_1 n_2 (n_3 + 1) \times \\ \times \Delta(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3) \delta(\omega_1 + \omega_2 - \omega_3). \quad (5.41b)$$

<sup>1)</sup> Дельта-функция Дирака обладает следующими свойствами:

$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) dx = 1$  и  $\delta(x) = 0$  везде, за исключением малой области вблизи  $x = 0$ ; см. стр. 82—84 в книге [2] из гл. 1. (О свойствах  $\delta$ -функции Дирака см. также работу [30]. — *Прим. перев.*)

Если мы рассматриваем фононы определенного сорта  $\mathbf{k}_1 j_1$  и хотим знать, как меняется их число во времени, т. е. знать разницу в скоростях рождения и уничтожения фононов сорта  $\mathbf{k}_1 j_1$  в трех-фононных процессах, то нам следует включить все процессы, идущие с участием фононов  $\mathbf{k}_1 j_1$ . Эти процессы схематически показаны на фиг. 5.4. Пусть теперь  $\mathbf{k}_1 j_1$  фиксировано, т. е. мы выделили фонон для исследования. Чтобы определить полное влияние трех-фононных процессов на число заполнения  $n(\mathbf{k}_1 j_1)$ , следует провести суммирование по всем значениям  $\mathbf{k}_2$ , так как третий фонон однозначно определяется условием интерференции. При этом суммировании мы должны рассмотреть процессы 1а и 1б, показанные на фиг. 5.4, но так как они не отличаются, мы явно включаем только один из них; аналогично поступаем и с процессами 2а и 2б. Процессы 3 и 4, показанные на фиг. 5.4, считаются дважды, и, следовательно, надо ввести множитель  $1/2$ . Таким образом, полная скорость изменения  $n(\mathbf{k}_1 j_1) \equiv n_1$  при трехфононных процессах равна

$$\dot{n}_1(3\text{-фон.}) = \sum_{\mathbf{k}_2} (\Omega_1 - \Omega_2) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}'_2} (\Omega_4 - \Omega_3), \quad (5.42)$$

так как процессы 1 и 4 ведут к возрастанию  $n_1$ , а процессы 2 и 3 — к уменьшению  $n_1$ . Вероятности этих четырех переходов определяются выражениями (5.41а) или (5.41б); следовательно, мы имеем

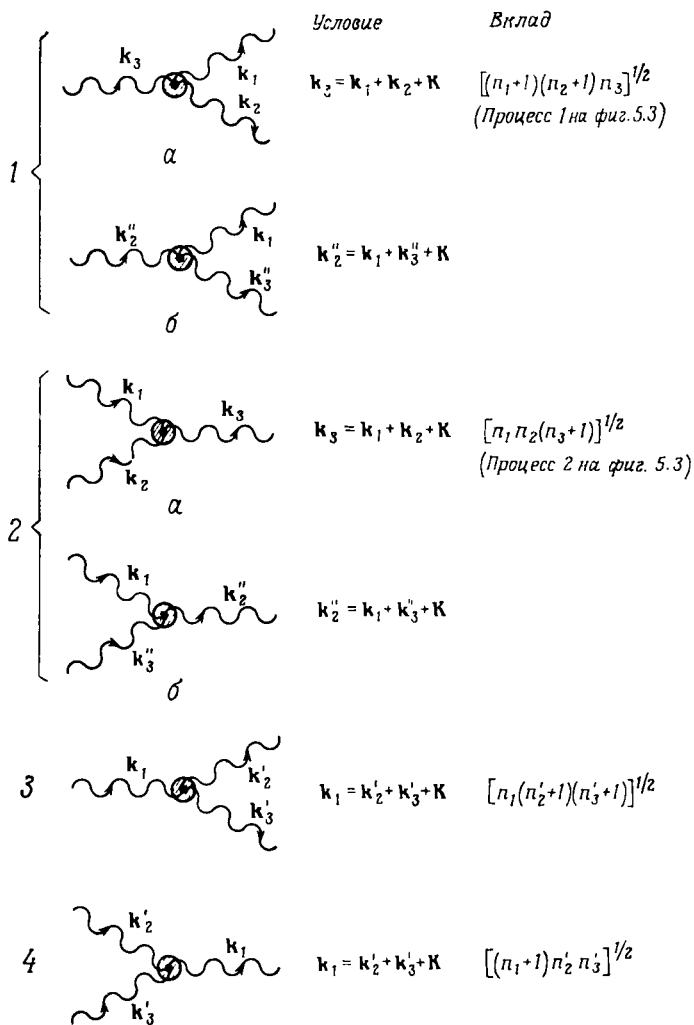
$$\begin{aligned} \dot{n}_1(3\text{-фон.}) = \frac{\pi \hbar}{4Nm^2} \sum_{\mathbf{k}_2} \left\{ |f_3(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3)|^2 [(n_1 + 1)(n_2 + 1)n_3 - \right. \\ \left. - n_1 n_2 (n_3 + 1)] \delta(\omega_1 + \omega_2 - \omega_3) + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} |f_3(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}'_3)|^2 [(n_1 + 1)n_2 n'_3 - \right. \\ \left. - n_1 (n_2 + 1)(n'_3 + 1)] \delta(\omega_1 - \omega_2 - \omega'_3) \right\}, \quad (5.43) \end{aligned}$$

где  $\mathbf{k}_3 = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{K}$  и  $\mathbf{k}'_3 = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 - \mathbf{K}$ .

Это можно представить иначе — через интеграл по поверхностям, определяемым правилами отбора. В § 9 настоящей главы мы введем другой член, также дающий вклад в изменение  $n_1$ ; этот член описывает дрейф фононов  $\mathbf{k}_1 j_1$  из области с более высокой температурой.

Рассматривая общую структуру энергетических поверхностей <sup>1)</sup> в  $\mathbf{k}$ -пространстве или, в особых случаях, рассматривая диспер-

<sup>1)</sup> Вид энергетической поверхности определяется правилами отбора и законом сохранения энергии. Она может быть замкнутой или открытой (если фазовые скорости двух фононов, скажем  $\mathbf{k}_3$  и  $\mathbf{k}_1$ , равны) или вырожденной в прямую (например, в рамках модели Дебая, когда волны разной поляризации имеют одинаковые фазовые скорости). — *Прим. перев.*



Фиг. 5.4. Трехфононные процессы, которые могут давать вклад в изменение  $n(k_{1j_1})$ .

$K = 0$  или вектору обратной решетки. Процессы 1б и 2б не отличаются от процессов 1а и 2а соответственно; если по  $k_2$  проводится суммирование, то включаются все члены, подобные приведенным. Рассматривая процессы 3 и 4, необходимо соблюдать осторожность и убедиться, что они не учтены дважды при суммировании по  $k_2$ . Процессы 1 и 4 увеличивают число  $n(k_{1j_1})$ , в то время как процессы 2 и 3 уменьшают его.

сионные кривые вдоль определенных направлений в  $\mathbf{k}$ -пространстве, можно более точно определить типы трехфононных процессов, которые удовлетворяют правилам отбора. Пайерлс [14] сформулировал это следующим образом: единственные разрешенные трехфононные процессы с участием продольных акустических мод  $l$  и поперечных акустических мод  $t_1$  и  $t_2$ , где  $t_2 > t_1$ , суть

а)  $t_1 + t_1 \rightleftharpoons t_2$ ,

б)  $t_1 + t_2 \rightleftharpoons l$ ,

в)  $t_1 + t_2 \rightleftharpoons t_2$ ,

г)  $t_1 + t_1 \rightleftharpoons l$ ,

д)  $t_1 + l \rightleftharpoons l$ ,

е)  $t_2 + l \rightleftharpoons l$ .

Все изложенное выше справедливо для изотропных кристаллов. В сильно анизотропных кристаллах число возможных процессов значительно больше [15]. Эту проблему обсуждали Померанчук [16] и Херринг [17]. Анализ, проделанный в § 4—7 настоящей главы, можно распространить и на оптические моды, если ввести индекс  $\kappa$  и заменить  $\sum_l$  на  $\sum_l \sum_{\kappa}$ . В частности, можно рассмотреть случай разных масс, тогда вместо  $m^3$  следует писать  $m_{\kappa} m_{\kappa} m_{\kappa}$ ; кроме того, необходимо провести суммирование по ветвям  $j$ . В приведенных выше выражениях мы не отделяем нормальные процессы от процессов переброса; различие между ними появится при обсуждении теплопроводности в § 9 настоящей главы.

## § 8. Процессы более высоких порядков

Выражения, которые мы вывели при рассмотрении трехфононных процессов, имеют первый порядок по возмущению  $H'$ . Многофононные процессы, идущие с участием более трех фононов, могут возникнуть двумя путями:

1) в первом порядке по возмущению (в этом случае трехфононные процессы простейшие);

2) в более высоких порядках по возмущению [здесь наименьший порядок имеет выражение (5.38)].

Чтобы классифицировать все эти возможности, мы разовьем другую диаграммную технику.

На фиг. 5.3 показаны единственно возможные трехфононные процессы первого порядка. Четырехфононные процессы могут возникать либо 1) в первом порядке по возмущению, т. е. в случае  $\langle n' | H_4 | n \rangle$ , либо 2) в более высоких порядках по возмущению, например когда процесс описывается членами второго по-

рядка типа

$$\sum_{n'' \neq n \text{ или } n'} \frac{\langle n' | H_3 | n'' \rangle \langle n'' | H_3 | n \rangle}{E_n - E_{n''}}, \quad (5.44)$$

где  $n''$  — промежуточное виртуальное состояние, для которого не требуется выполнения закона сохранения энергии. Четырехфононные процессы схематически показаны на фиг. 5.5.

Влияние этих процессов на вероятности переходов можно легко найти с помощью диаграмм на фиг. 5.5 и правила 4 из § 3 настоящей главы. Вклады четырехфононных процессов, выписанные рядом с соответствующими диаграммами на фиг. 5.5, были вычислены с использованием следующих правил.

*Измененное правило 4.* Для вычисления вклада многофононного процесса (см. § 3 настоящей главы) в  $\langle n' | H' | n \rangle$ ,  $\langle n' | H' | n'' \rangle$   $\langle n'' | H' | n \rangle$  и т. д. нужно поступить следующим образом:

1. Учесть, что каждая фононная линия  $kj$ , входящая в точку взаимодействия, дает вклад

$$\left[ \frac{\hbar}{2\omega(kj)} n(kj) \right]^{1/2},$$

а линия, выходящая из точки взаимодействия, дает вклад

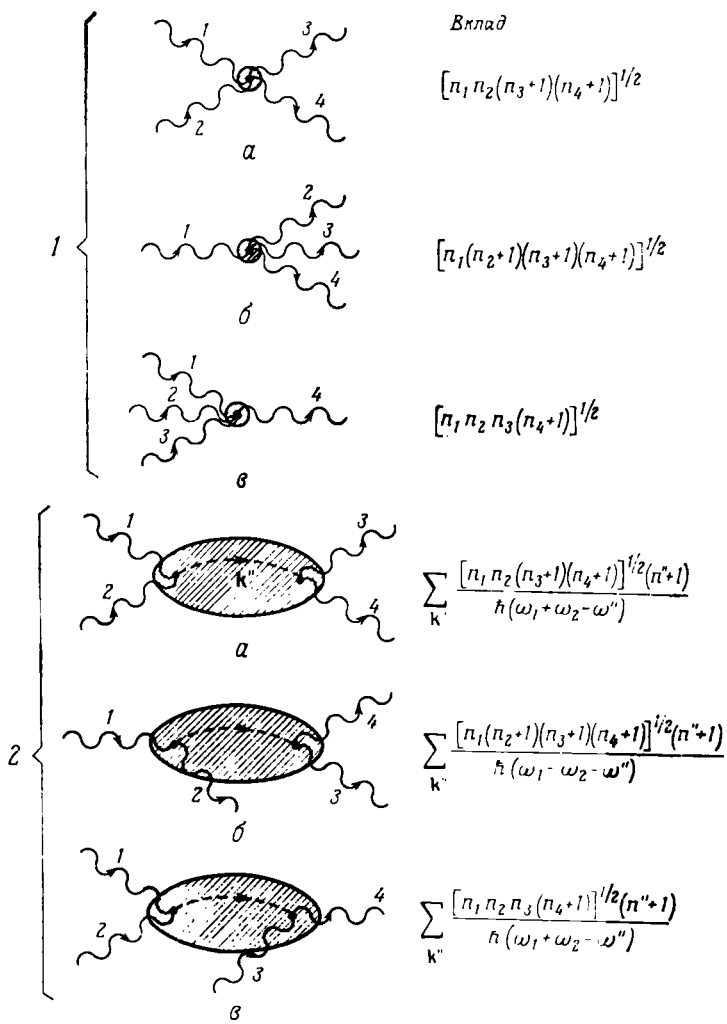
$$\left\{ \frac{\hbar}{2\omega(kj)} [n(kj) + 1] \right\}^{1/2},$$

где  $n(kj)$  — число фононов до взаимодействия<sup>1)</sup>.

2. Взять произведение вкладов от *всех* линий (реальных и виртуальных), связанных с данным контуром (процессом).

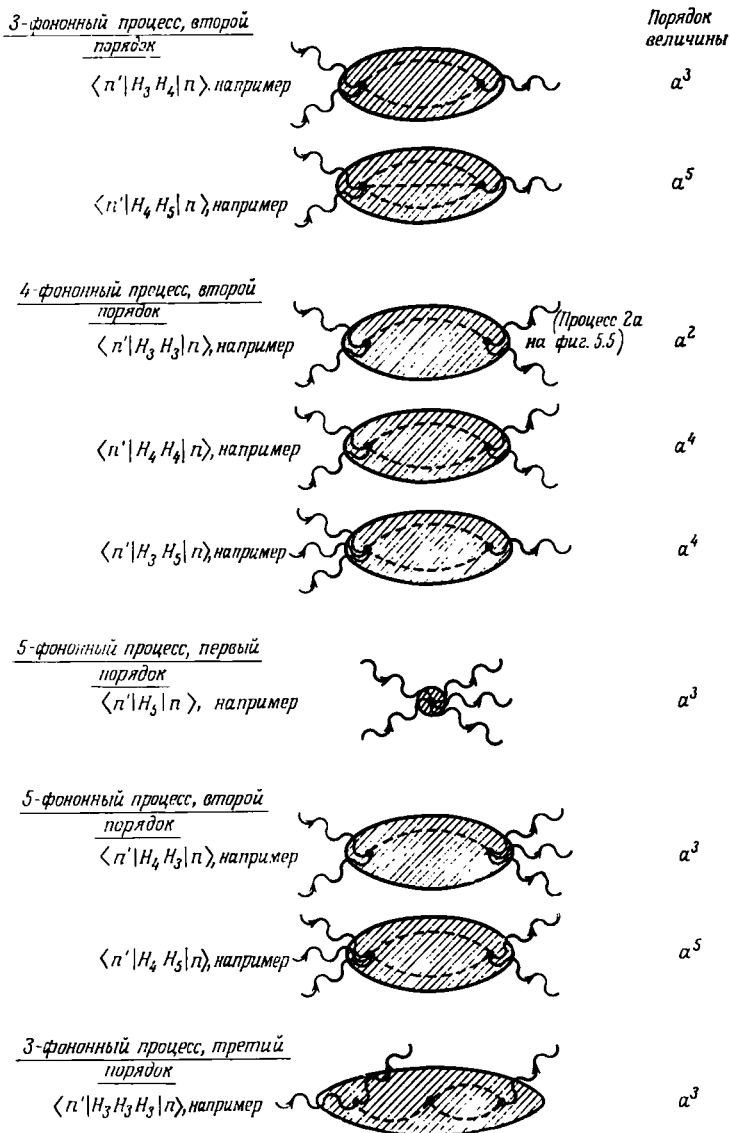
Очевидно, имеется бесконечное число возможных процессов. В первом порядке  $n$ -фононные процессы описываются  $H_n$ ; в более высоких порядках следует учитывать целый ряд возможностей осуществления  $n$ -фононных процессов. На фиг. 5.6 показаны некоторые из диаграмм, которые в принципе вносят вклад. Приведены не все возможные  $n$ -фононные процессы, указано лишь, как могут они возникнуть. Эти процессы классифицируются по порядку взаимодействия (т. е. диаграммы, включающие  $s$  взаимодействий, имеют порядок  $s$ ), однако, конечно, вклады от них не обязательно имеют тот же порядок. Кроме того, получено некоторое указание на относительную величину членов различного типа, появляющихся из разложения  $H' = \alpha H_3 + \alpha^2 H_4 + \alpha^3 H_5$ , где  $\alpha$  — параметр порядка. Если разложение по возмущению справедливо, то  $\alpha \ll 1$ .

<sup>1)</sup> Если линии появляются не один раз, то необходимо тщательно соблюдать точное упорядочение взаимодействий во времени. Более ранние времена — те, что соответствуют левым частям наших диаграмм. См. гл. 6, где это обсуждается более подробно.



Фиг. 5.5. Некоторые из возможных четырехфононных процессов.

Взаимодействие обозначено черными точками. Отмечены области взаимодействия, приводящие к определенному  $n$ -фононному процессу. Линии, входящие и выходящие из нее (их  $n$ ), соответствуют  $n$  реальным фононам. Число точек взаимодействия равно порядку процесса. Внутри области взаимодействия энергия не обязательно сохраняется, но условия интерференции должны удовлетворяться в каждой точке взаимодействия. Энергия должна сохраняться во всем процессе. В процессах 2а, 2б и 2в вектор  $\mathbf{k}''$  можно провести любым способом; в данном случае показано, что фонон с вектором  $\mathbf{k}''$  рождается в первом взаимодействии. Если фонон с вектором  $\mathbf{k}''$  уничтожается в первом взаимодействии, то во вкладе следует положить  $n'' + 1 \rightarrow n''$  и  $\omega'' \rightarrow -\omega''$ .



Фиг. 5.6. Примеры  $n$ -фононных процессов высших порядков. В приведенных случаях  $n$  — число *внешних* (реальных) фононов. Пятифононные процессы первого порядка важны в теории жидкого гелия [18—20].



Картина, возникающая из перечисленного выше, и кратность членов, связанных с двойной классификацией (по порядку взаимодействия и по их относительным величинам, выраженным в степенях  $\alpha$ ), наводят на мысль дать более формальную процедуру суммирования как по  $n$  (числу участвующих фононов), так и по порядкам взаимодействия. Это необходимо, если важны члены порядка выше  $\alpha$ . Такая процедура обрисована в гл. 6.

## § 9. Теплопроводность

В рамках гармонической или квазигармонической модели твердое тело не оказывает сопротивления потоку тепла. Если бы один конец кристалла нагревался, то дополнительные фононы покидали бы область высокой температуры. В этом случае энергия рождения фонона  $\hbar\omega$  ( $kj$ ) переносилась бы со скоростью фонона по прямой линии, пока не была бы достигнута поверхность. Наша теория для гармонического твердого тела развивалась так, чтобы избежать необходимости рассматривать поверхностные эффекты; мы считали, что кристалл бесконечный, или вводили циклические граничные условия. Чтобы обсудить поверхностные эффекты, возникающие, когда фонон достигает поверхности, необходима дополнительная информация или предположения. Возможны два предельных случая: либо фонон полностью отражается от поверхности и остается в кристалле, либо он покидает кристалл путем теплоизлучения с поверхности и, таким образом, теряется кристаллом. Наша модель твердого тела, даже если мы не касаемся проблемы поверхности (мы можем вычислить полную энергию, излученную с поверхности, без особого труда), все еще недостаточно реалистична.

По опыту мы знаем, что кристалл, нагретый с одного конца, медленно приближается к состоянию равновесия. В гармонической модели кочерга (сделанная из любого кристаллического твердого тела) немедленно обожжет руку взявшего ее экспериментатора. К счастью, этого не происходит. Ясно, что существует некоторый механизм, тормозящий движение фононов из нагретой области кристалла, в которой имеется избыточное число фононов по сравнению с равновесным распределением в остальных областях кристалла. Пусть часть кристалла (вдали от места непосредственного контакта с источником тепла) находится в тепловом равновесии; если фононы пытаются пройти через эту область <sup>1)</sup>, рас-

<sup>1)</sup> Это представление справедливо. Хотя фонон связан со всем кристаллом и локализован только в  $k$ -пространстве, мы рассматриваем каждую часть кристалла как самостоятельный кристалл. Изучаемая часть кристалла должна быть достаточно мала, чтобы можно было пренебречь градиентом температуры, но достаточно велика, чтобы иметь те же свойства, что и «бесконечный» кристалл. Таким требованиям одновременно удовлетворяют образцы макроскопического размера.

пределение становится неравновесным и начинает релаксировать к равновесному, соответствующему несколько более высокой температуре. Дополнительные фононы в этой области кристалла имеют конечное время жизни и распадаются в результате процессов, рассмотренных в § 7 и 8 данной главы. Описанный механизм объясняет медленное распространение подведенной энергии; это — источник теплового сопротивления, хотя, как мы увидим, не все фононные взаимодействия препятствуют распространению фононов. Ниже мы коснемся только фононной теплопроводности, которую обычно называют «решеточной теплопроводностью». В металлах преобладает электронная теплопроводность (участвуют подвижные электроны); следовательно, мы рассматриваем в первую очередь теорию теплопроводности в изоляторах или полупроводниках при низких температурах.

Термодинамика не занимается изучением микроскопических причин явлений, которые пытается описать. Теплопроводность определяется из дифференциального уравнения

$$\frac{dE}{dt} = -\sigma \frac{dT}{dx}, \quad (5.45)$$

где  $dE/dt$  — скорость течения тепловой энергии через единичную площадь (в плоскости  $yz$ ) под действием градиента температуры  $dT/dx$ ; постоянная пропорциональности  $\sigma$  называется коэффициентом теплопроводности. Нас интересуют главные процессы, определяющие  $\sigma$  для каждого данного кристалла.

Кинетическая теория газов дает для коэффициента теплопроводности хорошо известный результат (см., например, книгу Киттеля [21]):

$$\sigma = AC\bar{v}\bar{c}l, \quad (5.46a)$$

где  $A$  — числовой множитель, учитывающий, какая часть теплового потока приходится на данное направление,  $\bar{c}$  — средняя скорость частицы, переносящей энергию, и  $l$  — средняя длина свободного пробега.

В среде с дисперсией коэффициент теплопроводности  $\sigma$  определяется суммой членов вида (5.46a) по всем фононам:

$$\sigma = A \sum_{\mathbf{k}j} C(\mathbf{k}j) V(\mathbf{k}j) \cdot l(\mathbf{k}j), \quad (5.466)^1$$

<sup>1</sup>) В случае кубического кристалла множитель  $A$  в (5.466) равен  $1/(3V)$ . При высоких температурах ( $kT \gg \hbar\omega$ ) имеем  $\bar{n} \approx kT/\hbar\omega$ , откуда

$$\hbar\omega(\mathbf{k}j) \frac{d\bar{n}(\mathbf{k}j)}{dT} = k.$$

Теперь получаем классическое выражение для коэффициента теплопроводности [см. также (5.46a)]

$$\sigma = \frac{1}{3} \frac{3Nk}{V} \bar{v}l,$$

где  $\bar{v}l$  — среднее от  $V(\mathbf{k}j)l(\mathbf{k}j)$  по всем колебаниям. — *Прим. перев.*

где  $C(kj)$  — вклад моды  $(kj)$  в теплоемкость  $[= \hbar \omega(kj) \bar{dn}(kj)/dT]$ . Если среда анизотропна, то поток тепла не параллелен (в общем случае) градиенту температуры. Таким образом, коэффициент теплопроводности — тензор, который можно представить в следующем виде (так как  $l(kj) = V(kj) \tau(kj)$ , где  $\tau$  — время релаксации):

$$\sigma_{\alpha\alpha'} = A \sum_{kj} V_{\alpha}(kj) V_{\alpha'}(kj) C(kj) \tau(kj), \quad (5.46b)$$

здесь индексами  $\alpha$  и  $\alpha'$  отмечены компоненты в декартовой системе координат, а  $\sigma_{\alpha\alpha'}$  — коэффициент теплопроводности в направлении  $\alpha$ , обусловленный градиентом температуры в направлении  $\alpha'$ .

Средняя длина свободного пробега фонона в гармонической модели твердого тела бесконечно велика; следовательно,  $\sigma_{\text{гарм}} \rightarrow \infty$ , как уже было сказано. Любой эффект, который ведет к уменьшению длины свободного пробега  $l$ , дает вклад в тепловое сопротивление. Теперь мы рассмотрим взаимодействия фононов, так как они вносят вклад в тепловое сопротивление; другие эффекты, такие, как дефекты в кристалле и рассеяние на его границах, хотя и важны, усложняют результаты и здесь не рассматриваются.

Простейшие фононные процессы, дающие вклад в тепловое сопротивление, — это трехфононные процессы. Согласно изложенному в § 5 настоящей главы, существенными из них являются те, которые показаны на фиг. 5.3. Более того, в установлении равновесия важную роль играют процессы переброса (§ 5 настоящей главы). Чтобы энергия могла распространяться от одной части кристалла к другой, между фононными импульсами этих двух частей не должно быть полной компенсации. В отсутствие процессов переброса полный импульс сохранялся бы и энергия могла бы течь с температурным градиентом или без него, если только поток был вызван. (Пайерлс провел аналогию с бесконечной трубой без трения, содержащей газ, скорость которого равна полной дрейфовой скорости.) В нормальных процессах [ $K = 0$ , см. правило отбора (5.21a)] общий импульс фононов сохраняется и энергия от одних фононов передается другим, которые переносят ее без нарушения потока. Поэтому единственными процессами, дающими вклад в сопротивление, являются процессы переброса [9, 10]. Средняя длина свободного пробега, входящая в выражение (5.46a), равна среднему расстоянию, которое проходит фонон между двумя процессами переброса [22, 23].

Из условий интерференции (5.21a) видно, что, пока волновой вектор  $k$  хотя бы одного из фононов не больше  $1/4 K$  (т. е. не больше половины расстояния до границы зоны), процесс переброса невозможен. При низких температурах тепловое сопротивление почти пропорционально числу фононов с  $k > 1/4 K$ . Наименьшая энергия фононов, которая необходима, чтобы процессы переброса

стали возможными, равна

$$\hbar\omega_L \approx \frac{1}{4} \hbar V \cdot K.$$

Отсюда в направлении оси кубического кристалла получаем

$$\hbar\omega_L \approx \frac{1}{4} \hbar \frac{2\pi V}{a}.$$

Если  $\omega_L$  представить как часть  $\alpha$  от дебаевской частоты, то среднее число фононов с энергией  $\hbar\omega_L$ , присутствующих в кристалле, имеющем  $3N$  атомов, при температуре  $T$  равно

$$\overline{N(\omega_L)} = 3N (e^{\alpha\theta_D/T} - 1)^{-1},$$

а при низких температурах

$$\overline{N(\omega_L)} \approx 3Ne^{-\alpha\theta_D/T}.$$

Поэтому рассеяние благодаря процессам переброса увеличивается экспоненциально при низких температурах.

Исходя из этих соображений, можно ожидать, что теплопроводность изменяется с температурой следующим образом. При абсолютном нуле, когда фононов нет, средняя длина свободного пробега равна размеру кристалла в выражении (5.46а)  $C_V = 0$  и, следовательно,  $\sigma = 0$ . При очень низких температурах  $C_V \sim T^3$  [см. выражение (4.576)], средняя длина свободного пробега  $l$  приблизительно постоянна (равна размеру кристалла, на границах которого происходит рассеяние), так что  $\sigma \sim T^3$ . Когда температура увеличивается, число фононов с достаточно большим волновым вектором  $\mathbf{k}$ , принимающих участие в процессах переброса, возрастает экспоненциально; за счет этого, а также за счет роста  $C_V$  происходит увеличение  $\sigma$ . Достигается максимум, и теплопроводность быстро спадает. В области высоких температур можно ожидать зависимость вида  $T^{-1}$ , так как теплоемкость  $C_V$  принимает классическое значение  $3Nk_B$  и  $l \sim 1/\rho \sim 1/T$  ( $\rho$  — плотность фононов, с которыми могут взаимодействовать фононы, переносящие энергию). В измерениях Бермана [24] на  $Al_2O_3$  полностью проявляются те характерные особенности поведения теплопроводности, которые мы только что обсудили (см. фиг. 5.7).

Эти соображения относятся к кристаллу, представляющему собой совершенный изолятор.

Выражения, выведенные в § 7 настоящей главы, позволяют проанализировать трехфононные процессы, что необходимо для определения теплопроводности. Выражение (5.43) дает скорость изменения числа фононов  $n(\mathbf{k}_1j_1)$  в результате трехфононных процессов. Другой член, который необходимо включить в рассмотрение, определяет скорость изменения  $n$  в результате дрейфа фононов

(они покидают данную область):

$$\dot{n}_{1(\text{дрейф})} = -\frac{\partial n_1}{\partial x} v_x(1) = -\frac{\partial n_1}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} v_x(1), \quad (5.47)$$

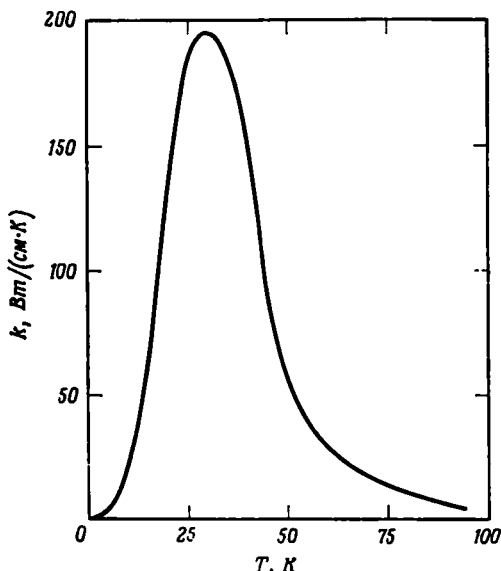
где

$$v_x(1) = \left[ \frac{\partial \omega(\mathbf{k}_1 j_1)}{\partial k_x} \right]_{\mathbf{k}_1 j_1}$$

— групповая скорость. Полная скорость изменения числа фононов  $n(\mathbf{k}_1 j_1)$  равна сумме скоростей

$$\dot{n}_{1(\text{полн})} = \dot{n}_{1(\text{дрейф})} + \dot{n}_{1(3\text{-фон})}. \quad (5.48)$$

Выражение (5.48) представляет собой больцмановскую форму уравнения переноса. Мы будем пользоваться им в условиях



Фиг. 5.7. Зависимость теплопроводности от температуры, измеренная Берманом.

Из работы [24].

слабого теплового потока. Следуя обычной для проблемы переноса процедуре линеаризации, считаем, что равновесное распределение изменяется на небольшую величину, т. е.

$$n_i = \bar{n}_i + \Delta n_i, \quad (5.49)$$

где

$$\bar{n}_i = (e^{\beta \hbar \omega_i} - 1)^{-1}$$

— среднее число фононов в равновесном состоянии.

В стационарном состоянии, т. е. когда тепловой поток через кристалл постоянен, а температура зависит от координат, но не зависит от времени, мы имеем

$$\dot{n}_{1(\text{полн})} = 0. \quad (5.50)$$

Локальное распределение фононов не зависит от времени во всех частях кристалла. Подставляя (5.49) в (5.43), получаем уравнение, описывающее состояние кристалла при постоянном градиенте температуры. Результат значительно упрощается, если мы поступим следующим образом:

1. Напишем

$$\bar{n}_1 \bar{n}_2 (\bar{n}_3 + 1) \equiv (\bar{n}_1 + 1) (\bar{n}_2 + 1) \bar{n}_3. \quad (5.51)$$

Равенство (5.51) легко проверить, подставив в него выражения для  $\bar{n}_i$ .

2. Опустим член с производной  $\Delta n_1$  в (5.47), так как он второго порядка малости.

3. Опустим все члены выше первого порядка.

Следовательно,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{n}_1}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} v_x(1) = \frac{\pi \hbar}{4Nm^3} \sum_{\mathbf{k}_2} \left\{ |f_3(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3)|^2 \delta(\omega_1 + \omega_2 - \omega_3) \times \right. \\ \times [\Delta n_1 (\bar{n}_3 - \bar{n}_2) + \Delta n_2 (\bar{n}_3 - \bar{n}_1) + \Delta n_3 (\bar{n}_1 + \bar{n}_2 + 1)] + \\ \left. + \frac{1}{2} |f_3(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}'_3)|^2 \delta(\omega_1 - \omega_2 - \omega'_3) [-\Delta n_1 (\bar{n}'_3 + \bar{n}_2 + 1) + \right. \\ \left. + \Delta n_2 (\bar{n}'_3 - \bar{n}_1) + \Delta n'_3 (\bar{n}_2 - \bar{n}_1)] \right\}, \quad (5.52) \end{aligned}$$

где  $\mathbf{k}_3 = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{K}$ ,  $\mathbf{k}'_3 = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 + \mathbf{K}$  и  $\mathbf{K} \neq 0$ .

Выражение (5.52) можно записать иначе, замечая, что

$$\frac{d\bar{n}_1}{dT} = \bar{n}_1 (\bar{n}_1 + 1) \frac{\hbar \omega}{k_B T^2}, \quad (5.53)$$

и представляя  $\Delta n_i$  в виде

$$\Delta n_i = \bar{n}_i (\bar{n}_i + 1) \delta n_i. \quad (5.54)$$

Таким образом, для первого члена в (5.52) имеем

$$\Delta n_1 (\bar{n}_3 - \bar{n}_2) = \bar{n}_1 (\bar{n}_1 + 1) (\bar{n}_3 - \bar{n}_2) \delta n_1. \quad (5.55)$$

Перепишывая тождество (5.51), находим

$$\bar{n}_3 - \bar{n}_2 \equiv \frac{\bar{n}_3 (\bar{n}_2 + 1)}{\bar{n}_1}, \quad (5.56)$$

следовательно, выражение (5.55) принимает вид

$$(\bar{n}_1 + 1)(\bar{n}_2 + 1)\bar{n}_3 \delta n_1. \quad (5.57)$$

Поступая аналогичным образом с каждым членом в (5.52), можно написать

$$\begin{aligned} \bar{n}_1(\bar{n}_1 + 1) \frac{\hbar\omega}{k_B T^2} \frac{\partial T}{\partial x} v_x(1) = \frac{\pi\hbar}{4Nm^3} \sum_{\mathbf{k}_2} \left\{ |f_3(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3)|^2 \times \right. \\ \times \delta(\omega_1 + \omega_2 - \omega_3) [(\bar{n}_1 + 1)(\bar{n}_2 + 1)\bar{n}_3 (\delta n_3 - \delta n_1 - \delta n_2)] + \\ \left. + \frac{1}{2} |f_3(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}'_3)|^2 \delta(\omega_1 - \omega_2 - \omega'_3) \times \right. \\ \left. \times [(\bar{n}_1 + 1)\bar{n}_2\bar{n}'_3 (\delta n_2 + \delta n'_3 - \delta n_1)] \right\} \quad (5.58) \end{aligned}$$

с теми же ограничениями, налагаемыми на  $\mathbf{k}_3$  и  $\mathbf{k}'_3$ , как в выражении (5.52).

Никаких принципиальных трудностей при включении в это рассмотрение фононных процессов высших порядков не появляется, хотя, очевидно, возникает проблема громоздких расчетов. Даже для вычисления простейшего выражения (5.58) требуются довольно подробные сведения о межатомных силах взаимодействия в кристалле. Как мы уже видели в гл. 2, для большинства кристаллов у нас нет таких данных. Все это ведет к неудовлетворительному положению: у нас есть аналитическое выражение, которое четко объясняет наблюдаемые эффекты через основные процессы, но пользы от него практически совсем не больше, чем от эмпирического закона, основанного на общих соображениях. Подробное обсуждение фононной теплопроводности дали Пайерлс [14] (который выполнил ряд оригинальных работ в 1929 г.) и Займан [15]. Превосходный обзор истории вопроса и работ вплоть до 1958 г. сделал Клеменс [25]. Теплопроводность металлов при низких температурах рассмотрели Мендельсон и Розенберг [26].

При экспериментальном изучении твердых тел мы сталкиваемся с проблемой отделения одного эффекта от другого. В реальных кристаллах вклад в рассеяние вносят различного рода несовершенства, однако здесь мы этот механизм не рассматриваем. Имеется также рассеяние примесями, рассеяние границами (последнее, как уже говорилось, преобладает при очень низких температурах) и рассеяние на свободных электронах. Если подходящим образом выбрать образец и интервал температур, то можно провести наблюдения в таких условиях, когда один какой-то эффект рассеяния будет преобладающим. Общие результаты представлены в табл. 5.3, которая в переработанном виде взята из работы Клеменса [25].

Таблица 5.3

Влияние различных механизмов рассеяния на тепловое сопротивление  $1/\sigma(T)$  твердого тела и среднюю длину свободного пробега фонона  $l(\omega)$

Механизм рассеяния	$l/l(\omega)$ (зависимость от частоты)	$1/\sigma(T)$ (зависимость от температуры)	
		низкие температуры ( $T < \theta_D$ )	высокие температуры ( $T > \theta_D$ )
Конечный размер кристалла	$\omega^0$	$T^{-3}$	$T^0$
Несовершенство:			
границы зерен	$\omega^0$	$T^{-3}$	$T^0$
ошибки упаковки	$\omega^2$	$T^{-1}$	
дислокации (поле напряжений)	$\omega$	$T^{-2}$	
дислокации (ядро)	$\omega^3$	$T^0$	
точечные дефекты	$\omega^4$	$T$	
Процессы переброса	$\omega$	$T^{-3} e^{-\alpha \theta_D / T}$	$T$
Свободные электроны (в металлах)	$\omega$	$T^{-2}$	

Другой подход к проблеме решеточной проводимости обсуждается в следующей главе.

Иногда, когда одновременно происходит несколько разных процессов рассеяния, удается вычислить полное тепловое сопротивление, используя правило Матиссена. Согласно этому правилу, полное сопротивление равно сумме сопротивлений от каждого процесса рассеяния в отдельности. Правило Матиссена более точно выполняется для электросопротивления, возникающего от различных процессов рассеяния электронов проводимости. Для решеточной теплопроводности оно довольно часто нарушается, и прежде, чем его применять, необходимо тщательно разобраться в ситуации. Более подробно этот вопрос обсуждает Займан [15].

Мы рассмотрели непосредственный вклад фононных процессов переброса в тепловое сопротивление и отбросили нормальные процессы, считая, что они не дают вклада. Однако на самом деле они также дают вклад, только косвенным путем. Время жизни не у всех фононов одинаковое. Нормальные процессы влияют на скорость изменения числа фононов, которые принимают участие в процессах переброса. Следовательно, косвенно нормальные процессы вносят незначительный вклад в теплопроводность. Они играют более значительную роль, когда рассматривается изотопическое рассеяние (т. е. рассеяние на «примесях» изотопа того элемента, атомы которого образуют решетку).



## § 10. Поглощение звука

Существуют три способа (механизма), с помощью которых фононы участвуют в поглощении звука (если не учитывать эффекты взаимодействия с другими типами кристаллических возбуждений или электронами):

1. Звуковые волны имеют максимальную частоту порядка  $10^9$  Гц (в некоторых кристаллах частота равна  $10^{10}$  Гц, см. Данн и Брэйер [27]). Хотя это наивысшая частота, которую можно получить с помощью ультразвуковой техники, она все же мала по сравнению с типичной частотой фононов. Последняя соответствует длине волны порядка  $2 \cdot 10^4$  межатомных расстояний. В отличие от фонона продольная звуковая волна представляет собой статическое расположение областей сжатия и разрежения. Температура в областях сжатия оказывается выше, а в областях разрежения ниже, чем она была до появления волны. Следовательно, между этими областями может возникнуть теплопередача, при которой часть упругой энергии преобразуется в тепловую и тем самым происходит уменьшение интенсивности звуковой волны. Поперечные волны не ослабляются таким путем, так как локальных изменений объема нет.

2. Звуковая волна ведет себя, как пучок фононов, который, взаимодействуя непосредственно с тепловыми фононами, рассеивается.

3. Фононный газ, через который проходит звуковая волна, испытывает локальное возмущение, что приводит к нарушению равновесия из-за изменения частот фононов. Фононный газ поэтому релаксирует к новому равновесному состоянию. Возрастание энтропии сопровождается потерей энергии звуковой волны.

В двух последних способах поглощения звука фононы включаются более непосредственно, и, следовательно, способы эти интереснее, чем первый. Способ 1 приводит к таким значениям соответствующих упругих постоянных, которые лежат между их адиабатическими и изотермическими значениями. Так как в теплопроводность, помимо фононов, вносит вклад большое число различных механизмов, мы будем рассматривать только способы поглощения 2 и 3. Способ 1 обсуждается феноменологически во многих учебниках.

Рассмотрим вначале непосредственные взаимодействия, происходящие согласно механизму 2. Ультразвуковая или гиперзвуковая <sup>1)</sup> волна, вызванная в кристалле, представляет собой возбуждение того же сорта, что и фонон, или решеточная волна. Чтобы провести между ними различие, следует посмотреть, как возникают эти волны и каковы их величины. Для ясности мы будем пе-

<sup>1)</sup> Недавно для этой высокочастотной волны вошел в употребление новый термин — сверхзвуковая волна.

пользовать термин *волна* для вызванной внешним источником звуковой волны (т. е. упругой волны в твердом теле) и термин *фонон* для решеточной волны, обусловленной тепловой энергией твердого тела. Мы предположим, что тепловая энергия кристалла имеет равновесное распределение по фононам, а звуковая волна (в начальный момент времени) налагается на это равновесное распределение. Звуковые волны представляют собой когерентный пучок с определенным волновым вектором и поляризацией. Любой механизм рассеяния ведет к ослаблению звуковой волны, что имеет близкую аналогию с тепловым сопротивлением. Проводимость не дает много информации об основных фононных процессах — эти эффекты сложны и завуалированы. Наблюдая же ослабление звуковой волны определенной частоты, проходящей через кристалл, мы получаем больше сведений. Недостаток этого метода состоит в том, что удовлетворительно могут быть возбуждены только волны относительно низкой частоты. Энергии фононов — величины порядка  $k_B T$ , а энергия высокочастотной сверхзвуковой волны примерно на два порядка меньше. Тем не менее из измерений ослабления звуковых волн в зависимости от температуры и частоты мы получаем полезную информацию о возбуждениях в кристалле и его дефектах.

В процессе, при котором энергия отбирается из звуковой волны и идет на изменение фононного распределения, должны принимать участие по крайней мере еще два фонона. Следовательно, простейший процесс — это трехфононный процесс, в котором один из фононов заменен на звуковую волну. Два других фонона должны иметь очень близкие энергии, так как, согласно закону сохранения энергии,

$$\omega_s = \omega - \omega', \quad (5.59)$$

где  $\omega_s$  — угловая частота индуцированной звуковой волны,  $\omega$  и  $\omega'$  — частоты фононов. Кроме того,

$$\mathbf{k}_s = \mathbf{k} - \mathbf{k}', \quad (5.60)$$

как это следует из условий интерференции. Здесь мы должны обсудить только нормальные процессы ( $\mathbf{K} = 0$ ), так как условия для возникновения процессов переброса не удовлетворяются. Таким образом, это есть точно те процессы, которые не являются эффективными в теории теплового сопротивления и ослабляют ультразвуковую волну.

Время жизни фононов благодаря взаимодействиям с другими фононами конечно; это приводит к эффективной средней длине свободного пробега  $l(\mathbf{k})$ . Если длина ультразвуковой волны  $\lambda_s$  много меньше длины свободного пробега  $l(\mathbf{k})$  для рассматриваемого фонона, волна может взаимодействовать с таким фононом. (С волновой точки зрения это значит, что две волны сосуществуют в про-

странстве на таком расстоянии, на котором они обе являются хорошо определенными волнами; следовательно, они могут интерферировать.) Однако, если  $\lambda_s \approx l(kj)$ , проблема значительно усложняется. В случае когда  $\lambda_s \gg l(kj)$ , волна взаимодействует одновременно со всей системой фононов<sup>1)</sup>. Следовательно, условие взаимодействия с отдельными фононами, которое должно иметь смысл, есть

$$\omega_s \tau > 1, \quad (5.61)$$

где  $\tau$  — среднее время жизни фонона. Без этого условия неопределенность энергии ( $\sim \hbar/\tau$ ) достаточно велика, чтобы нарушить закон сохранения (5.59). Для малых  $\omega_s$  или для малых  $\tau$  (высокие температуры) большинство фононов удовлетворяет закону (5.59) одновременно, и представление о процессе взаимодействия с отдельным фононом оказывается несправедливым.

Очевидно, взаимодействие с отдельными фононами будет существенным только для высоких частот и в определенной температурной области. При очень низких температурах преобладает рассеяние волн несовершенствами кристалла (не обязательно теми, которые влияют на тепловое сопротивление, так как частоты распространяющихся волн совершенно другие); ангармоническое взаимодействие мало. Когда температура возрастает, взаимодействие фононов становится более явно выраженным, и, пока  $l(kj) > \lambda_s$ , ослабление происходит за счет основных трехфононных процессов. Длина свободного пробега фононов  $l(kj)$  быстро уменьшается с температурой до тех пор, пока она не станет равной  $\lambda_s$ , тогда волну уже больше нельзя характеризовать атомными смещениями (вызванными ею), которые происходят за время жизни фонона.

Так как в (5.59)  $\omega_s \ll \omega$ , то разумно предположить, что  $\omega$  и  $\omega'$  принадлежат одной и той же ветви частотного спектра. Перепишем (5.59) в виде

$$\omega' = \omega - \Delta\omega,$$

где

$$\Delta\omega = \frac{\partial\omega}{\partial\mathbf{k}} \cdot \Delta\mathbf{k}. \quad (5.62)$$

Максимальное значение  $\Delta\omega$  есть

$$\Delta\omega_{\text{макс}} = |v_g(kj)| |\Delta\mathbf{k}|, \quad (5.63)$$

где  $v_g(kj)$  — групповая скорость.

Теперь

$$\omega_s = |v_{\text{фаз}}(s)| |\mathbf{k}_s|, \quad (5.64)$$

<sup>1)</sup> С волновой точки зрения условие  $\omega_s \tau < 1$  (или  $\lambda_s > l$ ) означает, что время жизни фонона слишком мало по сравнению с периодом колебаний звуковой волны, поэтому не происходит ни пространственной, ни временной интерференции. — *Прим. перев.*

и в соответствии с (5.59)  $\Delta\omega = \omega_s$ . Поэтому, сравнивая выражения (5.62) и (5.64), находим

$$|v_{\text{фаз}}(s)| |k_s| = v_g(k_j) \cdot \Delta k \leq |v_g(k_j)| |\Delta k|. \quad (5.65)$$

Условие (5.60) дает  $k_s = \Delta k$ ; следовательно, согласно (5.65), находим, что взаимодействие между звуковой волной и фононом ( $k_j$ ) может произойти, если

$$v_g(k_j) \geq v_{\text{фаз}}(s). \quad (5.66)$$

За исключением особых случаев, выражение (5.66) налагает ограничения на механизм ослабления поперечных волн. Продольные волны взаимодействуют с фононами, имеющими сравнимые частоты, что позволяет удовлетворить необходимым условиям. Так как тепловых фононов, имеющих частоты, сравнимые



Фиг. 5.8. Трехфононный процесс поглощения.

$k_s$  — волновой вектор звуковой волны;  $k'$  и  $k$  — волновые векторы двух тепловых фононов.

с частотами звуковой волны, очень мало, то продольные волны не представляют здесь для нас большого интереса. Для изотропных кристаллов есть особые случаи, когда вырождение допускает другие решения для продольных волн низкой частоты (Херринг [17]).

Предположим, что мы находимся в области, в которой происходит непосредственное взаимодействие поперечной упругой волны и двух тепловых фононов. Тогда должны быть выполнены условия (5.64) и (5.66). Проблема четко определена; мы имеем пучок низкочастотных «фононов» (звуковая волна) с определенным  $k_s$ . Это единственная мода, которая выпадает из равновесного распределения, и нас интересуют потери энергии при трехфононных процессах, изображенных на фиг. 5.8.

Скорость потери энергии звуковой волной в этом случае равна

$$\left(\frac{dE}{dt}\right)_{3\text{-фон}} = \hbar\omega_s \frac{dn_s}{dt}, \quad (5.67)$$

где  $n_s$  — число звуковых «фононов». В предыдущем параграфе мы сталкивались с подобной задачей, но там нас интересовали лишь процессы переброса. Теперь нам следует рассмотреть нормальные процессы; так как только одно фононное состояние выпадает из равновесного распределения, есть лишь один процесс, ведущий к уменьшению  $n_s$ . Поэтому скорость потери энергии при

трехфононных процессах определяется первым членом в правой части выражения (5.52) со следующими переобозначениями:

$$\omega_1 \rightarrow \omega_s, \quad \omega_2 \rightarrow \omega', \quad \omega_3 \rightarrow \omega, \quad (5.68a)$$

$$\Delta n_1 \rightarrow n_s, \quad \Delta n_2 = \Delta n_3 = 0, \quad (5.68b)$$

$$\bar{n}_2 \rightarrow \bar{n}', \quad \bar{n}_3 \rightarrow \bar{n}, \quad (5.68b)$$

$$\mathbf{k}_1 \rightarrow \mathbf{k}_s, \quad \mathbf{k}_2 \rightarrow \mathbf{k}', \quad \mathbf{k}_3 \rightarrow \mathbf{k}. \quad (5.68r)$$

Используя выражение (5.52) и условие интерференции (5.60), находим, что ослабление, согласно (5.67), равно

$$\left(\frac{dE}{dt}\right)_{3\text{-фон}} = \frac{\pi \hbar^2 \omega_s}{4Nm^3} \sum_{\mathbf{k}'} \{ |f_3(\mathbf{k}_s, \mathbf{k}, \mathbf{k}')|^2 \delta(\omega_s + \omega' - \omega) \times \\ \times n_s (\bar{n} - \bar{n}') \Delta(\mathbf{k}_s + \mathbf{k}' - \mathbf{k}) \}. \quad (5.69)$$

Это выражение в области его применимости можно упростить:

$$n_s (\bar{n} - \bar{n}') = n_s \frac{e^{\beta \hbar \omega'} - e^{\beta \hbar \omega}}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)(e^{\beta \hbar \omega'} - 1)} \approx \\ \approx n_s \frac{e^{\beta \hbar \omega} (\omega' - \omega) \beta \hbar}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2} = - \frac{n_s \omega_s \beta \hbar e^{\beta \hbar \omega}}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2}, \quad (5.70)$$

так как

$$\omega' \approx \omega \text{ и } \omega_s = \omega - \omega'.$$

Таким образом, получаем

$$\left(\frac{dE}{dt}\right)_{3\text{-фон}} = \frac{\pi \beta \hbar^3 \omega_s^2}{4Nm^3} \sum_{\mathbf{k}'} \left[ |f_3(\mathbf{k}_s, \mathbf{k}, \mathbf{k}')|^2 \frac{e^{\beta \hbar \omega}}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2} \times \right. \\ \left. \times \delta(\omega_s + \omega' - \omega) \Delta(\mathbf{k}_s + \mathbf{k}' - \mathbf{k}) \right]; \quad (5.71)$$

чтобы вычислить это выражение, необходимо знать межатомные силы. Используя параметр Грюнайзена как характеристику степени ангармоничности, можно оценить величину этого эффекта. Оценка лишь подтверждает, что механизм правдоподобен; большей ценности она не имеет.

Беммель и Дрансфилд [28] провели экспериментальные измерения на кварце. Они получили полезные данные, подтверждающие приведенную выше теорию, но, к несчастью, также обнаружили, что продольные волны поглощаются почти так же хорошо, как и поперечные. Измерения были выполнены в широком интервале температур для звуковой волны с частотой  $10^9$  Гц, проходящей в различных кристаллографических направлениях. При темпера-

туре 140 К происходит незначительное ослабление продольных волн благодаря теплопроводности между различными частями кристалла (механизм 1, стр. 201), и это указывает на взаимодействие продольных волн с фононами. В соответствии с нашими предварительными соображениями такого взаимодействия не должно быть; тем не менее для него можно предложить различные простые объяснения. Наиболее убедительное из них состоит в том, что низкочастотный фонон (высокочастотная звуковая волна) распадается на низкочастотные продольный и поперечный фононы. Последний может затем взаимодействовать с тепловым фононом, как это было показано выше. Таким образом, поглощение возможно, но не непосредственно, а через промежуточный процесс. Симонс [29] предположил, что, даже если  $\omega_s \tau > 1$ , из-за неопределенности энергии фонона можно допустить прямое взаимодействие между продольной волной и фононами.

Предположим теперь, что мы рассматриваем поглощение низкочастотных звуковых волн в области

$$\omega_s \tau \ll 1. \quad (5.72)$$

Теперь неопределенность энергии фонона ( $\sim \hbar/\tau$ ) много больше кванта упругой энергии ( $\hbar\omega_s$ ). Следовательно, закон сохранения (5.59), который характеризует отдельные взаимодействия, более не налагает ограничения. Вместо  $\delta$ -функции, входящей в (5.69), мы должны вернуться к выражению (5.34). Теперь, считая время  $t$  достаточно большим для того, чтобы все процессы закончились, видим, что энергия точно сохраняется и пределы интегрирования в (5.34) можно без опасений распространить до бесконечности. Поэтому (в обозначениях данного параграфа) находим

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \int \frac{\sin(\omega - \omega') t}{\omega - \omega'} d(\omega - \omega') = \pi. \quad (5.73a)$$

Максимальное значение  $t$  есть  $\tau$ ; когда  $\omega_s \tau$  мало, верхний предел интегрирования будет  $\omega_s$  и  $\sin \omega_s \tau \approx \omega_s \tau$ ; следовательно,

$$\lim_{\omega_s \tau \ll 1} \int_0^{\omega_s} \frac{\sin(\omega - \omega') t}{\omega - \omega'} d(\omega - \omega') \rightarrow \omega_s \tau. \quad (5.73b)$$

(Нижний предел есть нуль, так как в процессах, которые мы рассматриваем,  $\omega > \omega'$ .) Таким образом, ослабление низкочастотной звуковой волны на самом деле меньше, чем дает выражение (5.71), причем уменьшение характеризуется отношением (5.73b) к (5.73a), т. е. множителем  $\omega_s \tau (kj)/\pi$ . Последний следовало бы включить в выражение, описывающее поглощение высокочастотных звуковых волн, если выполняется условие (5.72). Эта область действия

механизма 3 (стр. 201), когда фононы принимают участие в поглощении звука. Из-за неопределенности энергии мы получаем, по существу, тот же самый результат, как и при анализе влияния периодических напряжений на функцию распределения фононов. В последнем случае диссипация энергии из упругой волны определяется релаксацией созданного неравновесного распределения. Неравновесное распределение появляется следующим образом. Равновесное распределение описывается с помощью чисел заполнения [выражение (4.7)], а они зависят от частоты. Частоты в свою очередь зависят от напряжений. Поэтому, если до появления звуковой волны имелось  $n$  фононов данной частоты, то после локального изменения частот  $n$  больше не будет точным равновесным числом заполнения. Практическое применение этих выражений сильно затруднено из-за отсутствия сколь-нибудь подходящей функции межатомного потенциала, и их обычно можно использовать лишь для оценок порядка величин.

## § 11. Сводка основных результатов

Когда амплитуда осциллятора является такой, что условия гармоничности нарушаются, в выражении для энергии появляются дополнительные члены. В *классической* области дополнительные члены низшего порядка приводят к *линейно зависящему от температуры* вкладу в теплоемкость. Точный вид энергии *одиночного* ангармонического осциллятора прост как в классической, так и в квантовой моделях; однако выражения для *набора* ангармонических осцилляторов, который представляет собой твердое тело, сложны, поскольку они *связаны*. Для расчленения эффектов на *фундаментальные фононные процессы* используется *диаграммная техника*. Для равновесных случаев эти фундаментальные процессы *виртуальные*.

Если ангармоничность не слишком велика, достаточно хорошее описание эффекта дает *теория возмущений*. Выведенные в § 4 гл. 4 термодинамические выражения предназначены для описания *равновесных свойств*, но, когда имеются *реальные переходы* между фононными состояниями, необходимо применять *зависящую от времени теорию возмущений*. *Вероятности переходов* зависят от величины ангармонической связи между модами, участвующими во *взаимодействии*. Простейшее взаимодействие, представляющее интерес, — *трехфононный процесс*. *Правила отбора* ограничивают число фононов, которые могут участвовать во взаимодействии; эти правила являются следствиями законов *сохранения энергии и импульса*. Последний сохраняется не во всех процессах, так как возможны передачи решетке импульса в единицах  $\hbar\mathbf{K}$ , где  $\mathbf{K}$  — любой вектор обратной решетки. Такие процессы (где  $\mathbf{K} \neq 0$ ) называются *процессами переброса*; процессы,

в которых импульс фонона сохраняется, называются *нормальными*.

Число фононных процессов более *высоких порядков*, идущих с участием четырех или большего количества фононов, *довольно велико*, и возникают они из разных порядков теории возмущений. *Трехфононные* процессы появляются только из членов *первого* порядка в разложении по возмущению; *четырефононные* процессы появляются из членов *первого и второго* порядков. Для некоторых эффектов простейшие вклады даются *пятифононными* процессами.

Фононные взаимодействия предполагают существование механизма релаксации от *неравновесного состояния* к *равновесному*. При процессах переброса полный импульс оказывается несбалансированным и разность диссипируется; следовательно, эти процессы отвечают за *сопротивление потоку тепла* в совершенном бесконечном кристалле. Явление, играющее основную роль в этих условиях, обычно называют *решеточной проводимостью*. Даже в некоторых металлах есть температурные области, в которых решеточная проводимость более важна, чем *электронная*. Так как фононы взаимодействуют друг с другом и при этом рождаются новые фононы, фонон имеет *конечное время жизни*. Поэтому, используя соотношение неопределенности для энергии и времени, можно показать, что правило отбора, возникающее из закона сохранения энергии, становится менее строгим, когда время жизни мало (при *высоких* температурах). До тех пор, пока время жизни фонона велико по сравнению с *обратными* угловыми частотами, энергия сохраняется в каждом отдельном акте, если же одна из этих частот очень мала, энергия сохраняется не строго.

*Поглощение звука* твердым телом представляет собой интересный эффект. Звуковая волна, вызванная в кристалле, имеет определенную *частоту и интенсивность*, и ее можно рассматривать как единственное неравновесное «фононное состояние», эту особую моду можно выделить и исследовать. *Ослабление* звуковой волны говорит о распаде дополнительных фононов и об их взаимодействии с тепловыми фононами. *Поперечные* волны высокой частоты ( $\sim 10^9$  Гц) непосредственно взаимодействуют с отдельными тепловыми фононами. Можно вывести выражения, описывающие их вклад в *ослабление* звуковой волны. *Продольные* волны также поглощаются, но *косвенным* путем. *Низкочастотные* упругие волны взаимодействуют со всем фононным спектром одновременно из-за того, что закон сохранения энергии в каждом отдельном процессе выполняется не строго. Есть два препятствия: *экспериментальное* — самые высокие частоты, которые можно создать, значительно меньше, чем частоты типичных тепловых фононов, и *теоретическое* — слишком мало известно о *межатомном потенциале*, чтобы провести точные вычисления.



## ЛИТЕРАТУРА

1. *Born M., Blackman M.*, Zs. Phys., 82, 551 (1933).
2. *Liebfried G., Ludwig W.*, Solid State Physics, 12, 275 (1961).
3. *Maradudin A. A., Flinn P. A.*, Ann. Phys. (New York), 22, 223 (1963).
4. *Maradudin A. A., Flinn P. A., Cordwell-Horsefall R. A.*, Ann. Phys. (New York), 15, 337 (1961).
5. *Klein M. L.*, Journ. Chem. Phys., 41, 749 (1964).
6. *Klein M. L., Reissland J. A.*, Journ. Chem. Phys., 41, 2773 (1964).
7. *Boato G., Scoles G., Vallauri M. E.*, Nuovo Cimento, 23, 1041 (1962).
8. *Boato G., Casanova G., Levi J.*, Journ. Chem. Phys., 37, 201 (1962).
9. *Peierls R. E.*, Ann. Phys., 3, 1055 (1929).
10. *Peierls R. E.*, Ann. Phys., 4, 121 (1930).
11. *Weisskopf V. F., Wigner E. P.*, Zs. Phys., 63, 54 (1930).
12. *Feller W.*, An Introduction to Probability Theory and its Applications, Vol. 1, 3rd ed., 1968; Vol. 2, 2nd ed., 1971, Wiley, New York.
13. *Kubo R.*, Fluctuation Relaxation and Resonance in Magnetic Systems, Oliver and Boyd, London, 1961, p. 23.
14. *Peierls R. E.*, Quantum Theory of Solids, Oxford University Press, London, 1955. (Имеется перевод: *Пайерлс Р.*, Квантовая теория твердых тел, ИЛ, 1956.)
15. *Ziman J. M.*, Electrons and Phonons, Oxford University Press, London, 1960, p. 137. (Имеется перевод: *Займан Дж.*, Электроны и фононы, ИЛ, 1962.)
16. *Померанчук И.*, Journ. Phys. U.S.S.R., 7, 197 (1943).
17. *Herring C.*, Phys. Rev., 95, 954 (1954).
18. *Ландау Л. Д., Халатников И. М.*, ЖЭТФ, 19, 637, 709 (1949).
19. *Халатников И. М.*, ЖЭТФ, 20, 243 (1950).
20. *Халатников И. М.*, ЖЭТФ, 23, 21 (1952).
21. *Kittel C.*, Thermal Physics, Wiley, New York, 1969, p. 215.
22. *Herpin A.*, Ann. de Phys. (Paris), 7, 91 (1952).
23. *Herpin A.*, Bull. Soc. Franc. Mineral. Crist., 77, 228 (1954).
24. *Berman R.*, Zs. Phys. Chem. (Neue Folge), 16, 145 (1958).
25. *Klemens P. G.*, Solid State Physics, 7, 1 (1958).
26. *Mendelssohn K., Rosenberg H. M.*, Solid State Physics, 12, 223 (1961).
27. *Dunn F., Breyer J. E.*, Journ. Acoust. Soc. Am., 34, 775 (1962).
28. *Воттмел Н. Е., Дрансфилд К.*, Phys. Rev., 117, 1245 (1960).
29. *Simons S.*, Proc. Phys. Soc. (London), 83, 749 (1964).
- 30\*. *Давыдов А. С.*, Квантовая механика, «Наука», М., 1973.

## ФОРМАЛИЗМ ФУНКЦИИ ГРИНА

---

### § 1. Введение

Если физическая система, первоначально находившаяся в равновесии, подвергается внешнему воздействию, то на это воздействие со стороны системы возникает ответная реакция, которую обычно называют откликом. Теория отклика пытается предсказать реакцию системы на данное возмущение; эта реакция, очевидно, зависит от природы возмущения. При слабых внешних воздействиях справедлива теория возмущений; она, однако, может оказаться непригодной (или дающей слишком медленно сходящиеся ряды) во многих случаях, представляющих физический интерес. Поэтому необходим формализм, который был бы применим в более широкой области и результаты которого можно было бы сопоставить с результатами теории возмущений там, где они справедливы. К такому формализму мы пришли, применяя методы квантовой теории поля к проблеме многих тел. Использование функций Грина (известных математикам в течение более ста лет) представляет значительный шаг вперед в теории твердого тела.

Теоретически просто выделить различные вклады в наблюдаемом эффекте, но трудно найти такое их сочетание, чтобы можно было предсказать полный эффект; экспериментально легко наблюдать совместное действие различных вкладов, но трудно разделить их. Теоретики должны начинать с идеализированных невзаимодействующих систем и постепенно приближаться к реальным системам, включая в рассмотрение все более сильные взаимодействия и все большее их число. Экспериментаторы вынуждены начинать с реальной системы и изменять условия (температуру, давление, чистоту и т. д.) до тех пор, пока вклад в наблюдаемое свойство не будет давать лишь небольшое число факторов (желательно только один). Цель состоит в том, чтобы достичь согласия между теорией и экспериментом, прежде чем экспериментальные трудности станут непреодолимыми или теория неверной. Эта

проблема связана с тем, что как экспериментаторы, так и теоретики вынуждены работать вблизи границы применимости своих методов и сравнивать результаты, которые никто из них не отнес бы к лучшим для своих методов. (Хорошей иллюстрацией этого может служить поглощение ультразвуковых волн.)

В этой главе проблема динамики решетки рассматривается формально. Применение найденных соотношений обсуждается в следующих главах. Чтобы избежать ненужных усложнений, обсуждение и выводы ограничены системами бозонов, особое внимание уделено системам с  $\mu = 0$  (химический потенциал), в частности фононам. Метод функций Грина используется во многих различных областях теоретической физики для ферми- и бозе-систем. Хотя большинство результатов, которые мы дадим в явном виде, можно получить общепринятыми методами (как, например, в гл. 4 и 5), поучительно вывести уже известные результаты, чтобы затем можно было использовать новый метод для решения более сложных задач или для формулировки проблемы, для которой обычные методы теории возмущений недостаточны.

Прежде чем применять метод функций Грина к фононам, следует дать определение функций Грина и рассмотреть их общие свойства. При этом мы будем больше прибегать к физическим соображениям, а не к строго математической теории. В § 2—5 настоящей главы развиваются общие представления о корреляционных функциях и функциях Грина, но только в той мере, в какой это необходимо для данной книги. Читателей, желающих более подробно познакомиться с широким кругом проблем, в которых используется аппарат функций Грина, мы отсылаем к списку литературы.

## § 2. Отклик

Нас интересуют свойства физической системы, изолированной от окружающего пространства и находящейся в равновесии, которое рано или поздно мы должны нарушить каким-либо внешним воздействием. Это делается по вполне понятной причине: мы хотим видеть, как система реагирует на внешнее возмущение. Чтобы получить согласованную информацию о системе, внешнее возмущение должно быть управляемо, а отклик системы тщательно исследован. Только тогда можно гарантировать, что наблюдаемый эффект вызван этим возмущением.

Вообще говоря, теория возмущений во многих случаях применяется с большим успехом. Когда внешнее воздействие мало и не носит резкого характера, теория малых возмущений является ценной и дает простое описание отклика системы. Однако достоинства теории возмущений связаны с быстрой сходимостью разложений в ряд; если этой сходимости нет, то полученными выраже-

ниями пользоваться нельзя. В этой главе будет построен общий формализм для трактовки членов высшего порядка в разложении, но вначале полезно сказать несколько слов, чтобы установить связь между методом «уравнения движения» и этим формализмом.

Простая система, которая является очень удобным примером для наших целей, — это осциллятор, совершающий вынужденные колебания. Осциллятор имеет собственную (угловую) частоту  $\omega_0$ , и мы «толкаем» его с силой, изменяющейся гармонически с частотой  $\omega$ . Напишем уравнение движения осциллятора

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x = \frac{F_0}{m} e^{i\omega t}, \quad (6.1)$$

его частное решение, если только переходный процесс не рассматривается, имеет вид

$$x = \frac{F_0}{m} \left( \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} \right) e^{i\omega t}. \quad (6.2)$$

Множитель  $1/\omega_0^2 - \omega^2$ , входящий в это решение и характеризующий связь между свойствами системы ( $\omega_0$ ) и характером внешнего воздействия ( $\omega$ ), называется функцией отклика и обозначается  $R_0(\omega)$  (индекс 0 показывает, что нет затухания):

$$R_0(\omega) = \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2}. \quad (6.3)$$

Из (6.3) сразу следует важное свойство функции отклика: когда  $\omega = \omega_0$ , функция  $R_0(\omega)$  обращается в бесконечность. Таким образом, если мы можем найти функцию отклика для одной из динамических переменных системы, то частоты, при которых функция отклика обращается в бесконечность (имеет сингулярность), оудут определять нормальные моды (собственные колебания) этой системы. С точки зрения физики это — условие резонанса, объясняющее наблюдаемую зависимость поглощения энергии (модами решетки) от частоты. (Подробное обсуждение дано в гл. 8.)

При взаимодействии между нормальными модами происходит передача энергии от одной моды к другой, в результате чего появляется член, описывающий затухание. Уравнение движения одиночного осциллятора, совершающего вынужденные затухающие колебания, следующее:

$$\ddot{x} + \gamma \dot{x} + \omega_0^2 x = \frac{F_0}{m} e^{i\omega t}, \quad (6.4)$$

его частное решение имеет вид

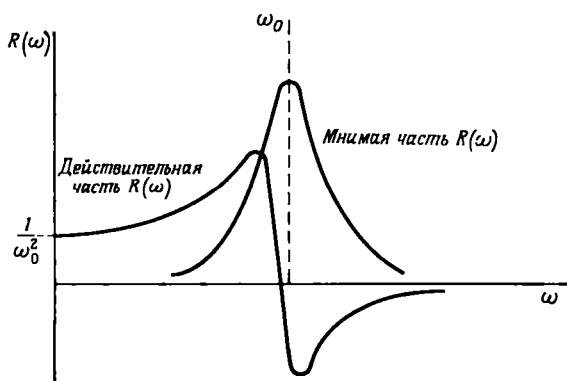
$$x = \frac{F_0}{m} \left( \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \right) e^{i\omega t}. \quad (6.5)$$

Таким образом, функция отклика

$$R(\omega) = \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}. \quad (6.6)$$

Мы оставим выражение (6.6) в этой форме; в последней главе оно нам встретится вновь. На фиг. 6.1 показаны действительная и мнимая части  $R(\omega)$ .

Чтобы описать сложные движения в твердом теле, требуется большое число динамических переменных. Мы показали, что колебания системы (твердого тела) в гармоническом приближении можно рассматривать как газ невзаимодействующих фононов. Ранее фононы были определены с помощью операторов рождения  $a^+(\mathbf{k}j)$  и уничтожения  $a(\mathbf{k}j)$ , фигурирующих в квантовой теории поля (вторичное квантование). Эволюция системы во времени



Фиг. 6.1. Действительная и мнимая части функции отклика в случае вынужденных колебаний осциллятора с затуханием.

$\omega$  — угловая частота внешней силы;  $\omega_0$  — резонансная (или естественная) частота осциллятора.

зависит от отклика ожидаемых значений операторов, которые связаны с возмущением. Пусть возмущение  $F(\mathbf{r}, t)$  связано с оператором  $O$ , где

$$F(\mathbf{r}, t) = F_0(e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}) = F(\mathbf{k}, \omega). \quad (6.7)$$

Возьмем фурье-образ  $\langle O \rangle_{\mathbf{r}, t}$ , зависящий от  $\mathbf{k}$  и  $\omega$ :

$$O(\mathbf{k}\omega) \equiv \int e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \omega t)} \langle O \rangle_{\mathbf{r}, t} d\mathbf{r} dt = R(\mathbf{k}, \omega) F(\mathbf{k}, \omega). \quad (6.8)$$

Непосредственно видно, что эволюцию системы во времени можно описать с помощью функции отклика отдельных мод (при условии, что моды не взаимодействуют). Функция отклика имеет сингулярности при  $\omega = \omega(\mathbf{k}j)$ . Введение взаимодействий между кристаллическими возбуждениями изменяет функцию отклика системы.

Квантовомеханическое уравнение движения есть зависящее от времени уравнение Шредингера

$$i\hbar \dot{\Psi}(\mathbf{r}, t) = H\Psi(\mathbf{r}, t) \quad (6.9)$$

или уравнение Гейзенберга для оператора  $O(t)$

$$i\hbar\dot{O}(t) = [O(t), H(t)]. \quad (6.10)$$

Зависящие от времени операторы Гейзенберга связаны с не зависящими от времени операторами, используемыми в волновой механике, при помощи преобразования

$$O(t) = e^{iHt/\hbar} O(t=0) e^{-iHt/\hbar}. \quad (6.11)$$

Зависящее от времени решение уравнения (6.9) есть

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_j C_j(t) \psi_j(\mathbf{r}) e^{-ie_j t/\hbar}. \quad (6.12)$$

где  $H\psi_j(\mathbf{r}) = e_j\psi_j(\mathbf{r})$ , а коэффициенты  $C_j(t)$  не зависят от времени, если гамильтониан не содержит явно времени. Решение (6.12), записанное в явном виде для фононов, было приведено выше [выражение (5.266)]. Но здесь нам удобнее использовать более общую форму решения (6.12). Коэффициент  $C_j(t)$  определяется следующим образом:

$$C_j(t) = \int \psi_j^*(\mathbf{r}') \Psi(\mathbf{r}', t) e^{ie_j t/\hbar} d\mathbf{r}', \quad (6.13)$$

и если  $\partial H/\partial t = 0$ , то

$$C_j(t) = C_j(0) = \int \psi_j^*(\mathbf{r}') \Psi(\mathbf{r}', 0) d\mathbf{r}'. \quad (6.14)$$

В этом случае, используя соотношения (6.12) и (6.14), мы можем написать, что эволюция состояния системы во времени описывается выражением

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \int g(\mathbf{r}', 0; \mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}', 0) d\mathbf{r}', \quad (6.15)$$

где

$$g(\mathbf{r}', 0; \mathbf{r}, t) \equiv \sum_j \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}) e^{-ie_j t/\hbar}. \quad (6.16)$$

Функция  $g(\mathbf{r}', 0; \mathbf{r}, t)$  устанавливает связь между начальным состоянием системы  $\psi_j(\mathbf{r}')$  при  $t = 0$  и конечным состоянием  $\psi_i(\mathbf{r})$  в момент времени  $t$ . С точки зрения физики это есть вероятность найти систему в состоянии  $\psi_i(\mathbf{r})$  в момент времени  $t$ , если было известно, что в момент времени  $t = 0$  она находилась в состоянии  $\psi_j(\mathbf{r}')$ . Легко видно, что  $g(\mathbf{r}', 0; \mathbf{r}, t)$  есть решение уравнения движения (6.9). В частном случае  $t = 0$  выражение (6.16) принимает вид

$$g(\mathbf{r}', 0; \mathbf{r}, 0) = \sum_j \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}); \quad (6.17)$$

последнее равенство возникает из свойства полноты собственных функций. С точки зрения физики это означает, что корреляция

между амплитудами вероятности в двух различных точках пространства отсутствует до тех пор, пока не пройдет время, достаточное для перемещения плотности вероятности между этими точками.

Если гамильтониан зависит от времени явно, то в выражение (6.12) вместо (6.14) следует подставить (6.13). Используя первый порядок зависящей от времени теории возмущений, как в § 5 гл. 5, мы находим функцию

$$g(\mathbf{r}', t'; \mathbf{r}, t) \equiv \sum_j \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}) e^{-ie_j(t-t')/\hbar}. \quad (6.18)$$

Эта функция устанавливает связь между состоянием  $\psi(\mathbf{r}')$ , которое в момент времени  $t'$  подвергается возбуждению, и состоянием  $\psi(\mathbf{r})$ , в которое система переходит в момент времени  $t$  под влиянием возбуждения; ясно, что здесь  $t > t'$ .

Таким образом, функции  $g$  прослеживают эволюцию состояния системы во времени и, следовательно, отклик такой системы на возмущение. Эти функции суть функции Грина<sup>1)</sup>. Однако по причинам, связанным с упрощением граничных условий, которые будут приведены позже, обычно используют несколько измененные функции  $g$ . Следуя этому обычаю, мы будем рассматривать функцию

$$G(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') = -i\eta(t-t')g(\mathbf{r}', t'; \mathbf{r}, t), \quad (6.19)$$

где  $\eta(t-t')$  — ступенчатая функция:

$$\eta(t-t') = \begin{cases} 0 & \text{при } t < t', \\ 1 & \text{при } t > t'. \end{cases} \quad (6.20a)$$

$$(6.20b)$$

### § 3. Одночастичные функции Грина (уравнения движения)

Если мы применим теперь идеи предыдущего параграфа к ансамблю бозонов<sup>2)</sup> (позже мы будем рассматривать подробно фононы), физический смысл введенных функций станет ясным. Если в результате действия возмущения  $H'(t)$  рождается частица в точке  $\mathbf{r}'$  в момент времени  $t'$ , то функция (6.19) прослеживает

<sup>1)</sup> Определенная здесь функция Грина в общем случае удовлетворяет нелинейному уравнению. Она совпадает с известной в математике функцией Грина для линейных уравнений только в отсутствие взаимодействия (см. § 6 настоящей главы). — *Прим. перев.*

<sup>2)</sup> Метод функций Грина, развиваемый в данном параграфе, в равной степени применим и к фермионам, но в наши намерения не входит давать полное описание этого метода. Обобщение можно было бы сделать без труда, но возникающие при этом «если», «но», «в случае» и прочее могут поставить перед читателями только новые задачи. В работах, на которые даны ссылки в тексте, рассматриваются и фермионы, и бозоны. К сожалению, в соответствии с духом оставшейся части этой книги мы должны отказаться от рассмотрения интересных свойств ферми-систем.

движение этой частицы до тех пор, пока она не окажется в точке  $\mathbf{r}$  в момент времени  $t$ . Отсюда выражение «пропагатор» для одночастичной функции Грина

$$G(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}'t') \equiv i\eta(t - t') \langle a(\mathbf{r}, t) a^+(\mathbf{r}', t') \rangle, \quad (6.21)$$

где оператор  $a^+(\mathbf{r}', t')$  рождает частицу в точке  $\mathbf{r}'$  в момент времени  $t'$ , а оператор  $a(\mathbf{r}, t)$  уничтожает ее в точке  $\mathbf{r}$  в момент времени  $t$ . Для  $t' > t$  правая часть выражения (6.21) равна нулю, однако соответствующая функция, которая описывает сначала уничтожение частицы в  $(\mathbf{r}, t)$ , а затем рождение ее в  $(\mathbf{r}', t')$ , не равна нулю. Это приводит нас к необходимости определить три основные функции Грина, известные как запаздывающая, опережающая и причинная соответственно:

$$G_R(A_t; B_{t'}) \equiv -i\eta(t - t') (\langle A_t B_{t'} \rangle - \langle B_{t'} A_t \rangle) = \\ = -i\eta(t - t') \langle [A_t, B_{t'}] \rangle, \quad (6.22a)$$

$$G_A(A_t; B_{t'}) \equiv i\eta(t' - t) \langle [A_t, B_{t'}] \rangle, \quad (6.22b)$$

$$G_C(A_t; B_{t'}) \equiv -i\eta(t - t') \langle A_t B_{t'} \rangle - i\eta(t' - t) \langle B_{t'} A_t \rangle = \\ = -i \langle T \{A_t B_{t'}\} \rangle. \quad (6.22в)$$

Для краткости мы записали гейзенберговские операторы в виде  $A_t \equiv A(\mathbf{r}, t)$  и  $B_{t'} \equiv B(\mathbf{r}', t')$ ; угловые скобки  $\langle \dots \rangle$  в (6.22) означают термодинамические средние, определяемые в § 4 гл. 4 выражениями (4.35) и (4.37). Оператор  $T \{ \dots \}$  упорядочивает операторы во времени, так что операторы, относящиеся к более ранним моментам времени, действуют первыми (т. е. появляются справа)<sup>1)</sup>. Например,

$$T \{A_{t_1} B_{t_2} C_{t_3}\} = C_{t_3} A_{t_1} B_{t_2} \quad \text{для } t_3 > t_1 > t_2.$$

Очень легко показать, что все три функции (6.22) зависят только от разности  $t - t'$  и не зависят от  $t$  или  $t'$  в отдельности: исходя из определения (4.35), имеем

$$\langle A_t B_{t'} \rangle = \text{Sp} \{A_t B_{t'} \rho\}; \quad (6.23)$$

далее, используя соотношение (6.11), можно написать

$$\langle A_t B_{t'} \rangle = \text{Sp} \{e^{iHt/\hbar} A_0 e^{-iH(t-t')/\hbar} B_0 e^{-iHt'/\hbar} \rho\}. \quad (6.24)$$

<sup>1)</sup> Оператор  $T$  называют хронологическим оператором Вика. Подробнее о его свойствах см. в работе [12]. — *Прим. перев.*



Применяя теорему о шпуре от произведения операторов <sup>1)</sup> и замечая в соответствии с (4.37), что  $\rho$  коммутирует с  $e^{iHt'/\hbar}$ , приводим выражение (6.24) к виду

$$\langle A_t B_{t'} \rangle = \text{Sp} \{ A_0 e^{-iH(t-t')/\hbar} B_0 e^{-iH(t-t')/\hbar} \rho \}; \quad (6.25)$$

полученное выражение зависит только от разности времен  $t - t'$ .

В приложениях мы будем интересоваться в основном причинной функцией Грина (6.22в), поэтому мы опустим у нее индекс и напишем его только тогда, когда захотим подчеркнуть какие-либо отличия ее от функций  $G_R$  и  $G_A$ .

Уравнения движения для этих величин можно найти следующим образом. Производная от функции Грина по времени  $t$  равна

$$\begin{aligned} \dot{G} = & -i \langle A_t B_{t'} \rangle \eta(t-t') - i \langle B_{t'} A_t \rangle \dot{\eta}(t'-t) - \\ & - i\eta(t-t') \frac{d}{dt} \langle A_t B_{t'} \rangle - i\eta(t'-t) \frac{d}{dt} \langle B_{t'} A_t \rangle. \end{aligned} \quad (6.26)$$

Из определения ступенчатой функции (6.20) имеем

$$\dot{\eta}(t-t') = -\dot{\eta}(t'-t) = \delta(t-t'), \quad (6.27)$$

а из уравнения движения Гейзенберга (6.10) получаем

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle A_t B_{t'} \rangle = \langle [A_t B_{t'}, H_t] \rangle = \langle [A_t, H_t] B_{t'} \rangle \quad (6.28a)$$

и

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle B_{t'} A_t \rangle = \langle B_{t'} [A_t, H_t] \rangle. \quad (6.28b)$$

Используя соотношения (6.27) и (6.28), представляем уравнение движения (6.26) в виде

$$i\hbar \dot{G}(A_t; B_{t'}) = \hbar \langle [A_t, B_{t'}] \rangle \delta(t-t') + G([A_t, H]; B_{t'}). \quad (6.29)$$

Аналогичным образом можно показать, что уравнения движения для функций  $G_R$  и  $G_A$  имеют тот же вид, что и уравнение (6.29), правда, у  $\dot{G}$  и  $G$  должны стоять соответствующие индексы. Второй член справа в уравнении (6.29) — это функция Грина более высокого порядка, значение которой станет более понятным по мере дальнейшего обсуждения.

Нас будут интересовать функции Грина, в которые входят операторы, являющиеся операторами рождения и уничтожения бозо-

<sup>1)</sup> Согласно этой теореме, шпур от произведения операторов является инвариантным относительно циклической перестановки операторов, входящих в произведение

$$\text{Sp}(AB) = \text{Sp}(BA),$$

где  $A$  и  $B$  — любые операторы. — *Прим. перев.*

нов (или близко связанные с ними). Так что мы будем писать

$$A_t \rightarrow a(rt), \quad (6.30a)$$

$$B_{t'} \rightarrow a^+(r't'). \quad (6.30b)$$

#### § 4. Одночастичные функции Грина (начальные условия)

Вид определений (6.22) выбран так, чтобы было удобнее пользоваться начальными условиями. Функции  $G_R$ ,  $G_A$  и  $G_C$  не определены при  $t = 0$ , но

$$G_R(t < t') = 0, \quad (6.31a)$$

$$G_A(t > t') = 0. \quad (6.31b)$$

Рассмотрим начальное условие для  $G_C$  при  $t = 0$ . Временные корреляционные функции, появляющиеся в функциях Грина, не независимы:

$$\langle A_t B_{t'} \rangle = \text{Sp} \{ A_t B_{t'} \rho \},$$

где  $\rho$  — матрица плотности. Применим преобразование (6.11) к  $A_t$ :

$$\langle A_t B_{t'} \rangle = \text{Sp} \{ e^{iHt/\hbar} A_0 e^{-iHt/\hbar} B_{t'} \rho \}. \quad (6.32)$$

Теперь рассмотрим

$$\langle B_{t'} A_t \rangle = \text{Sp} \{ B_{t'} A_t \rho \} = \text{Sp} \{ A_t \rho B_{t'} \}.$$

В частности, при  $t = 0$

$$\langle B_{t'} A_0 \rangle = \text{Sp} \{ A_0 \rho B_{t'} \},$$

далее, используя явный вид  $\rho$ , т. е. выражение (4.37), получаем

$$\begin{aligned} \langle B_{t'} A_0 \rangle &= Z^{-1} \text{Sp} \{ A_0 e^{-\beta(H-\mu N)} B_{t'} \} = \\ &= Z^{-1} \text{Sp} \{ e^{-\beta(H-\mu N)} e^{+\beta(H-\mu N)} A_0 e^{-\beta(H-\mu N)} B_{t'} \} = \\ &= \text{Sp} \{ \rho e^{\beta(H-\mu N)} A_0 e^{-\beta(H-\mu N)} B_{t'} \}. \end{aligned} \quad (6.33)$$

Для операторов (6.30) имеем

$$e^{-\beta\mu N} a(r, t) e^{\beta\mu N} = e^{\beta\mu a}(r, t). \quad (6.34)^1$$

<sup>1)</sup> Можно показать, что  $af(v) = f(1+v)a$ , где  $v$  — оператор  $a^+a$ , а  $f(v)$  — любая функция, которую можно представить в виде степени  $v$ . Рассмотрим  $f(v) = v^n$ , где  $n$  — целое число:

$$\begin{aligned} av^n &= av^{n-1}a^+a = (aa^+)^n a = \\ &= (1+a^+a)^n a = [\text{согласно (3.5)}] \\ &= (1+v)^n a, \end{aligned}$$

что и требовалось доказать для любого целого числа  $n$ . В уравнении (6.34)  $N = \sum_{\mathbf{r}''} v(\mathbf{r}'', t)$  и только член с  $\mathbf{r}'' = \mathbf{r}$  не коммутирует с  $a(\mathbf{r}, t)$ .

Теперь обратим внимание на то, что уравнения (6.32) и (6.33) очень похожи, и если в уравнении (6.32) положить  $it = \beta\hbar$  и сравнить его с уравнением (6.33), то мы увидим, что

$$\langle a^+(\mathbf{r}', t') a(\mathbf{r}, 0) \rangle = e^{\beta\mu} \langle a(\mathbf{r}, t) a^+(\mathbf{r}', t') \rangle_{it=\beta\hbar}. \quad (6.35)$$

Мы пришли к этому результату, используя сходство между температурой и мнимым временем (для фононов  $\mu = 0$ ). Теперь из определения (6.22в) имеем

$$G^{t>t'} [a(\mathbf{r}, t); a^+(\mathbf{r}', t')] = -i \langle a(\mathbf{r}, t) a^+(\mathbf{r}', t') \rangle, \quad (6.36a)$$

$$G^{t<t'} [a(\mathbf{r}, t); a^+(\mathbf{r}', t')] = -i \langle a^+(\mathbf{r}', t') a(\mathbf{r}, t) \rangle. \quad (6.36b)$$

При  $t = 0$  мы можем написать [используя соотношение (6.35)]

$$\begin{aligned} G[a(\mathbf{r}, 0); a^+(\mathbf{r}', t')] &= -i \langle a^+(\mathbf{r}', t') a(\mathbf{r}, 0) \rangle = \\ &= -ie^{\beta\mu} \langle a(\mathbf{r}, t) a^+(\mathbf{r}', t) \rangle_{it=\beta\hbar}. \end{aligned}$$

Правую часть этого равенства можно переписать на основании (6.36a), тогда мы получим

$$G[a(\mathbf{r}, 0); a^+(\mathbf{r}', t')] = e^{\beta\mu} G[a(\mathbf{r}, \beta\hbar/i); a^+(\mathbf{r}', t')]. \quad (6.37)$$

Соотношение (6.37) — это соотношение между значениями функции  $G$  на границах области мнимого времени. Таким образом, мы воспользовались формальной эквивалентностью температуры и мнимого времени. Это позволит нам вычислить термодинамические функции Грина <sup>1)</sup>, которые представляют интерес.

### § 5. Одночастичные функции Грина (спектральное представление)

Мы видели, что временные корреляционные функции (6.36) зависят только от  $t - t'$ , а не от  $t$  или  $t'$  в отдельности [см. выражение (6.25)]; аналогично они зависят только от  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ , но не от  $\mathbf{r}$  или  $\mathbf{r}'$  в отдельности. Одночастичную функцию Грина можно записать более кратко в виде  $G(\mathbf{r}, t)$ , где  $\mathbf{r}$  означает  $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$ , а  $t$  означает  $t - t'$ . Операторы, входящие в эту функцию, определяются согласно (6.30) до тех пор, пока не будет сделана специальная оговорка. Рассмотрим теперь фурье-образы функций  $G^{t>0}(\mathbf{r}, t)$  и  $G^{t<0}(\mathbf{r}, t)$ :

$$G^{t>0}(\mathbf{k}\omega) = i \int \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} G^{t>0}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} dt, \quad (6.38a)$$

$$G^{t<0}(\mathbf{k}\omega) = i \int \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} G^{t<0}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} dt. \quad (6.38b)$$

<sup>1)</sup> Или температурную функцию Грина. Ее можно ввести, не пользуясь аналогией между температурой и мнимым временем.— *Прим. перев.*

Заменяя в фурье-образе функции  $G^{t>0}(\mathbf{r}, t)$ , определяемом выражением (6.38а),  $it$  на  $it - \beta\hbar$ , на основании (6.35) получаем

$$G^{t<0}(\mathbf{k}\omega) = e^{\beta(-\hbar\omega + \mu)} G^{t>0}(\mathbf{k}\omega). \quad (6.39)$$

Если мы введем функцию

$$J(\mathbf{k}\omega) = G^{t>0}(\mathbf{k}\omega) - G^{t<0}(\mathbf{k}\omega), \quad (6.40)$$

то соотношение (6.39) можно будет переписать в виде

$$G^{t<0}(\mathbf{k}\omega) = e^{\beta(-\hbar\omega + \mu)} [J(\mathbf{k}\omega) + G^{t<0}(\mathbf{k}\omega)];$$

разрешая это уравнение относительно  $G^{t<0}(\mathbf{k}\omega)$ , находим

$$G^{t<0}(\mathbf{k}\omega) = \overline{n(\omega)} J(\mathbf{k}\omega), \quad (6.41a)$$

где

$$\overline{n(\omega)} = \frac{e^{-\beta(\hbar\omega - \mu)}}{1 - e^{-\beta(\hbar\omega - \mu)}} = (e^{\beta(\hbar\omega - \mu)} - 1)^{-1}.$$

Аналогично

$$G^{t>0}(\mathbf{k}\omega) = e^{\beta(\hbar\omega - \mu)} [G^{t>0}(\mathbf{k}\omega) - J(\mathbf{k}, \omega)] = [1 + \overline{n(\omega)}] J(\mathbf{k}\omega), \quad (6.41b)$$

где  $\overline{n(\omega)}$  — функция распределения Бозе — Эйнштейна, определяющая среднее заполнение состояния с энергией  $\hbar\omega$ , а  $J(\mathbf{k}\omega)$  — функция спектрального распределения<sup>1)</sup>.

Выражения, которые мы обсуждали до сих пор, справедливы для любой системы бозонов. Теперь мы будем рассматривать системы, для которых  $\mu = 0$ , в частности будем адресовать наши замечания к газу фононов. Если подвергнуть операторы  $a(\mathbf{r}, t)$  преобразованию в пространстве Фурье, то мы получим хорошо известные операторы уничтожения  $a(\mathbf{k}j)$  и операторы рождения

<sup>1)</sup> Для функции спектрального распределения можно, в частности, получить простое правило сумм. Согласно (6.38) и (6.40), имеем

$$J(\mathbf{k}, \omega) = \int \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{r} dt e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} (G^{t>0}(\mathbf{r}, t) - G^{t<0}(\mathbf{r}, t)).$$

Интегрируя обе части этого равенства по  $\omega$  и учитывая (6.36), получаем

$$\frac{1}{2\pi} \int J(\mathbf{k}, \omega) d\omega = \int \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega d\mathbf{r} dt e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} \times \\ \times (a_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) a_{\mathbf{k}}^{\dagger}(\mathbf{r}', 0) - a_{\mathbf{k}}^{\dagger}(\mathbf{r}', 0) a_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t)),$$

откуда окончательно находим

$$\int J(\mathbf{k}, \omega) d\omega = 2\pi$$

[см. (6.47)]. С другими правилами сумм можно познакомиться в работе [13]. — *Прим. перев.*

$a^+(kj)$  (см. гл. 3), но теперь они будут представлять собой зависящие от времени операторы Гейзенберга. В аргументе удобно опустить  $j$  и считать, что  $k$  также включает в себя и  $j$ . Таким образом, мы используем следующие обозначения:

$a_k(t)$  — оператор уничтожения фонона  $kj$  в момент времени  $t$ ;

$a_k^\dagger(t)$  — оператор рождения фонона  $kj$  в момент времени  $t$ .

В представлении Шредингера [т. е. если мы хотим использовать уравнения (6.9) и (6.12), а не уравнения (6.10) и (6.11)] функция  $|n_1, \dots, n_k, \dots, t\rangle$  описывает состояние фононного газа в момент времени  $t$ .

Таким образом, мы можем следить за зависящей от времени функцией состояния (в представлении Шредингера) после воздействия возмущения на известное состояние в начальный момент времени  $t = 0$  или мы можем следить за развитием во времени оператора (в представлении Гейзенберга) согласно уравнению (6.11). Второй подход часто называют представлением взаимодействия. Например, предположим, что фонон  $kj$  уничтожается в момент  $t = 0$  в твердом теле в случае, когда нет взаимодействий между фононами. Из уравнения (6.11) имеем

$$a_k(t) = e^{iHt/\hbar} a_k(0) e^{-iHt/\hbar}, \quad (6.42)$$

где

$$H = \sum_{k'} \left( a_{k'}^\dagger a_{k'} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{k'}. \quad (6.43)$$

Таким образом,

$$a_k(t) = e^{-i\omega_k t} a_k(0). \quad (6.44)^1$$

Далее, выполнив интегрирование по пространству в формуле (6.38а), представляющей собой фурье-образ функции  $G^{t>0}(r, t)$ , и используя (6.36а), получаем

$$G_0^{t>0}(k\omega) = 2\pi \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} \langle a_k(t) a_k^\dagger(0) \rangle dt, \quad (6.45)$$

<sup>1)</sup> Так как  $av^n = (v + 1)^n a$ , где  $v = a^+a$ , а  $H$  дается уравнением (6.43), имеем

$$a_k(0) e^{-iHt/\hbar} = e^{-i \sum_{k' \neq k} (v_{k'} + 1/2) \omega_{k'} t} \cdot e^{-i(v_k + 1/2 + 1) \omega_k t} a_k(0) = e^{-iHt/\hbar} e^{-i\omega_k t} a_k(0).$$

Следовательно, формулу (6.44) можно получить, если этот результат подставить в преобразование (6.42).

отсюда с учетом результата (6.44) имеем

$$\begin{aligned}
 G_0^{t>0}(\mathbf{k}\omega) &= 2\pi \langle a_{\mathbf{k}}(0) a_{\mathbf{k}}^\dagger(0) \rangle \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\omega-\omega_{\mathbf{k}})t} dt = \\
 &= 2\pi \langle 1 + a_{\mathbf{k}}^\dagger(0) a_{\mathbf{k}}(0) \rangle \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\omega-\omega_{\mathbf{k}})t} dt = \\
 &= 2\pi [1 + \overline{n(\omega_{\mathbf{k}})}] \delta(\omega - \omega_{\mathbf{k}}). \quad (6.46)
 \end{aligned}$$

Индекс ноль у пропагатора означает, что в данной системе между фононами нет взаимодействия. Сравнивая уравнения (6.46) и (6.41б), получаем

$$J_0(\mathbf{k}\omega) = 2\pi\delta(\omega - \omega_{\mathbf{k}}). \quad (6.47)$$

Приведенный простой пример нахождения функции спектрального распределения объясняет происхождение ее названия; это есть функция частоты, которая ведет себя аналогично  $\delta$ -функции Дирака, т. е. при значениях частоты, соответствующих нормальным модам системы, когда  $\delta$ -функция равна 1, она принимает пиковые значения, а в остальных случаях равна нулю. Функция Грина в прямом пространстве можно получить, если выполнить обратное фурье-преобразование выражения (6.46) и соответствующего выражения для  $G_0^{t<0}$ . Для наших целей обычно достаточно вести рассмотрение в пространстве Фурье, где фононы локализованы. Фурье-образ функции Грина наиболее легко можно вычислить с помощью диаграммной техники.

Рассмотрим влияние взаимодействий между фононами. Теперь становится очевидным сходство между функцией отклика, которая обсуждалась в § 2 настоящей главы, и функцией спектрального распределения, в частности, между сингулярностями функции отклика (6.3) незатухающего осциллятора и сингулярностями спектральной функции (6.47). Если моды взаимодействуют,  $\delta$ -функция расплывается, превращаясь в непрерывную функцию с пиками в тех областях, где моды взаимодействуют меньше.

## § 6. Однофононная функция Грина

В трех предыдущих параграфах для описания динамики системы мы ввели понятие функций Грина. Функция Грина выражается через операторы, которые рождают или уничтожают одиночное возбуждение. Практически фононные функции Грина лучше определить через нормальные координаты [преобразование (3.34а)]. Это удобно, так как гамильтониан, обычно представляющий собой степенной ряд по нормальным координатам, приводит к некоторым аналитическим упрощениям, так как появляются и положительные,

и отрицательные  $k$ . Функция отклика, рассмотренная в § 2 настоящей главы, и спектральная функция, рассмотренная в предыдущем параграфе, имеют значительное сходство, и этим мы будем пользоваться.

Определим однофононную функцию Грина:

$$G(kjt; k'j't') \equiv i \langle T \{ A_{kj}(t) A_{k'j'}^*(t') \} \rangle, \quad (6.48)$$

здесь мы следовали процедуре Марадудина и Файна [1] и использовали безразмерный оператор  $A_{kj}$ , который получили из формулы

$$q(kjt) = \left( \frac{\hbar}{2\omega(kj)} \right)^{1/2} A_{kj}(t), \quad (6.49a)$$

т. е.

$$A_{kj}(t) = a_{-kj}(t) + a_{kj}(t) \quad (6.49b)$$

(см. § 5 гл. 3).

Применение  $A_{kj}(t)$  вместо  $a$  и  $a^+$  уменьшает число членов, а так как  $k$  и  $-k$  появляются в каждом члене, отпадает необходимость указывать направление на каждой линии диаграммы. Как и прежде, мы опустим индекс  $j$  и будем помнить, что каждый индекс  $k$  включает в себя также и  $j$ .

Применение техники функций Грина в теории твердого тела хорошо обосновано за последние десять лет. Методы, описанные здесь в общих чертах, ведут свое происхождение от работ Алексеева [2], Коули [3], Марадудина и Файна [1], Квока [4], Перри и Тернера [5], Каданова и Бейма [6], Мацубары [7] и Зубарева [8]. В частности, в обзоре Алексеева дано детальное развитие применения этой техники, но мы его здесь рассматривать не можем.

Согласно результатам § 3 настоящей главы, функцию Грина в определении (6.48) можно переписать следующим образом (поскольку  $t - t' \rightarrow t$ ):

$$G_{kk'}(t) \equiv i \langle T \{ A_k(t) A_{k'}^*(0) \} \rangle. \quad (6.50)$$

В § 4 настоящей главы отмечалось соответствие между температурой и мнимым временем. Эта идея использовалась Алексеевым [2]. Следуя наиболее обычному обозначению, мы введем замену  $it/\hbar \equiv u$ ; величина  $u$  имеет ту же самую размерность, что и  $\beta$  [т. е. (энергия) $^{-1}$ ]. Преобразуя таким образом уравнение (6.32) для нашего случая [а именно заменяя  $A_t \rightarrow A_k(t)$ ,  $B_{t'} \rightarrow A_{k'}(0)$  и зная, что  $\rho$  определяется формулой (4.37), где  $\mu = 0$ ], для  $u > 0$  получаем

$$G_{kk'}(u) \equiv \frac{1}{Z} \text{Sp} \{ e^{uH} A_k(0) e^{-uH} A_{k'}(0) e^{-\beta H} \}, \quad (6.51a)$$

а для  $u < 0$  имеем

$$G_{kk'}(u) \equiv \frac{1}{Z} \text{Sp} \{ A_{k'}(0) e^{uH} A_k(0) e^{-uH} e^{-\beta H} \}. \quad (6.51b)$$

Однако, если  $u + \beta > 0$  при  $u < 0$ , функция  $G_{kk'}(u)$  определяется уже не выражением (6.51б), а выражением (6.51а). Переписывая по-новому шпур в (6.51б), мы видим, что для  $u < 0$ , но  $u + \beta > 0$

$$G_{kk'}(u + \beta) = G_{kk'}^*(u). \quad (6.52)$$

[Это соотношение следует также из результата (6.37) при  $\mu = 0$ .]

Уравнение (6.52) свидетельствует о периодичности фоновой функции Грина вдоль оси  $u$  (мнимого времени). Таким образом, если мы условимся, что все наши выражения относятся к области, где  $u$  лежит между  $-\beta$  и 0, т. е.  $0 > u > -\beta$ , мы сможем представить  $G_{kk'}(u)$  в виде ряда Фурье с периодом  $\beta$ :

$$G_{kk'}(u) = \sum_p G_{kk'}^p e^{2\pi i p u / \beta}, \quad (6.53a)$$

или, положив

$$\hbar \omega_p = \frac{2\pi}{\beta} p, \quad (6.53б)$$

получим

$$G_{kk'}(u) = \sum_p G_{kk'}(\omega_p) e^{i\hbar \omega_p u}, \quad (6.53в)$$

где коэффициенты ряда Фурье выражаются формулой

$$G_{kk'}(\omega_p) \equiv \frac{1}{\beta} \int_0^\beta G_{kk'}(u) e^{-i\hbar \omega_p u} du. \quad (6.53г)$$

Функция (6.53г) определена только в области, где  $\omega$  дается выражением (6.53б), однако мы можем аналитически продолжить ее так, что

$$G_{kk'}(\omega) \equiv G_{kk'}(\omega_p), \quad (6.54)$$

когда  $\omega = \omega_p$ ; здесь  $G_{kk'}(\omega)$  — функция непрерывной переменной  $\omega$ . Подробное обсуждение математических свойств этих функций дали Бейм и Мермин [9].

Теперь мы можем найти связь между запаздывающей функцией Грина [определение (6.22а)], сделав замену  $B_t \rightarrow A_k(0)$  и  $A_t \rightarrow A_k(t)$ , и причинной или термодинамической функцией Грина [выражение (6.53в)]. Рассмотрим фурье-образ функции (6.22а):

$$G_R(\Omega) = -\frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\Omega t} \eta(t) \langle [A_k(t) A_k(0)] \rangle dt. \quad (6.55)$$

В соответствии с соотношениями (6.36), (6.38) и (6.41)

$$\langle [A_k(t) A_k(0)] \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} J(\omega) e^{i\omega t} d\omega, \quad (6.56)$$



и, следовательно, мы имеем

$$G_R(\Omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} J(\omega) \frac{d\omega}{\Omega - \omega - i\varepsilon}; \quad (6.57)$$

здесь  $\varepsilon$  — положительная бесконечно малая величина (т. е.  $\varepsilon \rightarrow +0$ ), появляющаяся при интегрировании ступенчатой функции  $\eta(t)$ .

Используя равенство (6.41) и учитывая (6.52), можно написать

$$G_{\hbar\hbar'}(u) = \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{n(\omega)} J(\omega) e^{i\omega t} d\omega; \quad (6.58)$$

подставляя (6.58) в формулу (6.53г), получаем

$$G_{\hbar\hbar'}(\omega_p) = \frac{1}{\beta} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^\beta \overline{n(\omega)} J(\omega) e^{\hbar\omega u - i\hbar\omega_p u} du d\omega, \quad (6.59)$$

где  $it$  в уравнении (6.58) заменено на  $\hbar u$ . Выполняя интегрирование по мнимому времени, находим

$$G_{\hbar\hbar'}(\omega_p) = \frac{1}{\beta} \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{n(\omega)} J(\omega) \frac{e^{\beta(\hbar\omega - i\hbar\omega_p)}}{\hbar(\omega - i\omega_p)} d\omega, \quad (6.60)$$

но так как

$$e^{-i\beta\hbar\omega_p} = e^{-i2\pi p} = 1 \quad \text{и} \quad \overline{n(\omega)} \equiv (e^{\beta\hbar\omega} - 1)^{-1},$$

уравнение (6.60) приобретает более простой вид:

$$G_{\hbar\hbar'}(\omega_p) = \frac{1}{\beta\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{J(\omega) d\omega}{\omega - i\omega_p}. \quad (6.61)$$

Таким образом, сравнивая уравнения (6.61) и (6.57) для  $\Omega = i(\omega_p + \varepsilon)$ , находим

$$G_R(\Omega) = \frac{\beta\hbar}{2\pi} G_{\hbar\hbar'}(\omega_p). \quad (6.62)$$

Соотношение (6.62) — важное соотношение, так как запаздывающая функция Грина определяет отклик системы на внешнее воздействие. Оно позволяет описать отклик, используя термодинамическую функцию Грина, которую в свою очередь можно выразить через спектральную функцию.

В гармоническом приближении (без учета взаимодействия между фононами) коэффициенты Фурье функции Грина [определяемые формулой (6.53г)] принимают особенно простой вид. Используя для операторов, входящих в выражение (6.50), явную форму

(6.49б), мы получаем

$$G_{kk'}^0(u) = \langle T \{ [a_k^+(u) + a_k(u)] [a_{-k'}(0) + a_{-k'}^+(0)] \} \rangle; \quad (6.63a)$$

здесь правая часть не равна нулю только при  $k = k'$ . При усреднении два из четырех членов оказываются отличными от нуля, так что находим

$$G_k^0(u) = \langle T \{ [a_{-k}^+(u) a_{-k}(0) + a_k(u) a_k^+(0)] \} \rangle, \quad (6.63б)$$

отсюда

$$G_k^0(u) = \bar{n}_k e^{i|u|\hbar\omega_k} + (\bar{n}_k + 1) e^{-i|u|\hbar\omega_k}. \quad (6.63в)^1$$

Таким образом, из формулы (6.53г) получаем

$$\begin{aligned} G_k^0(\omega_p) &= \frac{1}{\beta} \int_0^\beta [\bar{n}_k e^{u\hbar\omega_k} + (\bar{n}_k + 1) e^{-u\hbar\omega_k}] e^{-i\hbar\omega_p u} du = \\ &= \frac{1}{\beta\hbar} \left[ \left\{ \frac{\bar{n}_k e^{u\hbar\omega_k}}{\omega_k - i\omega_p} + \frac{(\bar{n}_k + 1) e^{-u\hbar\omega_k}}{-\omega_k - i\omega_p} \right\} e^{-i\hbar\omega_p u} \right]_0^\beta. \end{aligned} \quad (6.64)$$

Подставляя пределы и замечая, что

$$e^{-i\beta\hbar\omega_p} = 1, \quad \bar{n}_k (e^{\beta\hbar\omega_k} - 1) = 1 \quad \text{и} \quad (\bar{n}_k + 1)(e^{\beta\hbar\omega_k} - 1) = -1,$$

приводим выражение (6.64) к виду

$$G_k^0(\omega_p) = \frac{2\omega_k}{\beta\hbar(\omega_k^2 + \omega_p^2)}, \quad (6.65)$$

т. е.  $G_k^0(\omega_p)$  — действительная величина.

## § 7. Представление взаимодействия

Результат (6.65) можно использовать в качестве основы для разложения в ряд по возмущению, т. е. рассмотреть негармоническую часть гамильтониана как возмущение аналогично тому, как это было сделано в гл. 5. Таким образом, напомним

$$H = H_0 + H', \quad (6.66)$$

<sup>1)</sup> Выражение (6.63в) получено очень просто из (6.63б). Применяя преобразование (6.11) и переходя от  $t$  к  $u$ , находим

$$G_k(u) = \langle [e^{H_0 u} a_{-k}^+(0) e^{-H_0 u} a_{-k}(0) + e^{H_0 u} a_k(0) e^{-H_0 u} a_k^+(0)] \rangle,$$

где

$$H_0 = \sum_k \left( a_k^+ a_k + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_k = \sum_k \left( n_k + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_k.$$

Используя примечание на стр. 218, отсюда получаем

$$\begin{aligned} G_k(u) &= \langle [e^{n_k \hbar\omega_k u} \cdot e^{-(n_k - 1)\hbar\omega_k u} a_{-k}^+(0) a_{-k}(0) + \\ &+ e^{n_k \hbar\omega_k u} \cdot e^{-(n_k + 1)\hbar\omega_k u} a_k(0) a_k^+(0)] \rangle = e^{u\hbar\omega_k} n_k + e^{-u\hbar\omega_k} (n_k + 1). \end{aligned}$$

где гамильтониан  $H_0$  определяется выражением (3.39), а гамильтониан  $H'$  — как в § 4 гл. 5, однако последний более удобно переписать в другом виде:

$$H' = \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \mathbf{k}_3} V_{123}^{(3)} A_1 A_2 A_3 + \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \mathbf{k}_3 \mathbf{k}_4} V_{1234}^{(4)} A_1 A_2 A_3 A_4. \quad (6.67)$$

Здесь для удобства вместо  $A_{\mathbf{k}_i j_i}$  мы пишем  $A_i$ , а коэффициенты  $V_{123}^{(3)}$  и  $V_{1234}^{(4)}$  можем легко получить из выражений (5.20) и (6.49).

Общая теория разложения по возмущению детально развита в работах многих авторов; мы воспользуемся результатом в форме, данной Марадудином и Файном [1]:

$$G_{\mathbf{k} \mathbf{k}'}(u) = \left\langle T \left\{ \tilde{A}_{\mathbf{k}}(u) \tilde{A}_{\mathbf{k}'}^*(0) \right\} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^{\beta} d\beta_1 \dots \dots \int_0^{\beta} d\beta_n \tilde{H}'(\beta_1) \dots \tilde{H}'(\beta_n) \right\rangle, \quad (6.68a)$$

где для краткости принято общее определение оператора в представлении взаимодействия:

$$\tilde{O}(\gamma) \equiv e^{\gamma H_0} O e^{-\gamma H_0}. \quad (6.68b)$$

Усреднение при тепловом равновесии ведется в уравнении (6.68a) по невозмущенным состояниям; в конце концов мы приходим к обобщенным результатам (4.43) — (4.49). Член (6.63в) получается из (6.68a) при  $n = 0$ . Общий член в уравнении (6.68a) можно классифицировать с помощью диаграмм, построенных и проанализированных согласно следующим ниже правилам, которые основаны на вычислении фурье-образов функции (6.68a), т. е. функции (6.53г). Отсюда ясно, почему коэффициент Фурье термодинамической функции Грина часто называют фононным пропагатором.

*Правила вычисления вкладов в фононный пропагатор*

1. Представим фонон, входящий в область взаимодействия, линией, обозначенной  $\mathbf{k}j$ ; в наиболее общем случае линия  $\mathbf{k}j'$  покидает область взаимодействия ( $\mathbf{k}$  сохраняется при всех взаимодействиях). Следовательно, пишем  $G_{\mathbf{k} \mathbf{k}'}(\omega_p) \rightarrow G_{\mathbf{k} j j'}(\omega_p)$ .

2. Внутри области взаимодействия отмечаем  $n$  вершин (для членов  $n$ -го порядка). Рисуем всевозможные по-разному связанные диаграммы фононных линий, соединяющих все эти вершины.

3. В каждой вершине сумма векторов  $\mathbf{k}$  всех фононов (положительная для входящих, отрицательная для выходящих) должна быть равна вектору обратной решетки (или нулю). (Это — условие интерференции, см. § 4 гл. 5.)

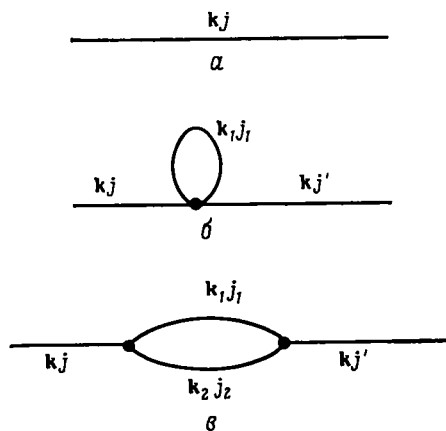
4. В каждой вершине сумма  $\omega_p$  всех фононов (положительная для входящих, отрицательная для выходящих) должна быть равна нулю (закон сохранения энергии).

5. Вклад данной диаграммы в  $G_{hjj'}$  ( $\omega_p$ ) получается следующим образом:

- $V^{(n)}$  — соответствующие коэффициенты взаимодействия, определяемые числом линий, связанных с данной вершиной.
- $W$  — весовой фактор, учитывающий число возможных парных комбинаций линий на диаграмме.
- $X$  — произведение членов, определяемых выражением (6.65) (для каждой фононной линии по одному).
- Берем произведение  $V^{(n)}WX$  и умножаем его на  $(-1)^n \beta^n / n!$  (где множитель  $\beta^n$  появляется в результате  $n$ -кратного интегрирования).
- Суммируем по всем промежуточным значениям  $\mathbf{k}$ ,  $j$  и  $p$ .

*Примеры, поясняющие правила вычисления вкладов*

На фиг. 6.2, *a—в* представлены случаи, в которых  $n = 0, 1$  и 2 соответственно. Фиг. 6.2, *a* отвечает гармоническому кристаллу;  $\mathbf{k}j$  может характеризовать любые разрешенные невзаимодействующие фононы.



Фиг. 6.2.

Так же, как в § 4 гл. 5, находим, что только четырехфононные процессы дают вклад в эффекты первого порядка [в выражение (6.67) для гамильтониана  $H'$  входят только члены третьей и четвертой степени], поэтому на фиг. 6.2, *б* показана четырехфононная вершина, вносящая вклад первого порядка в «собственную

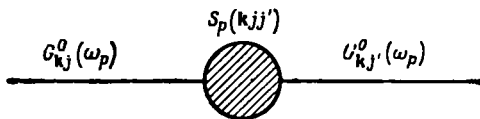
энергию»<sup>1)</sup>. (Смысл этого термина станет очевидным из последующего изложения.) Так как здесь имеется четырехфононная вершина и коэффициент взаимодействия  $V_{1234}^{(4)}$  симметричен по  $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3$  и  $\mathbf{k}_4$ , внешний фонон  $\mathbf{k}j$  можно отождествить с любым из четырех фононов, внешний фонон  $\mathbf{k}j'$  можно отождествить с любым из трех других, а два оставшихся фонона должны быть равны и противоположны. Таким образом, «множитель спаривания» для правила 5, п. «б» на стр. 228 равен  $4 \times 3$ , так как все эти возможности приводят к одинаковым вкладам. Следовательно, для случая, изображенного на фиг. 6.2, б, вклад равен

$$G_{\mathbf{k}j j'}(\omega_p) = G_{\mathbf{k}j}^0(\omega_p) S_p^{(1)}(\mathbf{k}j j') G_{\mathbf{k}j'}^0(\omega_p), \quad (6.69)$$

причем в соответствии с правилами вклад первого порядка в собственную энергию есть

$$S_p^{(1)}(\mathbf{k}j j') = -12\beta \sum_{\mathbf{k}_1 j_1} \sum_{p_1} V^{(4)}(-\mathbf{k}j, \mathbf{k}j', \mathbf{k}_1 j_1, -\mathbf{k}_1 j_1) G_{\mathbf{k}_1 j_1}^0(\omega_{p_1}). \quad (6.70)$$

Фонон (такой, как  $\mathbf{k}_1 j_1$  на фиг. 6.2, б), рождающийся и уничтожающийся в одной и той же вершине, называется *виртуальным фононом*.



Фиг. 6.3.

Взаимодействие, показанное на фиг. 6.2, в, второго порядка; оно включает две трехфононные вершины. Таким образом, вклад второго порядка в собственную энергию

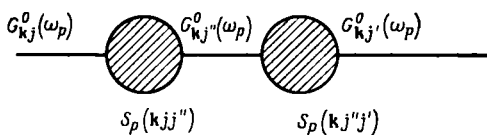
$$S_p^{(2)}(\mathbf{k}j j') = 18\beta^2 \sum_{\substack{\mathbf{k}_1 j_1 \\ \mathbf{k}_2 j_2}} \sum_{\substack{p_1 \\ p_2}} V^{(3)}(-\mathbf{k}j, \mathbf{k}_1 j_1, \mathbf{k}_2 j_2) V^{(3)}(\mathbf{k}j', -\mathbf{k}_1 j_1, -\mathbf{k}_2 j_2) \times \\ \times G_{\mathbf{k}_1 j_1}^0(\omega_{p_1}) G_{\mathbf{k}_2 j_2}^0(\omega_{p_2}) \delta(p - p_1 - p_2). \quad (6.71)$$

Полный вклад от всех членов такого типа получается в результате суммирования «пузырьковых» диаграмм (фиг. 6.3). Заштрихованная область на диаграмме представляет сумму всех ангармонических собственных энергий от диаграмм, в которых есть одна свободная фононная линия входящего фонона и одна свободная линия выходящего фонона. Эта область включает диаграммы с любым числом вершин; вид вершины (т. е. число сходящихся фононных линий) определяется членами, присутствующими в гамильтониане. Диаграммы можно отнести к двум классам: соб-

<sup>1)</sup> Ее называют часто собственно-энергетической частью. — *Прим. перев.*

ственные и несобственные диаграммы. Последний термин относится к диаграммам, которые можно разделить на две несвязанные части, разрезав одну фононную линию. Диаграммы, которые нельзя разделить таким образом, называются собственными.

Областям собственной энергии на фиг. 6.4 и 6.5 соответствует сумма членов, которые вычислены с использованием правил диаграммной техники и для которых выражения (6.70) и (6.71) отве-

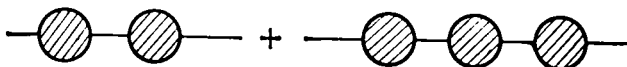


Фиг. 6.4.

чают вкладам наимизшего порядка. Общий вклад в фурье-образ функции Грина от всех собственных диаграмм равен

$$G_{kjj'}(\omega_p) = G_{kj}^0(\omega_p) S_p(kjj') G_{pj'}^0(\omega_p) \quad (6.72)$$

(это схематически показано на фиг. 6.3). Несобственные диаграммы дают ряд вкладов, из которых вклад, представленный



Фиг. 6.5.

на фиг. 6.4, первый. Сумма вкладов схематически показана на фиг. 6.5.

Запишем результаты предыдущего обсуждения в виде одного уравнения (не забыв и гармонический член):

$$G_{kjj'}(\omega_p) = G_{kj}^0(\omega_p) \delta_{jj'} + G_{kj}^0(\omega_p) S_p(kjj') G_{kj'}^0(\omega_p) + \\ + G_{kj}^0(\omega_p) \sum_{j''} S_p(kjj'') G_{kj''}^0(\omega_p) S_p(kj''j') G_{kj'}^0(\omega_p) + \dots \quad (6.73)$$

Выражение (6.73) представляет собой бесконечный ряд; в нем в явном виде записаны первые несколько членов. Это та же процедура, что и в § 4 гл. 4, где использовалась техника, которую можно было бы определить как «поднимание самого себя за свои собственные шнурки». Бесконечный ряд в (6.73) можно записать точно и кратко в виде

$$G_{kjj'}(\omega_p) = G_{kj}^0(\omega_p) \left\{ \delta_{jj'} + \sum_{j''} S_p(kjj'') G_{kj''j'}(\omega_p) \right\}, \quad (6.74a)$$

а используя обратную связь, можно опять вернуться к бесконечному ряду. Это — известное уравнение Дайсона; его можно пред-

ставить в другом виде:

$$G_{\mathbf{k}j}^0(\omega_p) \delta_{jj'} = \sum_{j''} \{ \delta_{j''j} - G_{\mathbf{k}j}^0(\omega_p) S_p(\mathbf{k}j j'') \} G_{\mathbf{k}j''j'}(\omega_p). \quad (6.74б)$$

Собственные значения этой матрицы имеют действительную и мнимую части. Действительная (эрмитова) часть дает вклад в энергию фононов, вычисленную в гармоническом приближении, что приводит к сдвигу энергии. Мнимая часть описывает затухание и, следовательно, предсказывает конечное время жизни фононов. Эти эффекты возникают благодаря взаимодействию между фононами, т. е. когда соответствующие нормальные моды перестают быть независимыми. Сдвиг частоты и конечное время жизни будут рассмотрены в следующих двух параграфах.

### § 8. Перенормировка фононов

В предыдущем параграфе мы видели, что благодаря ангармоническим взаимодействиям появляется дополнительная собственная энергия. Ее эрмитова часть приводит к действительному сдвигу энергии свободного фонона (отсюда и термин «собственная энергия»). Так как в любом эксперименте, в котором прямо или косвенно измеряются энергии фононов, нельзя отделить ангармоническую собственную энергию от гармонической части, то именно эта сдвинутая энергия характеризует реальный физический фонон. Если недиагональные элементы антиэрмитовой части матрицы (6.74) малы по сравнению с энергией фононов, часто удобно работать в рамках псевдогармонической модели. В этой модели каждая нормальная мода (фонон) независима и имеет перенормированную энергию и конечное время жизни. И энергия, и время жизни зависят от температуры, поэтому перенормированные частоты мы отметим индексом  $T$ , т. е.  $\omega(\mathbf{k}j)$  — частоты гармонических нормальных мод, а  $\omega_T(\mathbf{k}j)$  — частоты перенормированных мод. Вполне возможно, что модель, в которой энергии фононов при перенормировке изменяются значительно, а фононы существуют достаточно долго, так что их можно рассматривать как независимые, правильно описывает некоторые кристаллы. Если время жизни фонона становится столь коротким, что его можно сравнить по величине с обратной частотой, ясно, что псевдогармоническая модель неприменима. Чтобы можно было воспользоваться псевдогармонической моделью, должно иметь место условие

$$\omega_T(\mathbf{k}j) \tau(\mathbf{k}j) \gg 1, \quad (6.75)$$

где  $\tau(\mathbf{k}j)$  — среднее время жизни фонона  $\mathbf{k}j$ .

Псевдогармоническое приближение не следует смешивать с квазигармоническим, которое обсуждалось в § 6 гл. 4 и которое

использовали Лейбфрид и Людвиг [10]. В последнем рассматривается зависимость частот от температуры с учетом только изменения межатомных сил благодаря термическому расширению. Оно имеет то преимущество, что новые частоты можно вычислить, используя более простые гармонические выражения. Но так как в этих расчетах ангармоническая собственная энергия не учитывается, квазигармонические частоты не соответствуют наблюдаемым в действительности. В псевдогармонической модели новые (перенормированные) частоты имеют ту же величину, что и наблюдаемые, и возможно близкое совпадение. Однако, чтобы найти собственную энергию, следует проделать вычисления именно с учетом ангармоничности, а это, как мы можем судить по выражениям, связано с длинными расчетами. Тонкость, имеющаяся в этих рассуждениях, состоит в том, что следует проявлять осторожность при эмпирической подгонке параметров закона дисперсии. Закон дисперсии позволяет хорошо описать реальные фононы, только если собственная энергия их пренебрежимо мала или она правильно включена в выражения.

Поучительно найти явный вид перенормированной энергии. Следуя методу Коули [3], рассмотрим гамильтониан, состоящий из двух частей: гармонической и ангармонической. Затем обе части гамильтониана диагонализуем, чтобы вычислить перенормированные частоты. Добавим к гармонической части член вида

$$\frac{\hbar}{2} \{\omega_T(\mathbf{k}j) \omega_T(\mathbf{k}j')\}^{-1/2} R_T(\mathbf{k}jj') A_T(\mathbf{k}j) A_T(\mathbf{k}j'), \quad (6.76a)$$

где  $R_T$  — коэффициент, учитывающий перенормировку. Таким образом, в каждую пузырьковую диаграмму (заштрихованная область на фиг. 6.5), представляющую собственную энергию, вносится дополнительный вклад:

$$\frac{\beta\hbar}{2} \{\omega_T(\mathbf{k}j) \omega_T(\mathbf{k}j')\}^{-1/2} G_{\mathbf{k}j}^0(\omega_p)_T R_T(\mathbf{k}jj') G_{\mathbf{k}j'}^0(\omega_p)_T, \quad (6.76b)$$

однако подходящим выбором  $R_T(\mathbf{k}jj')$  мы можем исключить вклад от пузырьковой диаграммы, отвечающей собственной энергии. Если мы положим

$$R_T(\mathbf{k}jj') \equiv -\frac{2}{\beta\hbar} \{\omega_T(\mathbf{k}j) \omega_T(\mathbf{k}j')\}^{1/2} S_p(\mathbf{k}jj')_T, \quad (6.77)$$

то учтем всю эрмитову часть ангармонического гамильтониана, т. е. собственная ангармоническая энергия будет включена в частоты нормальных мод, которые даются собственными значениями новой динамической матрицы:

$$\omega^2(\mathbf{k}j) \delta_{jj'} + R(\mathbf{k}jj'). \quad (6.78)$$

Соответствующие собственные векторы (6.78) суть собственные векторы перенормированных мод. Эти перенормированные величи-



ны мы можем использовать для вычисления функций Грина, но диаграммы, включающие дополнительный вклад собственной энергии в любую из фононных линий, должны быть опущены, так как они уже учтены.

Наиболее простое приближение состоит в том, чтобы вписать пропагатор свободного фонона в уравнение Дайсона (6.74б) в явной форме, используя выражение (6.65) и пренебрегая всеми недиагональными членами. Делая подстановку, получаем

$$2\omega(\mathbf{k}j)\delta_{jj'} = \beta\hbar \sum_{j''} \{ \delta_{j''j} [\omega^2(\mathbf{k}j) + \omega_p^2] - 2\omega(\mathbf{k}j) S_p(\mathbf{k}jj'') \} G_{\mathbf{k}j''j'}(\omega_p). \quad (6.79)$$

Следовательно, если пренебречь недиагональными членами

$$G_{\mathbf{k}jj}(\omega_p) = \frac{2\omega(\mathbf{k}j)}{\beta\hbar \{ \omega^2(\mathbf{k}j) + \omega_p^2 - 2\omega(\mathbf{k}j) S_p(\mathbf{k}jj) \}} \quad (6.80)$$

или определить величину

$$\omega^2(\mathbf{k}j) - 2\omega(\mathbf{k}j) S_p(\mathbf{k}jj') \equiv \omega_T(\mathbf{k}j), \quad (6.81)$$

то ангармоническая функция Грина будет иметь тот же вид, что и в уравнении (6.65) для гармонического приближения. Справедливость соотношения (6.81), которое позволяет определить энергии мод системы без взаимодействия, обсуждается в гл. 7, где рассматриваются термодинамические приложения результатов этой главы.

Если мы запишем собственную энергию в виде суммы действительной и мнимой частей [со знаками, выбранными так, чтобы функция  $\Delta$  была положительной добавкой к перенормируемым частотам, см. соотношение (6.81)], т. е.

$$S_p(\mathbf{k}jj') \equiv -\Delta_{p1}(\mathbf{k}jj') + i\Gamma_p(\mathbf{k}jj'), \quad (6.82)$$

то обнаружим, что кубический член (член второго порядка в представлении взаимодействия) дает вклад в функции  $\Delta$  и  $\Gamma$ , в то время как член четвертой степени (член первого порядка) дает вклад только в функцию  $\Delta$ . Таким образом, член четвертого порядка не изменяет время жизни фононов.

Поправки к собственной энергии наимизшего порядка представлены диаграммами на фиг. 6.2, б и в. Рассмотрим первый член  $S_p^{(1)}(\mathbf{k}jj')$ , определяемый выражением (6.70). Сумму по всем целым числам  $p_1$  можно вычислить, замечая из выражения (6.53в), что

$$\sum_{p=-\infty}^{+\infty} G_{\mathbf{k}j}^0(\omega_p) = G_{\mathbf{k}j}^0(u=0), \quad (6.83)$$

поэтому, используя формулу (6.63в) при  $u=0$ , находим

$$\sum_{p=-\infty}^{+\infty} G_{\mathbf{k}j}^0(\omega_p) = 2n(\mathbf{k}j) + 1. \quad (6.84)$$

Это полезный общий результат, так как сумма, стоящая слева в (6.84), учитывает вклад от каждого виртуального фонона (фонона, который рождается и уничтожается в одной и той же вершине). Таким образом, это — полезное дополнение к правилам вычисления вкладов, изложенным в § 7 настоящей главы, в частности к правилу 5, п. «в» (стр. 228): любой виртуальный фонон  $\mathbf{k}j$  дает вклад  $2n(\mathbf{k}j) + 1$ .

Из выражения (6.70), используя формулы (5.20в) и (6.49), для  $V^{(4)}$  находим

$$V^{(4)}(-\mathbf{k}j, \mathbf{k}j', \mathbf{k}_1j_1, -\mathbf{k}_1j_1) = \frac{\hbar^2}{24N} \cdot \frac{\Phi^{(4)}(-\mathbf{k}j, \mathbf{k}j', \mathbf{k}_1j_1, -\mathbf{k}_1j_1)}{4\omega^{1/2}(\mathbf{k}j)\omega^{1/2}(\mathbf{k}j')\omega(\mathbf{k}_1j_1)}, \quad (6.85)$$

где мы полагали  $\omega(\mathbf{k}_1j_1) = \omega(-\mathbf{k}_1j_1)$  и где в аргументе  $\Phi^{(4)}$  включены поляризационные векторы мод, кроме того, в  $\Phi^4$  входят экспоненциальный множитель из формулы (5.20в) и силовые постоянные четвертого порядка; точный вид  $V^{(4)}$  легко вывести из результатов, полученных в § 4 гл. 5. Таким образом, из выражений (6.70), (6.84) и (6.85) следует, что ангармонический член четвертой степени в гамильтониане дает вклад в действительную часть собственной энергии:

$$\Delta_p^{(1)}(\mathbf{k}jj') = \frac{\hbar^2}{i8N} \frac{1}{[\omega(\mathbf{k}j)\omega(\mathbf{k}j')]^{1/2}} \times \\ \times \sum_{\mathbf{k}_1j_1} \frac{2n(\mathbf{k}_1j_1) + 1}{\omega(\mathbf{k}_1j_1)} \Phi^{(4)}(-\mathbf{k}j, \mathbf{k}j', \mathbf{k}_1j_1, -\mathbf{k}_1j_1). \quad (6.86)$$

Соответствующий вклад от кубического члена более сложен. Выражения (6.71) можно переписать точно так же, как для члена четвертой степени, воспользовавшись формулами (5.20б), (6.49) и (6.65), но вначале рассмотрим суммы по  $p_1$  и  $p_2$ .

Из (6.65), вводя сокращенное обозначение  $\omega(\mathbf{k}_ij_i) \equiv \omega_i$ , находим

$$\sum_{p_1 p_2} G_{\mathbf{k}_1j_1}^0(\omega_{p_1}) G_{\mathbf{k}_2j_2}^0(\omega_{p_2}) \delta(p - p_1 - p_2) = \\ = \frac{4\omega_1\omega_2}{\beta^2\hbar^2} \sum_{p_1=-\infty}^{+\infty} \frac{1}{(\omega_{p_1}^2 + \omega_1^2)} \cdot \frac{1}{(\omega_p - \omega_{p_1})^2 + \omega_2^2}, \quad (6.87)$$

где введена  $\delta$ -функция  $\delta(p - p_1 - p_2)$  [и используется формула (6.53б)], чтобы не суммировать по  $p_2$ . Филипс [11] показал, что выражение такого типа можно представить в виде контурного интеграла

$$\sum_{p=-\infty}^{+\infty} f(i\omega_p) = \frac{\beta\hbar}{2\pi i} \int_C f(i\omega_p) \bar{n}(i\omega_p) d(i\omega_p), \quad (6.88)$$

где

$$\bar{n}(i\omega_p) \equiv (e^{i\beta\hbar\omega_p} - 1)^{-1}$$

есть среднее число заполнения бозонами моды  $i\omega_p$ . Контур  $C$  взят вокруг сингулярностей функции  $f(i\omega_p)$ , и интеграл, таким образом, вычисляется с помощью обычной теоремы о вычетах для простых полюсов:

$$\int_C f(z) dz = 2\pi i \sum_l [(z - z_l) f(z)]_{z_l}, \quad (6.89)$$

где  $z_l$  — простые полюсы функции  $f(z)$ . Относительно полюсов более высокого порядка см. гл. 7, примечание 2 на стр. 255.

Результат (6.84) легко проверить, используя уравнения (6.88) и (6.89) и заменяя  $f(i\omega_p)$  на  $G_{kj}^0(\omega_p)$ . Функцию (6.87) можно записать в виде

$$\frac{4\omega_1\omega_2}{\beta^2\hbar^2} \sum_{p_1=-\infty}^{+\infty} \frac{1}{(\omega_1 - i\omega_{p_1})(\omega_1 + i\omega_{p_1})} \times \\ \times \frac{1}{(\omega_2 - i(\omega_p - \omega_{p_1}))(\omega_2 + i(\omega_p - \omega_{p_1}))}, \quad (6.90)$$

так что она имеет полюсы в точках

$$i\omega_{p_1} = \pm \omega_1 \quad (6.91a)$$

и

$$i\omega_{p_1} = i\omega_p \pm \omega_2. \quad (6.91b)$$

Заменяя  $f(i\omega_p)$  на  $G_{k_1j_1}^0(\omega_{p_1}) G_{k_2j_2}^0(\omega_p - \omega_{p_1})$ , получаем [согласно выражению (6.90)] сумму четырех вычетов:

$$\frac{4\omega_1\omega_2}{\beta^2\hbar^2} \left[ \frac{\bar{n}_1}{2\omega_1} \cdot \frac{1}{(\omega_2 - i\omega_p + \omega_1)} \cdot \frac{1}{(\omega_2 + i\omega_p - \omega_1)} + \right. \\ \left. + \frac{\bar{n}_1 + 1}{2\omega_1} \cdot \frac{1}{(\omega_2 - i\omega_p - \omega_1)} \cdot \frac{1}{(\omega_2 + i\omega_p + \omega_1)} + \right. \\ \left. + \frac{\bar{n}_2}{(\omega_1 - i\omega_p - \omega_2)} \cdot \frac{1}{(\omega_1 + i\omega_p + \omega_2)} \cdot \frac{1}{2\omega_2} + \right. \\ \left. + \frac{\bar{n}_2 + 1}{(\omega_1 - i\omega_p + \omega_2)} \cdot \frac{1}{(\omega_1 + i\omega_p - \omega_2)} \cdot \frac{1}{2\omega_2} \right], \quad (6.92)$$

где во втором и четвертом членах использовано соотношение

$$\bar{n}(-\omega) = -[\bar{n}(\omega) + 1]. \quad (6.93a)$$

Заметим, что так как  $e^{i\beta\hbar\omega_p} = 1$ , то в третьем и четвертом членах имеем

$$\bar{n}(i\omega_p + \omega_2) = \bar{n}(\omega_2) \quad (6.93b)$$

и

$$\bar{n} (i\omega_p - \omega_2) = -[\bar{n}(\omega_2) + 1]. \quad (6.93в)$$

Результат (6.92) легко упростить с помощью следующих соображений. В знаменателях имеются только четыре различных члена:

$$D_1 \equiv \omega_1 + \omega_2 - i\omega_p, \quad (6.94а)$$

$$D_2 \equiv \omega_1 - \omega_2 + i\omega_p, \quad (6.94б)$$

$$D_3 \equiv \omega_1 + \omega_2 + i\omega_p, \quad (6.94в)$$

$$D_4 \equiv \omega_1 - \omega_2 - i\omega_p. \quad (6.94г)$$

Следовательно, выражение (6.92) принимает вид

$$\frac{1}{\beta\hbar} \left[ -\frac{2\bar{n}_1\omega_2}{D_1D_4} - \frac{2(\bar{n}_1+1)\omega_2}{D_2D_3} + \frac{2\bar{n}_2\omega_1}{D_4D_3} + \frac{2(\bar{n}_2+1)\omega_1}{D_1D_2} \right]; \quad (6.95)$$

оно легко распадается на сумму четырех дробей:

$$\sum_{p_1 p_2} G_{k_1 j_1}^0(\omega_{p_1}) G_{k_2 j_2}^0(\omega_{p_2}) \delta(p - p_1 - p_2) = \\ = \frac{1}{\beta\hbar} \left[ \frac{\bar{n}_1 + \bar{n}_2 + 1}{D_1} + \frac{\bar{n}_2 - \bar{n}_1}{D_2} + \frac{\bar{n}_1 + \bar{n}_2 + 1}{D_3} + \frac{\bar{n}_2 - \bar{n}_1}{D_4} \right]. \quad (6.96)$$

Теперь, как и ранее (§ 6 настоящей главы), мы переходим к такой непрерывной переменной, что  $f(\omega) = f(i\omega_p)$ , когда  $\omega = i\omega_p$ , т. е. полагаем  $i\omega_p \rightarrow \omega + i\varepsilon$ , где  $\varepsilon \rightarrow +0$ . Для функций этого вида имеем

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \frac{1}{(x \pm i\varepsilon)} = \frac{1}{(x)_p} \mp i\pi\delta(x), \quad (6.97)$$

здесь индексом  $p$  отмечено главное значение, а  $\delta(x)$  — дельта-функция Дирака. Применяя это к каждому из четырех слагаемых в выражении (6.96) и используя результат в (6.74), получаем выражение для  $\Delta_p^{(2)}(kjj')$ :

$$\Delta_p^{(2)}(kjj') = \frac{-\beta\hbar^2}{16N} \frac{1}{[\omega(kj)\omega(kj')]^{1/2}} \times \\ \times \sum_{\substack{k_1 j_1 \\ k_2 j_2}} \left\{ \frac{\Phi^{(3)}(-kj, k_1 j_1, k_2 j_2) \Phi^{(3)}(kj', -k_1 j_1, -k_2 j_2)}{\omega(k_1 j_1) \omega(k_2 j_2)} \times \right. \\ \times \Delta(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}) \left[ \frac{\bar{n}_1 + \bar{n}_2 + 1}{(\omega_1 + \omega_2 - \omega)_p} + \frac{\bar{n}_2 - \bar{n}_1}{(\omega_1 - \omega_2 + \omega)_p} + \right. \\ \left. \left. + \frac{\bar{n}_1 + \bar{n}_2 + 1}{(\omega_1 + \omega_2 + \omega)_p} + \frac{\bar{n}_2 - \bar{n}_1}{(\omega_1 - \omega_2 - \omega)_p} \right] \right\}. \quad (6.98)$$

Есть еще один фактор, который следует учесть при вычислении перенормированных частот, — тепловое расширение; оно

так же, как и ангармоническая собственная энергия, зависит от температуры. Вклад теплового расширения в собственную энергию представлен на фиг. 6.6.

Расширение можно трактовать как деформацию, часто называемую *температурной деформацией*, а соответствующее возмущение можно записать в виде разложения в ряд по параметрам



Фиг. 6.6.

деформации. Если нет другого (внешнего) источника деформации, мы имеем

$$H_{\text{деформ}} = \sum_{\alpha\beta} \sum_{\mathbf{k}j\mathbf{j}'} V_{\alpha\beta}(\mathbf{k}j, -\mathbf{k}j') A(\mathbf{k}j) A(\mathbf{k}j') u_{\alpha\beta}^T + O(u_{\alpha\beta}^T u_{\alpha\beta}^T), \quad (6.99)$$

где  $u_{\alpha\beta}^T$  — тепловая деформация, а  $\alpha$  и  $\beta$  — декартовы координаты. Эта тепловая деформация приводит к добавочному члену

$$\Delta^S(\mathbf{k}j\mathbf{j}') = \frac{2}{\hbar} \sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta}(\mathbf{k}j, -\mathbf{k}j') u_{\alpha\beta}^T. \quad (6.100)$$

Таким образом, во втором порядке имеем

$$\Delta_p(\mathbf{k}j\mathbf{j}') = \Delta_p^{(1)}(\mathbf{k}j\mathbf{j}') + \Delta_p^{(2)}(\mathbf{k}j\mathbf{j}') + \Delta^S(\mathbf{k}j\mathbf{j}'), \quad (6.101)$$

где  $\Delta_p^{(1)}$  определяется выражением (6.86),  $\Delta_p^{(2)}$  — выражением (6.98), а  $\Delta^S$  — выражением (6.100).

Уравнения (6.101) и (6.81) с учетом (6.82) можно использовать для получения значений перенормированных частот фононов. Конечно, здесь есть трудности, связанные с вычислением главных частей; однако последние должны рассматриваться в свете определенных задач. Приложение этих результатов обсуждается в гл. 7.

### § 9. Время жизни фонона

Мы уже отмечали, что члены первого порядка по взаимодействию не дают вклада в мнимую часть. Однако член второго порядка имеет мнимую часть, которая находится с помощью (6.97), (6.71) и (6.96). Мы видели, что во втором порядке

$$\Gamma_p(\mathbf{k}j\mathbf{j}') = \Gamma_p^{(1)}(\mathbf{k}j\mathbf{j}') + \Gamma_p^{(2)}(\mathbf{k}j\mathbf{j}'), \quad (6.102)$$

где

$$\Gamma_p^{(1)}(\mathbf{k}j\mathbf{j}') = 0$$

И

$$\Gamma_p^{(2)}(\mathbf{k}j\mathbf{j}') = \frac{\pi\hbar}{16N [\omega(\mathbf{k}j)\omega(\mathbf{k}j')]^{1/2}} \times$$

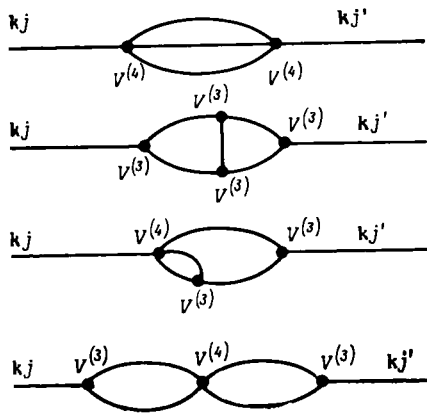
$$\times \sum_{\substack{\mathbf{k}_1j_1 \\ \mathbf{k}_2j_2}} \left\{ \frac{\Phi^{(3)}(-\mathbf{k}j, \mathbf{k}_1j_1, \mathbf{k}_2j_2)\Phi^{(3)}(\mathbf{k}j', -\mathbf{k}_1j_1, -\mathbf{k}_2j_2)}{\omega(\mathbf{k}_1j_1)\omega(\mathbf{k}_2j_2)} \times \right.$$

$$\times \Delta(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}) [(\bar{n}_1 + \bar{n}_2 + 1)\delta(\omega_1 + \omega_2 - \omega) -$$

$$- (\bar{n}_2 - \bar{n}_1)\delta(\omega_1 - \omega_2 + \omega) - (\bar{n}_1 + \bar{n}_2 + 1)\delta(\omega_1 + \omega_2 + \omega) +$$

$$\left. + (\bar{n}_2 - \bar{n}_1)\delta(\omega_1 - \omega_2 - \omega) \right\}. \quad (6.103)$$

При выводе последнего уравнения необходимо обратить внимание на знаки: в уравнении (6.97) в правой части следует взять знак минус, если в знаменателе в левой части этого уравнения мы



Фиг. 6.7. Некоторые вклады более высокого порядка в собственную энергию фонона, происходящие от ангармонических членов третьего и четвертого порядков.

Все вклады—порядка  $\alpha^4$ , где  $\alpha$  — параметр порядка (см. § 8 гл. 5); вклады, представленные на фиг. 6.2, б и в, имеют порядок  $\alpha^2$ .

взяли  $+\omega$  (т. е.  $+i\epsilon$ ), и наоборот, если взяли  $-\omega$  (т. е.  $-i\epsilon$ ), то в правой части уравнения (6.97) следует взять знак плюс.

Итак,  $\Gamma$  представляет обратное время жизни фонона  $\mathbf{k}j$ . В зависимости от величины обратного времени жизни фонона, т. е. от величины  $\Gamma$ , по сравнению с величиной эрмитовой части можно говорить о законности применения псевдогармонической модели. Уравнение (6.103) показывает, что вклад от члена третьего порядка по взаимодействию в ширину фононной линии выражается

через плотность двухфононных состояний. Если величина  $\Gamma$  мала (хотя и конечна) по сравнению с  $\Delta$ , модель совокупности невзаимодействующих фононов с перенормированными частотами, каждый из которых имеет свое время жизни, дает хорошее для многих целей представление кристалла. Некоторые из эффектов, связанные с конечным временем жизни, обсуждались в гл. 5, и мы снова коснемся их в гл. 8.

Мы рассмотрели только два вклада наименьшего порядка в агармоническую собственную энергию. На диаграммах фиг. 6.7 показаны некоторые вклады более высокого порядка, которые возникают от входящих в гамильтониан членов третьего и четвертого порядков.

Конечно, имеются и другие механизмы рассеяния, которые ограничивают время жизни и изменяют наблюдаемые энергии мод. Фононы могут взаимодействовать с подвижными электронами, с магнитными возбуждениями, с примесями или с другими возбуждениями в кристалле, например экситонами. Обычно желательно работать при таких условиях, когда преобладает один механизм рассеяния, а всеми другими можно пренебречь. Здесь мы рассмотрели фонон-фононные взаимодействия.

## § 10. Сводка основных результатов

*Отклик* системы на внешнее воздействие зависит от свойств системы и от природы воздействия. Можно определить функцию отклика, *сингулярности* которой соответствуют резонансным, или нормальным, модам системы. *Взаимодействие* между нормальными модами приводит к *уширению* резонансов и, следовательно, *затуханию* мод.

Можно ввести *корреляционные функции*, связывающие одну часть системы, в которой возник «эффект», с другой частью системы, в которой действовала «причина», вызвавшая этот эффект, в более ранний момент времени. На языке функций состояния корреляционная функция определяет *вероятность* нахождения системы в состоянии  $\psi(\mathbf{r}, t)$ , если система находилась в состоянии  $\psi(\mathbf{r}', t')$ , где  $t > t'$ . Корреляционные функции можно выразить через *функции Грина* и найти формальные соотношения между теми функциями Грина, которые описывают *эволюцию системы во времени*, и теми, которые представляют *термодинамические* свойства системы. Эти формальные соотношения дают нам возможность обсудить эффекты взаимодействия на языке *термодинамических функций Грина*. *Функция спектрального распределения* аналогична функции отклика; она описывает физические свойства кристаллического твердого тела.

Чтобы воспользоваться свойствами периодичности *однофононной функции Грина*, мы при анализе провели аналогию между

температурой и мнимым временем. Почти всегда удобно работать в соответствующем пространстве Фурье. Фурье-образ однофоновой функции Грина обычно называют *фононным пропагатором*. Пропагатор свободного фонона отвечает гармоническому гамильтониану. Члены более высокого порядка в гамильтониане описывают взаимодействия между фононами; разложение в ряд по возмущениям (в общей форме) построено в *представлении взаимодействия*. Члены этого бесконечного ряда можно классифицировать и вычислить с помощью *диаграммной техники*. Диаграммы распадаются на две группы: *собственные* и *несобственные*. Несобственные диаграммы состоят из собственных, соединенных линией, представляющей одиночный фонон. Сумма вкладов от всех диаграмм представляет собой *уравнение Дайсона*.

Члены, описывающие взаимодействие в гамильтониане, вносят вклад в *собственную энергию* фононов, называемую так потому, что эрмитова часть вклада диаграмм изменяет энергию фононов. *Перенормированная* энергия соответствует наблюдаемой энергии. Мнимая часть вклада диаграмм предсказывает *конечное время жизни* фононов. Иногда используется псевдогармоническая модель; она включает ангармонические собственные энергии для перенормировки мод и получения конечного времени жизни фононов, при этом фононы считаются независимыми.

Наконец, необходимо принимать во внимание действие *температурного расширения* на изменение энергий фононов. Следует проводить различие между *квазигармоническим* приближением, в котором частоты изменяются только благодаря тепловому расширению, и *псевдогармоническим* приближением, в котором для перенормировки мод учтены *ангармонические собственные энергии* фононов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Maradudin A. A., Fein A. E., Phys. Rev., 128, 2589 (1962).
2. Алексеев А. И., Усп. физ. наук, 4, 23 (1961).
3. Cowley R. A., Adv. in Phys., 12, 421 (1963).
4. Kwok P. C. K., Solid State Physics, 20, 213 (1967).
5. Turner R. E., Parry W. E., Rep. Prog. Phys., 27, 23 (1964).
6. Kadanoff L. P., Baym G., Quantum Statistical Mechanics, Benjamin, New York, 1962. (Имеется перевод: Каданов Л. П., Бейм Дж., Квантовая статистическая механика, изд-во «Мир», 1964.)
7. Matsubara T., Progr. Theor. Phys., 14, 351 (1955).
8. Зубарев Д. Н., Усп. физ. наук, 3, 320 (1960).
9. Baym G., Mermin N. D., Journ. Math. Phys., 2, 232 (1961).
10. Leibfried G., Ludwig W., Solid State Physics, 12, 275 (1961).
11. Phillips E. G., Functions of a Complex Variable, Oliver and Boyd, London, 1956.
- 12\*. Берестецкий В. Б., Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П., Релятивистская квантовая теория, изд-во «Наука», М., 1968, ч. 1.
- 13\*. Мартин П., Швингер Ю., Теория систем многих частиц, ИЛ, 1958.



## РАССМОТРЕНИЕ В РАМКАХ ДИНАМИКИ РЕШЕТКИ

---

### § 1. Введение

Вопросы, обсуждаемые в этой главе, подобраны так, чтобы ввести читателя в круг явлений, интерпретация которых так или иначе связана с динамикой решетки. Было бы опрометчиво утверждать, что какой-либо перечень таких вопросов может быть полным. Мы даже не пытаемся достичь полноты. Надеемся, что подобраны типичные вопросы. Некоторые из явлений здесь опущены, потому что они логически относятся к последней главе.

Принятый подход неизбежно налагает строгие ограничения на количество приводимых подробностей в каждом параграфе. Можно было бы поступить иначе — выбрать один вопрос, интерпретация которого связана с динамикой решетки, и рассмотреть его более подробно, но это оказалось бы просто повторением того, что уже имеется в обзорах и оригинальных статьях. Читатель, интересующийся подробностями каких-то специальных вопросов, должен будет в конце концов прочитать оригинальные работы; здесь мы предлагаем только краткое рассмотрение вопроса, однако в каждом параграфе ссылаемся на работы, в которых можно найти более полное обсуждение.

### § 2. Энергии и времена жизни фононов

В § 8 и 9 гл. 6 мы вывели выражения для энергий физических фононов (последние названы так, чтобы отличить их от фононов в гармоническом приближении) и для их времен жизни. В случаях, когда можно найти частоты нормальных гармонических мод и привести к удобному виду уравнение (6.98), можно вычислить новые частоты и времена жизни. Марадудин и Файн (см. книгу [1] из гл. 6) применили выражения типа приведенных в § 8 и 9 гл. 6 к расчетам для случая одноатомной гранецентрированной кубической решетки с центральными взаимодействиями только между

ближайшими соседями. (Возвращаясь к гл. 2, мы видим, что эта модель использовалась для представления твердого инертного газа.) Для дальнейшего упрощения они провели свои вычисления в двух предельных случаях: а) при абсолютном нуле (все  $n_i = 0$ ) и б) при высоких температурах ( $n_i = k_B T / \hbar \omega_i$ ). Марадудин и Файн использовали экспериментальные параметры, характерные для свинца (несмотря на то что такая модель к нему не приложима), так как в то время это были наиболее надежные данные. Выражения (6.101) и (6.102) в предельных случаях высокой температуры и абсолютного нуля получаются легко и здесь не приводятся. Числовые результаты для свинца представляют интерес как пример выполнения расчета. Их не следует рассматривать как отвечающие реалистической модели свинца, и никакого непосредственного сравнения с результатами эксперимента сделать нельзя. Однако, решая проблему точных вычислений, Марадудин и Файн столкнулись с некоторыми важными обстоятельствами, которые послужили руководством в последующих расчетах. Не останавливаясь на более очевидной точке зрения на модель динамики решетки, они любезно сообщили о своем рассмотрении суммирования по  $k$  и о разделении вкладов от нормальных процессов и от процессов переброса; они обсудили не только неудачное, но и удачное представление главного значения функции; их результаты содержат оценки порядка величин ширины и сдвига фононной линии. Представления  $\delta$ -функции Дирака и главного значения по Коши, использованные Марадудином и Файном, а также Зубаревым [1], имели вид

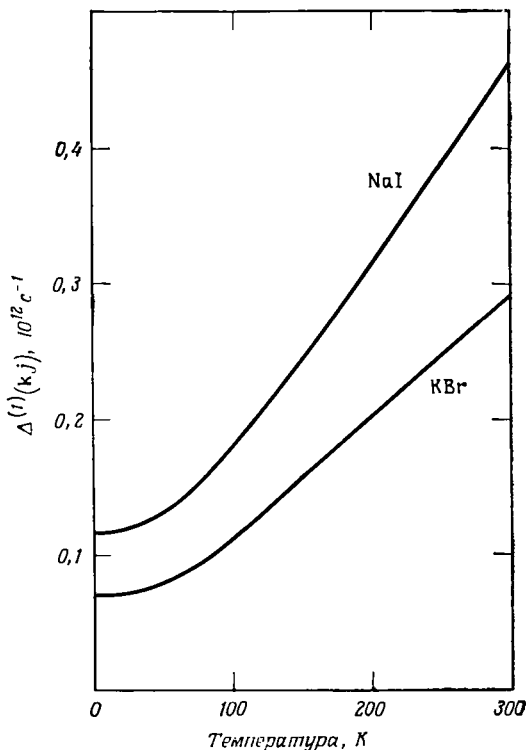
$$\delta(x) = \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \frac{1}{\pi} \frac{\varepsilon}{x^2 + \varepsilon^2}, \quad (7.1a)$$

$$\left(\frac{1}{x}\right)_P = \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \frac{x}{x^2 + \varepsilon^2}, \quad (7.1b)$$

где  $\varepsilon$  — положительная бесконечно малая величина. Для численных расчетов величина  $\varepsilon$  должна быть выбрана такой малой, чтобы пределы выражений (7.1) имели смысл и их можно было вычислить, в то же время она должна быть настолько велика, чтобы охватить несколько значений  $x$ . Этот выбор делается так, чтобы достичь компромисса между законностью предельного перехода и проблемами вычисления, возникающими при включении большого числа точек  $k$ -пространства. Обобщение критерия выбора значения  $\varepsilon$  опасно. Новым вычислениям должны всегда предшествовать предварительные испытания правильности частного выбора  $\varepsilon$ . В обсуждаемой работе для суммирования по 6912 точкам в зоне Бриллюэна использовалось значение  $\varepsilon = 10^{-3}$ . В специальных случаях, экстраполируя результаты для нескольких значений  $\varepsilon$ , можно получить значение  $\varepsilon$ , близкое к нулю.

Коули [2] использовал тот же метод, чтобы вычислить функции  $\Delta$  и  $\Gamma$  для NaI и KBr, представленные с помощью модели Келлермана (фиг. 7.1 и приложение VI).

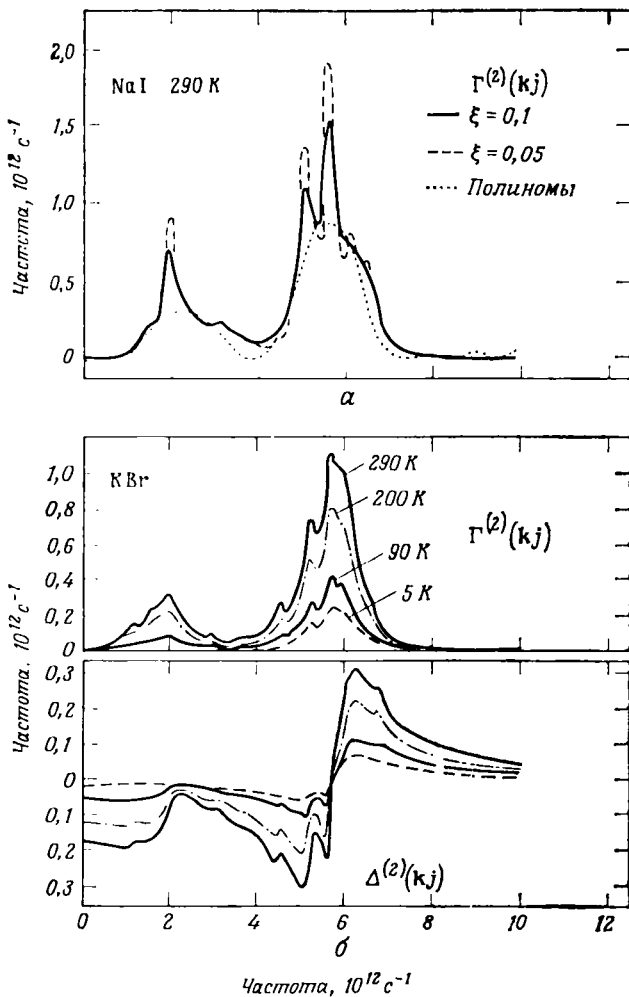
Ангармоничность третьего порядка дает вклад в действительную и мнимую части собственной энергии; полученные Коули



Фиг. 7.1. Зависимость ангармонической собственной энергии четвертого порядка для  $j = j'$  [ $S_p^{(4)}(kj) = \Delta^{(4)}(kj)$ ] от температуры.

Фигура взята из работы [2].

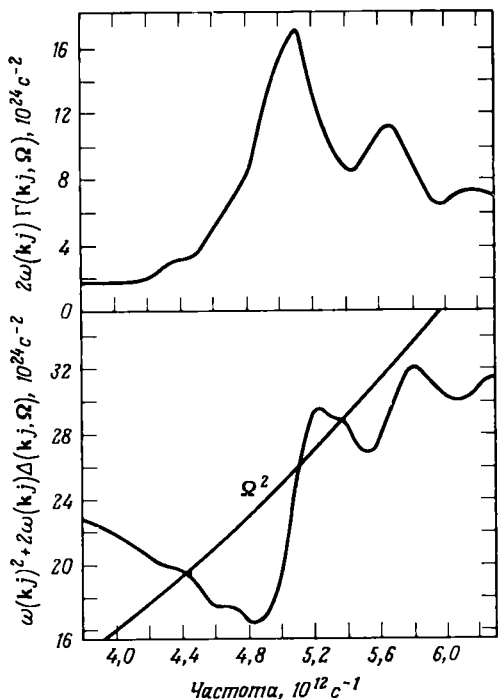
результаты показаны на фиг. 7.2. Точечная кривая на фиг. 7.2, *a* соответствует результатам, вычисленным другим методом, в котором не используется представление (7.1). Последний метод основан на разложении в ряд по полиномам Лежандра и обычно является быстрым, удобным методом для вычисления, если известен ряд полиномов. Однако он требует чрезмерно длительных вычислений, так как для достижения приемлемой точности в расчет приходится включать большое число точек  $\mathbf{k}$ -пространства. Дальнейшего развития это приближение еще не получило.



Фиг. 7.2. *a* — зависимость обратного времени жизни  $\Gamma^{(2)}(kj)$  поперечной оптической моды NaI от представления  $\delta$ -функции Дирака; *б* — зависимость обратного времени жизни  $\Gamma^{(2)}(kj)$  и сдвига частоты  $\Delta^{(2)}(kj)$  поперечной оптической моды KBr от  $\omega$  при  $\epsilon = 0,1$ .

Результаты, показанные на этих фигурах, содержат незначительную ошибку вычисления. Это сказывается на тонких деталях пиков, но в целом форма по существу правильная. Проверка части приведенных расчетов сделана в работе Коули (см. стр. 137 в статье [31] из гл. 4). Фигура взята из работы [2].

Из общего выражения видно, что сдвиги частот в первом порядке из-за собственной ангармонической энергии не зависят от частоты воздействия  $\omega$ , тогда как и сдвиг, и время жизни, определяемые кубическим членом, зависят от нее. В любом эксперименте по наблюдению формы линии и сдвига центра пика  $\omega$  —



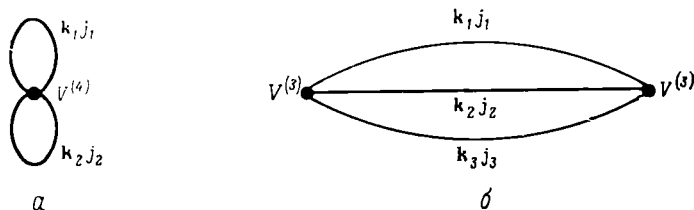
Фиг. 7.3. Время жизни фонона и перенормированная частота в NaI при 300 К [3, 4].

Пересечения  $\Omega^2$  и действительной части собственной энергии дают квазиангармонические частоты. Фигура взята из работы [3].

частота внешнего поля. Мы пока не обсуждаем физический смысл  $\omega$ ; он станет ясен из содержания следующих параграфов и гл. 8. Из фиг. 7.2 видно, что сдвиги и времена жизни  $\omega^{(2)}$  и  $\Gamma^{(2)}$  в двух галогенидах щелочных металлов сильно зависят от  $\omega$ . Отсюда мы получаем время жизни и перенормированную частоту фонона, которая зависит от частоты воздействия, как показано в работе Е. Коули и Р. Коули [3, 4] по рассеянию нейтронов; результаты этой работы воспроизведены на фиг. 7.3. Измерения ширины фононной линии в NaCl, KCl и RbCl выполнены также Раунио [5]. В обзоре Квока (работа [4] из гл. 6) имеются все подробные выражения, которые мы не можем привести здесь.

## § 3. Термодинамика

Предположим теперь, что вместо рассмотрения взаимодействия нормальных мод с некоторой пробной модой мы рассматриваем кристалл, находящийся в равновесном состоянии; свяжем далее результаты гл. 6 с термодинамическими свойствами решетки. Две диаграммы наимизшего порядка, представленные на фиг. 6.2, б и в, не имеют теперь внешних линий, так как каждый процесс должен оставлять кристалл в равновесном состоянии. Поэтому фононы  $\mathbf{k}j$  и  $\mathbf{k}j'$  должны быть идентичны и соответствующие им линии должны входить в вершину и выходить из нее, как показано на фиг. 7.4.



Фиг. 7.4. Члены наимизшего порядка, которые следует включить при рассмотрении термодинамических свойств ангармонического кристалла.

В соответствии с правилами вычисления вкладов, изложенными в § 7 гл. 6, а также замечая, что на фиг. 7.4, а одновременно присутствуют два фонона, мы получаем следующий вклад от члена четвертого порядка:

$$-3\beta \sum_{\substack{\mathbf{k}_1 j_1 \\ \mathbf{k}_2 j_2}} V^{(4)}(\mathbf{k}_1 j_1, -\mathbf{k}_1 j_1, \mathbf{k}_2 j_2, -\mathbf{k}_2 j_2) (2n_1 + 1) (2n_2 + 1). \quad (7.2)$$

По тем же соображениям, что и в § 4 гл. 4 [см., в частности, соотношения (4.52б) и (4.50)], имеем

$$F_4 = 3 \sum_{\substack{\mathbf{k}_1 j_1 \\ \mathbf{k}_2 j_2}} V^{(4)}(\mathbf{k}_1 j_1, -\mathbf{k}_1 j_1, \mathbf{k}_2 j_2, -\mathbf{k}_2 j_2) (2n_1 + 1) (2n_2 + 1); \quad (7.3)$$

выражение (7.3) совпадает с выражением (5.24б), если представить  $V^{(4)}$  в развернутом виде. Аналогично кубический член, вычисленный путем применения правил вычисления вкладов к диаграмме на фиг. 7.4, б, приводит к результату, совпадающему с выражением (5.24а). Заметим, что множитель спаривания для этих термодинамических диаграмм отличается от множителя для диаграмм из гл. 6. Здесь множитель спаривания такой же, как в § 4 гл. 5.

Псевдогармоническое приближение, обсуждавшееся в § 8 гл. 6, не дает хорошего описания термодинамических величин. Последние представляют собой величины эффектов, усредненных по всем фононам, а если ангармонические эффекты значительны, то пре-

небрегать взаимодействием между фононами нельзя и нельзя заменять гармонические частоты перенормированными частотами при данной температуре. Простой иллюстрацией этого может служить соображение, что сумма перенормированных энергий возбужденных фононов не равна полной энергии решетки. Псевдогармоническое приближение представляет собой процедуру включения эффектов, связанных с изменением собственной энергии, в случае, когда наблюдаются одиночные фононы.

Диаграммы более высокого порядка по сравнению с диаграммами, показанными на фиг. 7.4, дают вклад в термодинамические свойства, особенно при высоких температурах. Однако это уже детали, и включение диаграмм — вопрос применения сформулированных нами общих правил. Диаграммную технику можно использовать для расчета процессов любого порядка и для учета в любой диаграмме всех видов перекрестных взаимодействий между фононами (последние представляются линиями). Все трудности, упомянутые в § 8 гл. 5, можно преодолеть с помощью этого более элегантного метода.

Термодинамические величины, такие, как теплоемкость и энтропию, можно получить, используя стандартные соотношения, приведенные в гл. 4 [выражения (4.59) и (4.69)], если выведены выражения для свободной энергии нужного порядка. Обычно аналитическое дифференцирование приводит к выражениям, которые слишком сложны для прямого вычисления, и поэтому приходится обращаться к численным методам. Если посмотреть на выражение для свободной энергии, то станет очевидным, что процедура вычисления даже одного его из-за многократного суммирования по  $k$  слишком длинна. Тем не менее в литературе есть много сообщений о таких расчетах и (что не удивительно) о попытках избежать непосредственного вычисления с помощью приближений. Каждое из них ограничено рамками используемой модели и конкретными условиями, поэтому нет смысла перечислять их здесь.

#### § 4. Тепловое расширение

В § 6 гл. 4 мы в общих чертах качественно обсудили тепловое расширение твердого тела. Чтобы построить адекватное аналитическое описание, мы должны следовать методу Борна и Хуана [5]. Правильный подход означает, что тепловое расширение кристалла необходимо трактовать как любую другую внешнюю деформацию, а затем рассмотреть нормальные моды деформированной решетки. Далее нам следует разложить потенциальную энергию в ряд Тейлора по смещениям, вызванным деформациями и колебаниями.

Если  $u_\alpha(l, x)$  представляет  $\alpha$ -компоненту смещения  $x$ -го атома в  $l$ -й элементарной ячейке, вызванного однородной деформацией (т. е. деформацией, не нарушающей совершенную структуру кри-

сталла), мы можем написать

$$u_{\alpha} \left( \begin{matrix} l \\ \kappa \end{matrix} \right) = u_{\alpha}(\kappa) + \sum_{\beta} u_{\alpha\beta} r_{\beta} \left( \begin{matrix} l \\ \kappa \end{matrix} \right), \quad (7.4)$$

где  $r_{\beta} \left( \begin{matrix} l \\ \kappa \end{matrix} \right)$  — компоненты вектора положения атома  $\left( \begin{matrix} l \\ \kappa \end{matrix} \right)$ , а  $u_{\alpha}(\kappa)$  — малые деформации внутри каждой элементарной ячейки, которые могут отличаться от деформаций, соответствующих второму члену. Если нас интересуют только малые деформации [ $u_{\alpha}(\kappa) \ll a$  и  $u_{\alpha\beta} \ll 1$ ], то с помощью этих параметров можно правильно построить теорию упругости. Однако Борн и Хуан показали, что в том случае, когда важны члены порядка выше второго, необходимо использовать обобщенные параметры

$$\bar{u}_{\alpha}(\kappa) = u_{\alpha}(\kappa) + \sum_{\beta} u_{\beta\alpha} u_{\beta}(\kappa) \quad (7.5a)$$

и

$$\bar{u}_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left( u_{\alpha\beta} + u_{\beta\alpha} + \sum_{\gamma} u_{\alpha\gamma} u_{\gamma\beta} \right). \quad (7.5b)$$

Более того, они показали, что эти параметры дают правильное описание *конечных* деформаций. Однако использовать их непосредственно для формулировки наших проблем нельзя, так как гамилтониан не может быть представлен в виде функций параметров  $\bar{u}_{\alpha\beta}$ . Вначале мы должны разложить потенциальную энергию кристалла по  $u_{\alpha\beta}$  и по смещениям, возникающим из-за нормальных колебаний. Представляя последнее с помощью величин  $A(\mathbf{k}j)$ , входящих в выражение (6.49), потенциальную энергию кристалла запишем в виде ряда

$$\Phi = \sum_{\alpha\beta} \Phi_{\alpha\beta} u_{\alpha\beta} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \Phi_{\alpha\beta\gamma\delta} u_{\alpha\beta} u_{\gamma\delta} + \dots, \quad (7.6a)$$

где

$$\begin{aligned} \Phi_{\alpha\beta} &= \sum_{\mathbf{k}j} V_{\alpha\beta}^{(2)}(\mathbf{k}j) A(\mathbf{k}j) + \\ &+ \sum_{\substack{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2 \\ j_1j_2}} V_{\alpha\beta}^{(3)}(\mathbf{k}_1j_1, \mathbf{k}_2j_2) A(\mathbf{k}_1j_1) A(\mathbf{k}_2j_2) + \dots \end{aligned} \quad (7.6b)$$

и

$$\Phi_{\alpha\beta\gamma\delta} = V_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(2)} + \sum_{\mathbf{k}j} V_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(3)}(\mathbf{k}j) A(\mathbf{k}j) + \dots \quad (7.6b)$$

Заметим, что порядок коэффициента связи определяется суммой порядков параметров деформации  $u_{\alpha\beta}$  и координат нормальной моды  $A(\mathbf{k}j)$ . Вид коэффициентов  $V^{(n)}$  аналогичен виду коэффициентов  $q_1 q_2 \dots q_n$  в разложении (5.20). Однако теперь эти коэффициенты связывают не только статические деформации со



смещениями в нормальных модах, но и смещения, возникающие из-за различных колебаний. Точные выражения для  $V^{(n)}$  можно найти путем исключения зависящих от  $\mathbf{k}$  частей из выражения (5.20), где связаны статические деформации. Согласно Борну и Хуану, громоздкий индекс  $\mathbf{k}j$  удобно заменить символом —. Таким образом, коэффициенты в выражениях (7.6б) и (7.6в) имеют вид

$$V_{\alpha\beta}^{(2)}(\mathbf{k}j) = \left(\frac{N\hbar}{2\omega(0j)}\right)^{1/2} \Phi_{\alpha\beta} \left(-\begin{matrix} 0 \\ j \end{matrix}\right), \quad (7.7a)$$

$$V_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(3)}(\mathbf{k}j) = \left(\frac{N\hbar}{2\omega(0j)}\right)^{1/2} \Phi_{\alpha\beta\gamma\delta} \left(-\begin{matrix} 0 \\ - \\ j \end{matrix}\right). \quad (7.7б)$$

Они описывают относительные смещения атомов внутри элементарной ячейки; вектор  $\mathbf{k}$  стремится к нулю в параметрах связи, так как они линейны по  $A(\mathbf{k}j)$ , и нулевые  $\mathbf{k}$  дают ненулевой вклад лишь после суммирования:

$$V_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(2)} = \Phi_{\alpha\beta\gamma\delta}(-\begin{matrix} - \\ - \end{matrix}), \quad (7.7в)$$

$$V_{\alpha\beta}^{(3)}(\mathbf{k}_1j_1, \mathbf{k}_2j_2) = \left(\frac{\hbar^2}{4\omega(\mathbf{k}j)\omega(\mathbf{k}'j')}\right)^{1/2} \Phi_{\alpha\beta} \left(-\begin{matrix} \mathbf{k} & -\mathbf{k} \\ j & j' \end{matrix}\right). \quad (7.7г)$$

В выражении (7.7г) только член  $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = 0$  дает ненулевой вклад, так как этот член имеет второй порядок по  $A(\mathbf{k}j)$ .

Следуя работе Зубарева ([1], стр. 326—327), мы можем описать отклик кристалла на деформацию с помощью матрицы плотности [выражение (4.37), в котором  $\alpha = 0$ ]. Используем выражение (4.35), а именно

$$\langle O \rangle = \text{Sp} \{ O\rho \}, \quad (7.8a)$$

где матрица плотности  $\rho$  [выражение (4.37)] имеет вид

$$\rho = Z^{-1} e^{-\beta H}, \quad (7.8б)$$

$$Z = \text{Sp} \{ e^{-\beta H} \}. \quad (7.8в)$$

Выражения (4.35) и (4.37) мы повторили здесь для удобства. Теперь, если вводится возмущение, скажем  $H_i$ , система отвечает так, что

$$\langle O(t) \rangle = \text{Sp} \{ O\rho(t) \}, \quad (7.9)$$

где эволюция во времени  $\rho(t)$  описывается стандартным уравнением движения

$$i\dot{\rho}(t) = [H + H_i, \rho(t)]. \quad (7.10)$$

Предполагая, что возмущение мало, можно написать

$$\rho(t) = \rho + \Delta\rho(t); \quad (7.11)$$

и, следовательно,

$$\beta = \frac{m\omega}{2\hbar} \quad \text{и} \quad \alpha = \left(\frac{4}{\pi}\right)^{1/4} \left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{3/4}.$$

Поэтому

$$E_1 = \frac{3}{2} \hbar\omega, \quad (1.24a)$$

$$\psi_1(x) = \left(\frac{4}{\pi}\right)^{1/4} \left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{3/4} x e^{-(m\omega/2\hbar)x^2}. \quad (1.24b)$$

Вид волновых функций третьего и более высоких возбужденных состояний можно найти, продолжая этот процесс. Каждая последующая волновая функция должна быть нормирована и ортогональна каждому нижнему состоянию. Таким образом, число условий при вычислении более высоких состояний возрастает, но в принципе этот метод можно распространить на сколь угодно высокие состояния. Общее решение имеет вид

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega, \quad (1.25a)$$

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi}\right)^{1/4} (n! 2^n)^{-1/2} H_n \left[ x \left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{1/2} \right] e^{-(m\omega/2\hbar)x^2}, \quad (1.25b)$$

где  $H_n [x (m\omega/\hbar)^{1/2}]$  — полиномы Эрмита. Вид некоторых высших возбужденных состояний можно найти, например, в книге Мерцбахера [2].

Из выражения (1.25a) следует, что энергия гармонического осциллятора равномерно распределена по уровням и он может принимать энергию только в количестве, кратном  $\hbar\omega$ .

Важно напомнить, что здесь обсуждается одиночный осциллятор и что квантование, к которому мы пришли, есть квантование энергии, или первичное квантование. Энергия наимизшего уровня  $\frac{1}{2}\hbar\omega$  называется нулевой энергией осциллятора, она будет обсуждаться далее в гл. 4.

Мы рассматриваем квантовую механику линейного гармонического осциллятора для атома в *трехмерном* пространстве. Покажем, что трехмерный осциллятор можно представить как три *линейных* гармонических осциллятора (см., например, Деккер [3]). Энергия уровней трехмерного осциллятора определяется формулой

$$E_n = \left(n + \frac{3}{2}\right) \hbar\omega; \quad (1.26a)$$

чтобы сравнить ее с энергией трех линейных осцилляторов той же самой угловой частоты, напомним

$$\begin{aligned} E_{n_1} + E_{n_2} + E_{n_3} &= \left(n_1 + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega + \left(n_2 + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega + \left(n_3 + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega = \\ &= \left(n_1 + n_2 + n_3 + \frac{3}{2}\right) \hbar\omega. \end{aligned} \quad (1.26b)$$

это выражение можно подставить в (7.10). Пренебрегая произведениями малых членов  $[H'_i \Delta \rho(t)]$  и замечая, что

$$\frac{d\rho}{dt} = [H, \rho] = 0, \quad (7.12)$$

находим

$$i\Delta \dot{\rho}(t) = [H, \Delta \rho(t)] + [H'_i, \rho], \quad (7.13)$$

где  $\Delta \rho$  удовлетворяет начальному условию  $\Delta \rho(-\infty) = 0$ . Умножая обе стороны этого уравнения на  $e^{iHt/\hbar}$  слева и на  $e^{-iHt/\hbar}$  справа, напишем

$$i\Delta \dot{\rho}_H(t) = e^{iHt/\hbar} [H'_i, \rho] e^{-iHt/\hbar}, \quad (7.14)$$

где

$$\Delta \rho_H(t) = e^{iHt/\hbar} \Delta \rho(t) e^{-iHt/\hbar}. \quad (7.15)$$

Интегрируя (7.14), получаем

$$i\hbar \Delta \rho_H(t) = \int_{-\infty}^t e^{iH\tau/\hbar} [H'_i, \rho] e^{-iH\tau/\hbar} d\tau \quad (7.16)$$

и, следовательно, из выражения (7.15) имеем

$$\Delta \rho(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t e^{iH(\tau-t)/\hbar} [H'_i, \rho] e^{-iH(\tau-t)/\hbar} d\tau. \quad (7.17)$$

Подставляя этот результат и (7.11) в выражение (7.9) и замечая, что

$$\text{Sp}\{O(t) [H'_i(\tau), \rho]\} = \text{Sp}\{[O(t), H'_i(\tau)] \rho\} = \langle [O(t), H'_i(\tau)] \rangle, \quad (7.18)$$

получаем

$$\langle O(t) \rangle = \langle O \rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t \langle [O(t), H'_i(\tau)] \rangle d\tau. \quad (7.19)$$

Усреднение должно выполняться по невозмущенным состояниям, а операторы имеют гейзенберговское представление, т. е.

$$O(t) \equiv e^{iHt/\hbar} O e^{-iHt/\hbar}, \quad (7.20a)$$

$$H'_i(\tau) \equiv e^{iH\tau/\hbar} H'_i e^{-iH\tau/\hbar}. \quad (7.20b)$$

Теперь введем возмущение в явном виде. Если оно периодическое, мы можем выразить его в виде ряда Фурье, который стремится к нулю при стремлении  $t$  к  $-\infty$ :

$$H'_i = \sum_{\omega} e^{i\omega t} e^{-i\omega t} V_{\omega i} \quad (7.21)$$

здесь  $\varepsilon$  — бесконечно малое положительное число. Подставляя (7.21) в выражение (7.19) и распространяя верхний предел суммирования до бесконечности с помощью функции  $\eta(t - \tau)$ , определяемой соотношением (6.20), получаем

$$\langle O(t) \rangle = \langle O \rangle + \frac{1}{i\hbar} \sum_{\omega} \int_{-\infty}^{+\infty} \eta(t - \tau) \langle [O(t), V_{\omega}] \rangle e^{(\varepsilon - i\omega)\tau} d\tau, \quad (7.22)$$

что можно выразить через фурье-образ запаздывающей функции Грина [см. выражение (6.55)]

$$\langle O(t) \rangle = \langle O \rangle + \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\omega} e^{(\varepsilon - i\omega)t} G_R(OV_{\omega}, \omega - i\varepsilon), \quad (7.23)$$

или, используя соотношение (6.62), формулу (7.23) можно представить через термодинамическую функцию Грина:

$$\langle O(t) \rangle = \langle O \rangle + \beta \sum_{\omega} e^{(\varepsilon - i\omega)t} G(OV_{\omega}, \omega - i\varepsilon). \quad (7.24)$$

Этот результат позволяет найти отклик кристалла на деформацию. Напряжение  $\alpha\beta$  получается из выражения (7.6а):

$$\frac{\partial \Phi}{\partial u_{\alpha\beta}} = \Phi_{\alpha\beta} + \sum_{\gamma\delta} \Phi_{\alpha\beta\gamma\delta} u_{\gamma\delta} + \dots \quad (7.25)$$

Член первого порядка имеет вид

$$\langle \Phi_{\alpha\beta} \rangle, \quad (7.26a)$$

а член второго порядка есть

$$\sum_{\gamma\delta} [\langle \Phi_{\alpha\beta\gamma\delta} u_{\gamma\delta} \rangle + \beta \sum_{\omega} e^{(\varepsilon - i\omega)t} G(\Phi_{\alpha\beta} \Phi_{\gamma\delta} u_{\gamma\delta}, \omega - i\varepsilon)]. \quad (7.26b)$$

Оба слагаемых, входящих в выражение (7.26b), согласованы, а члены более высокого порядка в аргументе функции Грина, связанные с произведением

$$OV_{\omega} \rightarrow \frac{\partial \Phi}{\partial u_{\alpha\beta}} \cdot \Phi,$$

отброшены.

Выражения (7.26) можно вычислить, используя, как в § 7 гл. 6, диаграммный метод. Диаграмма, соответствующая ненулевому вкладу наимизшего порядка в член (7.26а), показана на фиг. 7.5; в соответствии с правилами вычисления вкладов имеем

$$\sum_{\mathbf{k}j} V_{\alpha\beta}^{(3)}(\mathbf{k}j, -\mathbf{k}j) [2n(\mathbf{k}j) + 1]. \quad (7.27)$$

В общем случае диаграмма с одной вершиной  $V^{(n)}$  и любого порядка взаимодействия, связывающего фононы, дает вклад

в член (7.26а). Вклады более высокого порядка, чем отвечающие диаграмме на фиг. 7.5, можно вычислить с помощью тех же правил. Тепловое расширение можно получить из выражения (7.26а), заметив (согласно § 6 гл. 4), что если на кристалл не действуют внешние силы, то полное напряжение равно нулю. Поэтому мы можем положить напряжение, возникающее из-за температурных деформаций ( $\bar{u}_{\gamma\delta}^T$ ), равным нулю, если

$$\langle \Phi_{\alpha\beta} \rangle = - \sum_{\gamma\delta} C_{\alpha\beta\gamma\delta} \bar{u}_{\gamma\delta}^T \quad (7.28)$$

на единицу объема кристалла. Следовательно, определяя обратный тензор упругих постоянных, получаем

$$\bar{u}_{\alpha\beta}^T = - \sum_{\gamma\delta} s_{\alpha\beta\gamma\delta} \langle \Phi_{\gamma\delta} \rangle, \quad (7.29)$$

где

$$\sum_{\mu\nu} C_{\alpha\beta\mu\nu} s_{\mu\nu\gamma\delta} = \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta}. \quad (7.30)$$

Коэффициенты теплового расширения (нужного порядка) можно найти, взяв производную от выражения (7.29) по температуре



Фиг. 7.5.

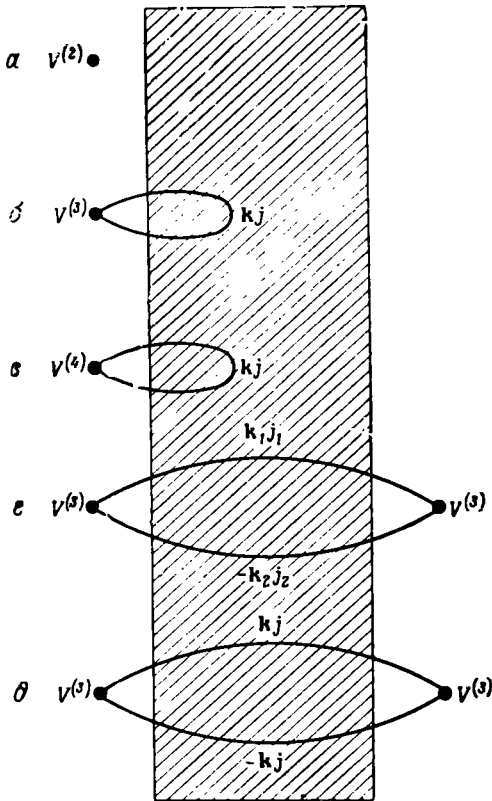
и учтя соответствующие диаграммы. Коули [7] использовал этот метод для вычисления коэффициентов теплового расширения в различных приближенных моделях галогенидов щелочных металлов. Значение этих результатов уменьшается из-за трудностей, возникающих при попытке удовлетворительно представить ангармонические силовые постоянные.

## § 5. Упругие постоянные

Формулу, описывающую упругие свойства решетки, можно вывести из выражения (7.26б) для члена второго порядка по напряжению. Появляющиеся при этом различные вклады можно представить с помощью обычных диаграмм. Довольно ясное представление членов более высокого порядка дает схема Коули. Мы заштрихуем область, в которой могут происходить ангармонические взаимодействия между нормальными модами (линии, входящие в эту область и выходящие из нее, должны удовлетворять обычным правилам). Действительная деформация, связывающая вершины, проявляется вне этой области, что делает очевидным классифика-

цию различных вкладов. Наиболее важные из них показаны на фиг. 7.6 и 7.7.

Вклады, соответствующие этим диаграммам, можно вычислить, используя правила вычисления вкладов, приведенные в § 7 гл. 6.



Фиг. 7.6. Диаграммы, представляющие вклады в напряжение второго порядка [выражение (7.266)] в кристалле, имеющем центр симметрии.

Запишем напряжения как сумму вкладов и введем удобную величину  $K_{\alpha\beta\gamma\delta}$ :

$$S_{\alpha\beta} = S_{\alpha\beta}^{(a)} + S_{\alpha\beta}^{(б)} + \dots = \sum_{\alpha\beta} K_{\alpha\beta\gamma\delta} \bar{u}_{\gamma\delta}, \quad (7.31)$$

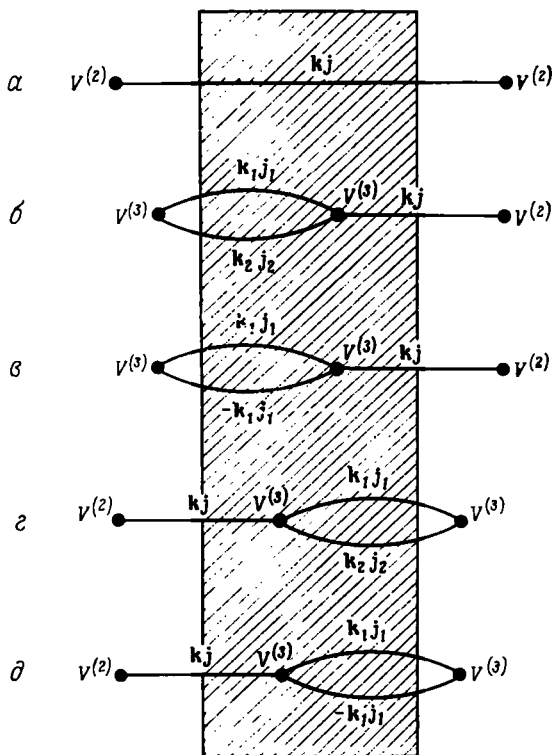
где  $K_{\alpha\beta\gamma\delta} \equiv K_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(a)} + K_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(б)}$ .

Для диаграмм а — д, представленных на фиг. 7.6, выпишем выражения  $K_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(a)}$ ,  $K_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(б)}$  и т. д. соответственно.

*Диаграмма а.* Отвечает гармоническому приближению. Для нее

$$K_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(a)} = V_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(2)}. \quad (7.32a)$$

*Диаграмма б.* Возникает при вычислении (7.26а) из-за наличия второго члена в выражении (7.6б) и соответствует включению теп-



Фиг. 7.7. Диаграммы, представляющие дополнительный вклад в напряжение в кристалле без центра симметрии.

Члены, соответствующие этим диаграммам, исчезают, если есть центр симметрии.

ловой деформации и использованию определений (7.5). Для нее

$$K_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(6)} = - \left\{ \delta_{\beta\delta} \sum_{k_j} V_{\alpha\gamma}^{(3)}(k_j, -k_j) [2n(k_j) + 1] \right\}. \quad (7.32б)$$

*Диаграмма в.* Имеет вершину четвертого порядка, две линии деформаций, две линии фононов, дает простейший ангармонический вклад. Для нее

$$K_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(8)} = \left\{ \sum_{k_j} V_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(4)}(k_j, -k_j) [2n(k_j) + 1] \right\}. \quad (7.32в)$$

*Диаграмма з.* Имеет второй порядок по возмущению, включает две вершины третьего порядка и два любых фонона; случай  $k_1 j_1 = k_2 j_2$  требуется рассмотреть специально. Для нее

$$K_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(z)} = - \left\{ 2\beta \sum_{\substack{k_1 k_2 \\ j_1 j_2}} \sum_p V_{\alpha\beta}^{(3)}(k_1 j_1, k_2 j_2) V_{\gamma\delta}^{(3)}(-k_1 j_1, -k_2 j_2) \times \right. \\ \left. \times G_{k_1 j_1}^0(\omega_p) G_{k_2 j_2}^0(\omega - i\omega_p) \right\}.$$

При вычислении упругих постоянных приложенная частота  $\omega \rightarrow 0$ ; следовательно, суммирование по  $p$  дает <sup>1)</sup>

$$K_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(z)} = \left\{ \sum_{\substack{k_1 k_2 \\ j_1 j_2}} \frac{8}{\hbar} V_{\alpha\beta}^{(3)}(k_1 j_1, k_2 j_2) V_{\gamma\delta}^{(3)}(-k_1 j_1, -k_2 j_2) \frac{(2n_1 + 1) \omega_2}{\omega_1^2 - \omega_2^2} \right\}. \quad (7.32г)$$

*Диаграмма д.* Специальный случай диаграммы з, когда  $k_1 j_1 = k_2 j_2$ , следует рассмотреть отдельно, так как имеются полюсы второго порядка. Здесь мы получаем

$$K_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(d)} = -2\beta \left\{ \sum_{kj} \sum_p V_{\alpha\beta}^{(3)}(kj, -kj) V_{\gamma\delta}^{(3)}(-kj, kj) G_{kj}^0(\omega_p) G_{kj}^0(\omega_p) \right\}.$$

Суммирование по  $p$  можно провести, используя ту же процедуру, как и для вычисления выражения (6.87), за исключением вычетов <sup>2)</sup>. Результат расчета следующий:

$$K_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(d)} = 2\beta \left\{ \sum_{kj} V_{\alpha\beta}^{(3)}(kj, -kj) V_{\gamma\delta}^{(3)}(-kj, kj) \times \right. \\ \left. \times \left[ \frac{2n_k + 1}{\beta \hbar \omega_k} + 2n_k (n_k + 1) \right] \right\}. \quad (7.32д)$$

<sup>1)</sup> Чтобы вычислить

$$\sum_p G_{k_1 j_1}^0(\omega_p) G_{k_2 j_2}^0(-\omega_p) = \frac{4\omega_1 \omega_2}{\beta^2 \hbar^2} \sum_p \frac{1}{\omega_1^2 + \omega_p^2} \frac{1}{\omega_2^2 + \omega_p^2},$$

поступим следующим образом. Эта функция имеет простые полюсы в точках  $i\omega_p = \pm \omega_1, \pm \omega_2$ . Используя (6.88) и (6.89), приводим необходимую нам сумму к виду

$$\frac{4\omega_1 \omega_2}{\beta \hbar} \left[ \frac{2n_1 + 1}{2\omega_1 (\omega_2^2 - \omega_1^2)} + \frac{2n_2 + 1}{2\omega_2 (\omega_1^2 - \omega_2^2)} \right].$$

Замечая, что выражение симметрично по  $k_1$  и  $k_2$ , просуммируем по ним, тогда найдем

$$\sum_p G_{k_1 j_1}^0(\omega_p) G_{k_2 j_2}^0(-\omega_p) = \frac{8}{\beta \hbar} \frac{\omega_2 (2n_1 + 1)}{\omega_2^2 - \omega_1^2};$$

это выражение использовалось при получении результата (7.32г).

<sup>2)</sup> Приведем подробности вывода. Чтобы вычислить выражение

$$\sum_{p=-\infty}^{\infty} G_k^0(\omega_p) G_k^0(\omega_p) = \frac{4\omega_k^3}{\beta^2 \hbar^2} \sum_p \frac{1}{(\omega_k^2 + \omega_p^2)^2},$$



Если рассматриваемый кристалл нецентросимметричен, то вклад будут давать и другие члены, имеющие тот же порядок, что и вклады, диаграммы которых показаны на фиг. 7.6. Диаграммы этих дополнительных вкладов даны на фиг. 7.7; их можно вычислить, как и раньше, но с несколько большими трудностями. Мы не будем подробно рассматривать эти эффекты.

Упругие постоянные (согласно определению в § 11 гл. 2) можно связать с выражениями (7.32) и соответствующими им диаграммами на фиг. 7.7 (в случае нецентросимметричной решетки), записав напряжения  $\alpha\beta$  в виде

$$S_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma\delta} C_{\alpha\beta\gamma\delta} \bar{u}_{\gamma\delta}. \quad (7.33)$$

Приравнивая суммы вкладов, показанных на фиг. 7.6, к макроскопическому результату (7.33), находим требуемое соотношение. При этом следует принять во внимание деформации в решетке, возникающие при тепловом расширении, и обеспечить правильные свойства симметрии у расширяющихся упругих постоянных (см. § 11 гл. 2). Борн и Жуан показали, что первое требование можно удовлетворить, записав деформации в матричном представлении:

$$U \equiv \{u_{\alpha\beta}\}, \quad (7.34a)$$

$$\bar{U} \equiv \{\bar{u}_{\alpha\beta}\}, \quad (7.34b)$$

$$\tilde{U} \equiv \{u_{\beta\alpha}\}. \quad (7.34в)$$

Используя эти матрицы, мы можем привести выражение (7.5б) к виду

$$\bar{U} = \frac{1}{2} (U + \tilde{U} + \tilde{U}U). \quad (7.34г)$$

представим его в виде контурного интеграла, используя формулу (6.8); интеграл имеет два полюса второго порядка  $i\omega_p = \pm \omega_k$ . Для полюса порядка  $m$  при  $z = a$  вычет  $f(z)$  равен

$$\lim_{z \rightarrow a} \frac{1}{m!} \frac{d^{m-1}}{dz^{m-1}} [(z-a)^m f(z)].$$

Используя это определение, находим оба вычета:

$$\frac{4\omega_k^2}{2\pi i \beta \hbar} \lim_{i\omega_p \rightarrow \pm \omega_k} \frac{d}{d(i\omega_p)} \left[ \frac{(\omega_k \mp i\omega_p)^2 (e^{i\beta \hbar \omega_p} - 1)^{-1}}{(\omega_k^2 + \omega_p^2)^2} \right].$$

Выполняя дифференцирование, подставляя пределы и суммируя вычеты в соответствии с известной теоремой, имеем

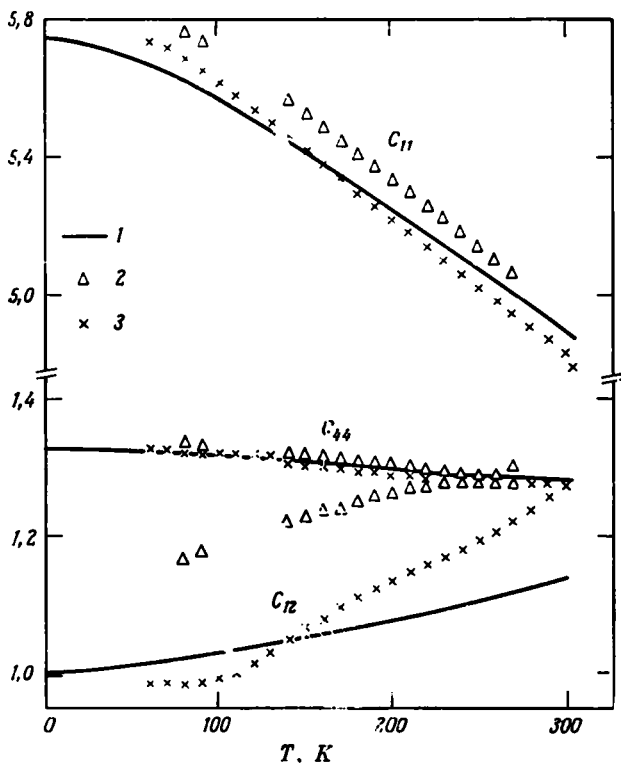
$$\sum_{p=-\infty}^{+\infty} G_k^0(\omega_p) G_k^0(\omega_p) = - \left[ \frac{2n_k + 1}{\beta \hbar \omega_k} + 2n_k (n_k + 1) \right];$$

это выражение использовалось при получении результата (7.32д).

Эффект теплового расширения характеризуется коэффициентом объемного расширения; последний можно записать как определитель:

$$|I + U|, \quad (7.35)$$

где  $I$  — единичная матрица. Этот определитель можно выразить



Фиг. 7.8. Зависимость адиабатических упругих постоянных NaCl от температуры.

Кривые 1 — по Миткевичу [8]; 2 — данные Роуза [9]; 3 — данные Овертона и Свима [10].  
Фигура взята из работы [8].

через  $\bar{U}$ , приведя (7.34г) к виду

$$2\bar{U} + I = (I + \bar{U})(I + U). \quad (7.36a)$$

Вычисляя определитель и замечая, что  $|I + \bar{U}| \equiv |I + U|$ , находим

$$|I + U| = |I + 2\bar{U}|^{1/2}. \quad (7.36b)$$

Следовательно, этот множитель необходим: он гарантирует, что экстенсивные свойства выражены через действительный единич-

ный объем, даже если они вычислены для части кристалла, которая занимает единичный объем при абсолютном нуле. Чтобы учесть влияние тепловых деформаций на свойства тензора, следует ввести множитель  $(\delta_{\alpha\alpha'} + u_{\alpha\alpha'}^T)$  для каждого индекса  $\alpha$  и просуммировать по индексу  $\alpha'$ . Выражение для  $C_{\alpha\beta\gamma\delta}$  имеет четыре члена, просуммировав которые, получаем

$$C_{\alpha\beta\gamma\delta} = |1 + 2\bar{U}^T|^{-2} \sum_{\alpha'\beta'\gamma'\delta'} \{(\delta_{\alpha\alpha'} + u_{\alpha\alpha'}^T)(\delta_{\beta\beta'} + u_{\beta\beta'}^T) [\mathcal{S}K_{\alpha'\beta'\gamma'\delta'}] \times \\ \times (\delta_{\gamma\gamma'} + u_{\gamma\gamma'}^T)(\delta_{\delta\delta'} + u_{\delta\delta'}^T)\}, \quad (7.37)$$

где  $\mathcal{S}$  — симметризирующий оператор. Бесконечно малые деформации  $u_{\alpha\alpha'}^T$  и т. д. можно выразить через  $\bar{u}_{\alpha\alpha'}^T$  с помощью (7.56); сделав это, а также учтя нормирующий на объем множитель, получим общий множитель  $|1 + \bar{U}^T|$ . Таким образом, выписывая симметрию полностью, находим

$$C_{\alpha\beta\gamma\delta} = \frac{1 + \bar{U}^T}{4} (K_{\alpha\beta\gamma\delta} + K_{\alpha\beta\delta\gamma} + K_{\beta\alpha\gamma\delta} + K_{\beta\alpha\delta\gamma}). \quad (7.38)$$

В заключение стоит посмотреть на некоторые оценки этих выражений. Миткевич [8] вычислил выражение (7.32) для модели NaCl. Его результаты для температурной зависимости упругих постоянных очень обнадряющие, хотя использованный потенциал, вероятно, слишком упрощен. Кривые, полученные в работе [8], представлены на фиг. 7.8.

Более ранние результаты даны в статьях [3, 4], а дальнейшее обсуждение этих направлений проведено в работе [7], причем там упругие постоянные для волн в области нулевого звука (частота больше обратного времени жизни фононов) и в области первого звука различаются.

## § 6. Ослабление ультразвука

В § 10 гл. 5 мы рассмотрели качественно некоторые особенности поглощения звуковой волны в кристалле. Эти особенности легко выражаются с помощью нашего формализма функций Грина; преимущества такого подхода заключаются в конечном сходстве данной проблемы с другими проблемами динамики решетки и в общности, которая позволяет распространить теорию на эффекты более высоких порядков.

Вопрос заключается в исследовании отклика кристалла на внешнюю вынужденную периодическую силу. Этот отклик описывается запаздывающей функцией Грина, которая является линейной функцией отклика, если мы полагаем, что зависимость между силой и смещением ядер линейная. Мы можем записать амплитуду

упругой волны, распространяющейся в направлении  $z$ , в виде

$$U_0(z) = U_0(0) \sum_{k_z} e^{ik_z z} G_R(k_z j j, \omega_s), \quad (7.39)$$

где  $\omega_s$  — частота упругой волны. Используя соотношение (6.62), можно переписать выражение (7.39) через термодинамическую функцию Грина

$$U_0(z) = U_0(0) \frac{\beta \hbar}{2\pi} \sum_{k_z} e^{ik_z z} G_{k_z j j}(\omega_p), \quad (7.40)$$

где  $i\omega_p \rightarrow \omega_s + i\varepsilon$ . Суммирование по  $k_z$  можно выполнить, представив сумму в виде интеграла и выполнив интегрирование по контуру. Функция Грина в выражении (7.40) определяется формулой (6.80), которая имеет полюсы в точках

$$-\omega_p^2 = \omega_{k_z j}^2 - 2\omega_{k_z j} S_p(k_z j j) = \omega_s^2, \quad (7.41a)$$

или

$$\omega_s = \omega_{k_z j} \left( 1 - \frac{2S_p(k_z j j)}{\omega_{k_z j}} \right)^{1/2}, \quad (7.41b)$$

$$\omega_s \equiv \omega'_{k_z j} - i\omega''_{k_z j}. \quad (7.41b)$$

При условии, что собственные энергии малы, мы можем разложить двучлен (7.41b); в итоге получим

$$\omega'_{k_z j} \equiv \omega_{k_z j} + \Delta_p(k_z j j), \quad (7.42a)$$

$$\omega''_{k_z j} = \Gamma_p(k_z j j), \quad (7.42b)$$

где  $\Delta_p$  и  $\Gamma_p$  связаны с  $S_p$  согласно определению (6.82). Таким образом, мы видим, что возбуждение с волновым вектором  $k_z$  имеет энергию, равную перенормированной энергии фонона, и затухание, соответствующее времени жизни фонона. Затухание обычно выражается через коэффициент ослабления, который равен мнимой части  $k_z$  в полюсе. Разлагая  $\omega_s$  в ряд Тейлора по малой мнимой части, находим

$$\omega_s = \omega'_{k_z j} - \left( \frac{\partial \omega'}{\partial k_z} \right)_{k_z=0} [k_z(\omega_s) - k'_z(\omega_s)] + \dots, \quad (7.43)$$

где  $k'_z$  — действительная часть  $k_z$ . Сравнив (7.43) с (7.41b) и (7.42b), получим

$$k''_z(\omega_s) = \left( \frac{\partial \omega'_{k_z j}}{\partial k_z} \right)_{k_z=0}^{-1} \Gamma_p(k_z j j'), \quad (7.44)$$

где  $k''_z(\omega_s)$  — мнимая часть  $k_z$  в полюсе. Выражение (7.44) непосредственно соответствует коэффициенту ослабления  $\alpha(\omega_s)$ , так как мнимая часть волнового вектора и есть действительный коэффициент затухания. Поэтому (замечая, что  $\partial \omega_{k_z j} / \partial k_z$  есть группо-

вая скорость, тождественно равная  $v_{k_z j}$ ) имеем

$$\alpha_j(\omega_s) = \frac{\Gamma_p(k_z j j)}{v_{k_z j}}, \quad (7.45)$$

где  $\alpha_j(\omega_s)$  — коэффициент ослабления ультразвуковой волны с частотой  $\omega_s$  (равной перенормированной частоте фонона) и с волновым вектором  $k_z$ , принадлежащим  $j$ -ветви.

В гл. 5 мы уже обсудили разницу в ослаблении продольных и поперечных звуковых волн. Здесь мы не будем вдаваться в дальнейшие подробности, так как метод совершенно ясен и его можно найти в статье [4] из гл. 6. Однако, прежде чем мы оставим этот вопрос, стоит заметить, что диаграммы  $g$  и  $d$  на фиг. 7.6 вносят вклад в затухание движения упругого возмущения, проходящего через кристалл, и, следовательно, в ослабление ультразвуковой волны. Выражения  $K_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(g)}$  и  $K_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(d)}$  имеют мнимые части; мнимая часть  $K_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(g)}$  легко получается в результате сравнения с выражениями (6.96) и (6.103):

$$\text{Im}(K_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(g)}) = \frac{2\pi}{h} \sum_{\substack{k_1 j_1 \\ k_2 j_2}} V_{\alpha\beta}^{(g)}(k_1 j_1, k_2 j_2) V_{\gamma\delta}^{(g)}(-k_1 j_1, -k_2 j_2) \xi(k_1 k_2 \omega_s), \quad (7.46a)$$

где

$$\xi(k_1 k_2 \omega_s) \equiv (\bar{n}_1 + \bar{n}_2 + 1) [\delta(\omega_1 + \omega_2 - \omega_s) - \delta(\omega_1 + \omega_2 + \omega_s)] + (\bar{n}_2 - \bar{n}_1) [\delta(\omega_1 - \omega_2 - \omega_s) - \delta(\omega_1 - \omega_2 + \omega_s)]. \quad (7.46b)$$

Для длинных волн частота  $\omega_s$  мала по сравнению с  $\omega_1$  и  $\omega_2$ , и, следовательно, члены в сумме по  $k_1 j_1$ ,  $k_2 j_2$ , влияющие на ослабление  $\omega_s$ , — те, для которых  $\omega_1 \approx \omega_2$ . Поэтому в (7.46b) значение имеет только выражение во вторых квадратных скобках. Соответствующий вклад от диаграммы  $d$  подобен выражению (7.46) с заменой  $k_1 \rightarrow k$  и  $k_2 \rightarrow -k$ . Для настоящих целей мы не делаем различия между диаграммами  $g$  и  $d$ , диаграмма  $d$  включается в диаграмму  $g$  при конечном значении  $\omega = \omega_s$ . К несчастью, теория возмущений для таких длинных волн не вызывает доверия, и приведенные выше выражения нельзя рассматривать как хорошее представление ослабления. Особенно внимательно следует выбирать относительную величину обратного времени жизни фононов и частоту упругой волны. Если  $\Gamma > \omega_s$ , то ослабление в основном определяется эффектами взаимодействий фононов, поддерживающими локальное термодинамическое равновесие; если  $\omega_s > \Gamma$  (область свободных столкновений), эффекты взаимодействий фононов пренебрежимо малы. Области, где выполняются эти условия, иногда называют областями первого звука и нулево-

го звука соответственно. Точная процедура развита Кадановым и Беймом (см. книгу [6] из гл. 6) и использована другими авторами, чьи работы обсуждаются в § 7 настоящей главы.

## § 7. Теплопроводность

В § 9 гл. 5 мы обсудили основные характерные черты решеточной проводимости. Чтобы провести сравнение с другими свойствами и подготовить основу для более подробного обсуждения теплопроводности, желательно иметь более подходящее приближение. Крумхансл и его сотрудники [11, 12] обсудили эти вопросы, рассмотрев бoльцмановское уравнение для фононов

$$Dn(\mathbf{k}rt) = Cn(\mathbf{k}rt), \quad (7.47)$$

где  $D = \partial/\partial t + \mathbf{v} \cdot \nabla$ , а  $C$  — оператор, который включает все возможные механизмы рассеяния. Тензор теплопроводности связан с обратной величиной  $C$  соотношением вида

$$\sigma_{\alpha\alpha'} = A \sum_{\mathbf{k}j} C(\mathbf{k}j) V_{\alpha}(\mathbf{k}j) V_{\alpha'}(\mathbf{k}j) C^{-1}, \quad (7.48)$$

которое сводится к (5.46в) в предельном случае более быстрого протекания нормальных процессов по сравнению с процессами переброса. Было затрачено много усилий на попытки создать удовлетворительную процедуру отыскания  $C^{-1}$ , так как прямое решение из-за трудностей получить нельзя, если необходима достаточная точность. Мы не будем вдаваться в эти подробности, так как здесь нет ничего нового с точки зрения физики, однако взглянуть на приближение Крумхансла полезно. Метод состоит в отделении процессов нормальных столкновений от столкновений с перебросом и рассеяния на центрах с зависящей от времени плотностью и т. д. В конце § 9 гл. 5 мы упоминали о косвенном влиянии нормальных процессов. Важность этого эффекта становится очевидной в приближении Крумхансла. Гюйе и Крумхансл [13, 14] нашли выражение для установившейся теплопроводности изотропного кристалла без дисперсии

$$\sigma = \frac{1}{3} C v_s^2 \left( \langle \tau_R \rangle \frac{S}{1+S} + \langle \tau_R^{-1} \rangle^{-1} \frac{1}{1+S} \right), \quad (7.49)$$

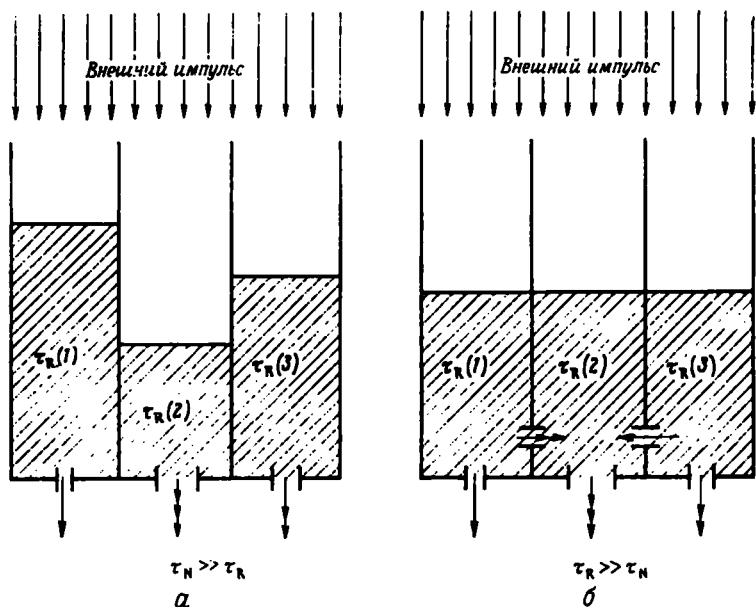
где  $v_s$  — скорость звука (здесь постоянная),  $\tau_R$  — время релаксации для процессов, в которых *не сохраняется* импульс (т. е. процессов переброса) и  $S \equiv \tau_N / \langle \tau_R \rangle$ , где  $\tau_N$  — время релаксации для процессов, в которых импульс *сохраняется*.

Из выражения (7.49) можно вывести предельные случаи:

а)  $\tau_N \gg \tau_R$ ; следовательно,  $S(1+S) \rightarrow 1$ ,  $1/(1+S) \rightarrow 0$  и второй член в (7.49) несущественен;

б)  $\tau_R \gg \tau_N$ , следовательно,  $S/(1+S) \rightarrow 0$ ,  $1/(1+S) \rightarrow 1$  и первый член в (7.49) несуществен (эта ситуация известна как «предел Займана»).

Таким образом, когда нормальные процессы идут значительно быстрее процессов переброса (предельный случай «б»), проводимость характеризуется одной величиной  $\langle \tau_N^{-1} \rangle^{-1}$ ; если же быстрее



Фиг. 7.9. Гидродинамическая аналогия двух предельных случаев уравнения (7.49).

Дырки в дне — процессы, разрушающие импульсы; дырки между «состояниями» — связь, сохраняющая импульсы.

идут процессы переброса по сравнению с нормальными процессами, проводимость определяется непосредственно величиной  $\langle \tau_R \rangle$ . Это различие можно пояснить с помощью аналогии, предложенной Гюйе и Крумханслом.

На фиг. 7.9, а представлена трехфононная система, в которой взаимодействия с сохранением импульса несущественны. Импульс распадается в каждой моде независимо, и полный эффект представляет собой среднее по отдельным величинам  $\tau_R(k)$ . На фигуре 7.9, б показан случай, когда нормальные процессы протекают значительно быстрее и моды, «истощенные» в связи с процессами распада импульса, пополняются за счет тех мод, которые распадаются (в процессах без сохранения импульса) с меньшей скоростью перехода. Это сказывается в равномерной потере импульса

всеми состояниями безотносительно к тому, какие из них теряют импульс более эффективно.

Если имеет место второй предельный случай (фиг. 7.9, б) и в то же время число столкновений велико, мы имеем явление «второго звука». Это распространение флуктуаций в плотности гармонических фононов Ландау впервые назвал вторым звуком около 1946 г. Здесь имеется аналогия с распространением первого звука — флуктуации плотности частиц в газе. Теория второго звука развита, как указано в этом параграфе, Прохофским и Крумханслом [15], Гюйе и Крумханслом [16] и Коули [7]. Из подобного рассмотрения Коули сумел получить выражения для теплопроводности. Следуя Прохофскому и Крумханслу, он представил модифицированные средние числа заполнения фононов в виде

$$n_t(\mathbf{k}j) = (e^{\beta_T \hbar \omega_t} - 1)^{-1}, \quad (7.50a)$$

где

$$\beta_T^{-1} = k_B (T + \Delta T) \quad (7.50б)$$

и

$$\omega_t \equiv \omega(\mathbf{k}j) - \lambda \cdot \mathbf{k} - \phi \omega^2(\mathbf{k}j) \hbar + \frac{2}{\hbar} \sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta}(\mathbf{k}j, -\mathbf{k}j) \eta_{\alpha\beta}; \quad (7.50в)$$

здесь  $\Delta T$  — локальное изменение температуры, величина  $\lambda$  определяется результирующим потоком фононов,  $\phi$  учитывает любое отклонение от теплового равновесия, а последний член в выражении (7.50в) возникает из-за влияния деформации на  $\omega(\mathbf{k}j)$ . Разлагая выражение (7.50a) и рассматривая основные члены, находим

$$n_t(\mathbf{k}j) = n(\mathbf{k}j) + n(\mathbf{k}j) [n(\mathbf{k}j) + 1] \beta \hbar \left[ \omega(\mathbf{k}j) \left( 1 + \frac{\Delta T}{T} \right) - \omega_t \right]. \quad (7.51)$$

Используя условия, согласно которым энергия, импульс и число фононов сохраняются (локально), можно вывести три уравнения, описывающие термодинамическое состояние и определяющие  $\lambda$ ,  $\phi$  и  $\Delta T$ . Исходя из этого,

$$\sigma = \beta \frac{\hbar^2}{V} \frac{\left| \sum_{\mathbf{k}j} n(n+1) \omega k_\alpha (\partial \omega / \partial k_\alpha) \right|^2}{\sum_{\mathbf{k}j} n(n+1) k_\alpha^2 \Gamma_u}, \quad (7.52)$$

где мы для простоты положили  $n \equiv n(\mathbf{k}j)$ ,  $\omega \equiv \omega(\mathbf{k}j)$  и  $\Gamma_u \equiv \Gamma_u(\mathbf{k}j)$ , причем  $\omega = \omega(\mathbf{k}j)$  есть обратное время жизни, связанное с процессами переброса [см., например, (6.103)].

Числовая оценка Коули выражения (7.52) (не предполагалось, что вычисления окажутся надежными) привела к правильной величине теплопроводности (она равна  $2,1 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ , а экспериментально полученная величина составляет  $3,3 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ); это приближение удобно тем, что нужно выполнить только одно сум-



мирование в  $\mathbf{k}$ -пространстве. Я обязан профессору Коули за его замечания по поводу предложенного мной приближения, которое, как было обнаружено, оказалось неверным, а также за то, что он обратил мое внимание на две особенно полезные статьи. Дальнейшее рассмотрение эффектов без столкновений и эффектов, в которых преобладают столкновения, а также подробный вывод свойств переноса с участием фононов можно найти в работах Клейна и Венера [17] и Никлассона [18]. Другие полезные сведения о фононном уравнении Больцмана можно получить в статьях Квока и Мартина [19] и работах [4, 6] из гл. 6.

### § 8. Диэлектрические свойства

Что происходит с решеткой кристалла, помещенного в электрическое поле? Как влияет, в частности, электромагнитное поле на фононы? Следует рассмотреть два момента: действие электрического поля на фононные спектры и влияние фононов на электромагнитное поле, распространяющееся через кристалл. Согласно основам электромагнитной теории (уравнения Максвелла), мы можем описать поле с помощью уравнений

$$\nabla [\epsilon_0 E_L(\mathbf{r}) + P_L(\mathbf{r})] = 0 \quad (7.53a)$$

и

$$\ddot{E}_{Tr}(\mathbf{r}) + \frac{1}{\epsilon_0} \ddot{P}_{Tr}(\mathbf{r}) = c^2 \nabla^2 E_{Tr}(\mathbf{r}), \quad (7.53b)$$

где  $\epsilon_0$  — проницаемость вакуума,  $\mathbf{E}$  — вектор электрического поля,  $\mathbf{P}$  — вектор поляризации, а индексы  $L$  и  $Tr$  относятся к продольным и поперечным компонентам соответственно.

Поляризация влечет за собой смещение ядер, и ее можно представить в простой форме (на единицу объема в  $\mathbf{r}^{l0}$ )

$$\mathbf{P}^{l0} = \frac{1}{v} \sum_{\kappa} z_{\kappa} \mathbf{u}^{l\kappa}, \quad (7.54)$$

где  $\mathbf{r}^{l0}$  — вектор решетки,  $v$  — объем элементарной ячейки и  $z_{\kappa}$  — заряд  $\kappa$ -го иона.

Электрическое поле изменяет уравнение движения (1.9), и оно принимает вид

$$m_{\kappa} \ddot{u}_{\alpha}^{l\kappa} = - \sum_{l'\kappa'} \phi_{\alpha\alpha'}^{l'\kappa' l\kappa} u_{\alpha'}^{l'\kappa'} + z_{\kappa} E_{\alpha}^{l\kappa}, \quad (7.55)$$

т. е. второй член есть  $\alpha$ -я компонента силы, действующая на  $\kappa$ -й ион, обусловленная  $\alpha$ -компонентой электрического поля в месте расположения иона  $\mathbf{r}^{l\kappa}$ . Если мы теперь в уравнении (7.55) используем преобразование (1.14) и рассмотрим случай, когда длина волны электромагнитного поля много больше периода решетки,

мы получим

$$\ddot{q}(\mathbf{k}j) = -\omega_0^2(\mathbf{k}j) q(\mathbf{k}j) + F(\mathbf{k}j), \quad (7.56a)$$

где

$$F(\mathbf{k}j) \equiv N^{-1/2} \sum_{\substack{\alpha \\ i\mathbf{x}}} \frac{z_{\mathbf{x}} e_{\alpha}(\mathbf{x}, \mathbf{k}j)}{m_{\mathbf{x}}^{1/2}} E_{\alpha}^{i0} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}^{i0}}, \quad (7.56b)$$

так как поле на протяжении элементарной ячейки меняется очень мало и мы полагаем  $E_{\alpha}^{i\mathbf{x}} \approx E_{\alpha}^{i0}$ . Очевидно, величина  $F(\mathbf{k}j)$  равна нулю для любой акустической моды в центросимметричном кристалле. Поэтому, ограничивая рассмотрение именно таким кристаллом, нам следует иметь дело только с оптическими модами, связанными с электромагнитным излучением.

Поляризацию (7.54) для мод, принадлежащих  $j$ -й ветви, можно выразить через нормальные координаты [используя уравнение (1.14)]:

$$P_{\alpha}^{i0} = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{x}} \frac{z_{\mathbf{x}} e_{\alpha}(\mathbf{x}, \mathbf{k}j)}{v m_{\mathbf{x}}^{1/2}} q(\mathbf{k}j) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}^{i0}}. \quad (7.57)$$

Подставляя (7.57) в (7.53a) и сравнивая с (7.56b), для мод, которые строго продольны или поперечны [т. е. вектор  $e_{\alpha}(\mathbf{x}, \mathbf{k}j)$  параллелен или перпендикулярен  $\mathbf{k}$ ], находим следующее выражение:

$$F(\mathbf{k}j) = -\Delta\omega^2(\mathbf{k}j) q(\mathbf{k}j), \quad (7.58a)$$

где

$$\Delta\omega^2(\mathbf{k}j) \equiv \sum_{\mathbf{x}} \frac{z_{\mathbf{x}}^2 |e_{\alpha}(\mathbf{x}, \mathbf{k}j)|^2}{v e_0 m_{\mathbf{x}}}. \quad (7.58b)$$

Таким образом, для продольных мод (7.56a) можно записать в виде

$$\ddot{q}(\mathbf{k}L) = -[\omega_0^2(\mathbf{k}L) + \Delta\omega^2(\mathbf{k}L)] q(\mathbf{k}L). \quad (7.59)$$

Изменение частоты продольного оптического фонона определяется выражением (7.58b). Разумно упростить его, положив

$$|e_{\alpha}(\mathbf{x}, \mathbf{k}j)| = |e_{\alpha}(\mathbf{x}, \mathbf{k}L)| = |e_{\alpha}(\mathbf{x}, \mathbf{k} \text{ Tr})|. \quad (7.60)$$

В отсутствие поляризационного эффекта имеем

$$\omega_0(\mathbf{k}L) = \omega_0(\mathbf{k} \text{ Tr}) \equiv \omega_0(\mathbf{k}) \quad (7.61)$$

[ $\omega_0(\mathbf{k})$  — частота остаточных лучей], но теперь частота увеличивается, так как

$$\omega_0^2(\mathbf{k}L) \rightarrow \omega^2(\mathbf{k}L) = \omega_0^2(\mathbf{k}L) + \Delta\omega^2(\mathbf{k}L). \quad (7.62)$$

Однако, если мы пренебрежем взаимодействием поперечной моды с полем, т. е. пренебрежем эффектами запаздывания, частота

$\omega_0(\mathbf{k} \text{ Tr})$  останется неизменной [=  $\omega_0(\mathbf{k})$ ] и, следовательно,

$$\frac{\omega^2(\mathbf{k}L)}{\omega^2(\mathbf{k} \text{ Tr})} = 1 + \frac{\Delta\omega^2(\mathbf{k}L)}{\omega_0^2(\mathbf{k})}. \quad (7.63)$$

Хорошо известное соотношение Лиддейна — Закса — Теллера (§ 10 гл. 2) представляет собой особый случай результата (7.63) при  $\mathbf{k} \rightarrow 0$ .

При рассмотрении продольной моды мы предположили, что кулоновское взаимодействие между ионами действует мгновенно, иначе говоря, мы учли только потенциальную часть  $\mathbf{E}$  (т. е.  $\nabla \cdot \mathbf{D} = 0$ )<sup>1)</sup>. Принимая во внимание конечную скорость распространения электростатического взаимодействия (скорость света), влияние этого члена в уравнении движения «запаздывает». Предположим теперь, что мы включаем вихревую часть [берем выражение (7.53б)] и рассматриваем предельный случай, когда все ионы остаются в своих положениях равновесия (все  $u_\alpha^{ix} = 0$ ). Поляризация пропорциональна полю, т. е. определяется выражением

$$\mathbf{P} = [\varepsilon(\infty) - 1] \varepsilon_0 \mathbf{E}, \quad (7.64)$$

так как атомы не могут следовать за электромагнитными колебаниями и решетка ведет себя как обычный диэлектрик с относительной проницаемостью  $\varepsilon(\infty)$ . По существу, это означает, что мы считаем массы ядер бесконечными и что связанные уравнения имеют решение, соответствующее поперечной электромагнитной волне, распространяющейся со скоростью  $c/\varepsilon(\infty)^{1/2}$ . Потенциальная часть дает другой предел, где решения не включают электромагнитное излучение. Решения, находящиеся между этими предельными случаями, содержат компоненты каждого вида волнового движения. Имеются области, в которых смешанное возбуждение есть в основном мода решетки, и области, в которых оно носит преимущественно электромагнитный характер. В области перекрытия электромагнитные и решеточные колебания сравнимы по энергии, и результирующее колебание не является ни просто магнитным, ни просто решеточным.

Если запаздывание оказывает пренебрежимо малое воздействие на поперечные оптические моды, то все изложенное выше верно при значениях  $\mathbf{k}$ , больших  $1000 \text{ см}^{-1}$  ( $10^5 \text{ м}^{-1}$ ). Ниже этого предела важно взаимодействие между  $\mathbf{E}_{\text{Tr}}$  и  $\omega_0(\mathbf{k} \text{ Tr})$ . Его можно учесть, если записать уравнение (7.53б) через  $F(\mathbf{k}j)$  и  $q(\mathbf{k}j)$ , используя (7.56б) и (7.57), что даст

$$\ddot{F}(\mathbf{k} \text{ Tr}) + c^2 k^2 F(\mathbf{k} \text{ Tr}) = -\Delta\omega^2(\mathbf{k} \text{ Tr}) \dot{q}(\mathbf{k} \text{ Tr}), \quad (7.65)$$

<sup>1)</sup> Любое векторное поле можно разделить на две части: одна из них имеет равную нулю дивергенцию, а вторая определяется градиентом некоторого скалярного поля и представляет продольные волны, которые описывают мгновенное кулоновское взаимодействие между зарядами. Подробнее см. работу [33]. — *Прим. перев.*

где величина  $\Delta\omega^2(\mathbf{k} \text{ Tr})$  численно равна  $\Delta\omega^2(\mathbf{k}L)$  в приближении (7.60). Подставляя решения

$$q(\mathbf{k} \text{ Tr}) = q^0(\mathbf{k} \text{ Tr}) e^{i\Omega t} \tag{7.66a}$$

и

$$F(\mathbf{k} \text{ Tr}) = F^0(\mathbf{k} \text{ Tr}) e^{i\Omega t} \tag{7.66b}$$

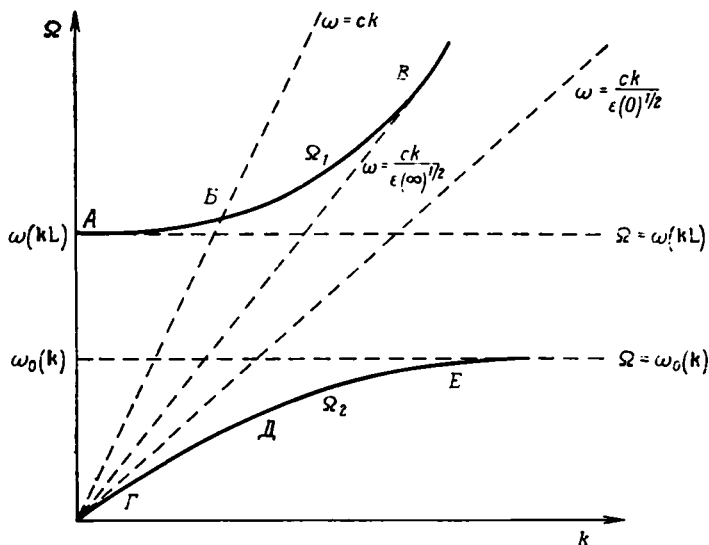
в уравнения (7.65) и (7.56a), мы получаем два связанных уравнения

$$-\Omega^2 F(\mathbf{k} \text{ Tr}) + c^2 k^2 F(\mathbf{k} \text{ Tr}) = \Delta\omega^2(\mathbf{k} \text{ Tr}) \Omega^2 q(\mathbf{k} \text{ Tr}) \tag{7.67a}$$

и

$$-\Omega^2 q(\mathbf{k} \text{ Tr}) = -\omega_0^2(\mathbf{k} \text{ Tr}) q(\mathbf{k} \text{ Tr}) + F(\mathbf{k} \text{ Tr}). \tag{7.67b}$$

Из уравнений (7.67a) и (7.67b) можно исключить  $q(\mathbf{k} \text{ Tr})$  и  $F(\mathbf{k} \text{ Tr})$ ,



Фиг. 7.10. Зависимость частоты поляритонов, определяемой уравнением (7.68), от  $k$ .

Шкала абсцисс значительно растянута, чтобы ясно показать сложное возбуждение.

что приведет к уравнению, квадратичному относительно  $\Omega^2$ :

$$(\Omega^2 - c^2 k^2) [\Omega^2 - \omega_0^2(\mathbf{k} \text{ Tr})] = \Omega^2 \Delta\omega^2(\mathbf{k} \text{ Tr}). \tag{7.68}$$

Два решения уравнения (7.68) представляют связанные фонон-фононные моды, которые обычно называются «поляритонами». Эти решения показаны на фиг. 7.10 в зависимости от волнового вектора  $\mathbf{k}$ <sup>1)</sup>.

Характерные свойства дисперсии поляритонов, показанные на фиг. 7.10, следующие:

<sup>1)</sup> Кривые на фиг. 7.10 построены для случая  $k \ll a^{-1}$ . См. книгу [6].—  
Прим. перев.

*Верхняя ветвь  $\Omega_1$* 

*Область А.* Ветвь  $\Omega_1$  приближается к  $\omega(\mathbf{k}L)$  [частота  $\omega(\mathbf{k}L)$  определяется выражением (7.62)] при  $\mathbf{k} \rightarrow 0$ . О фононоподобном поведении говорит соотношение  $\omega(0L) \varepsilon(\infty) \approx \omega(0\text{Tr}) \varepsilon(\infty)$ ; важную роль в этой области играет запаздывание. Поперечная мода исчезает, когда связь вводит сильную электромагнитную компоненту.

*Область Б.* Здесь запаздывание оказывает сильное влияние, и  $\omega_0(\mathbf{k})$  имеет энергию, сравнимую с  $ck$ . Резонанс имеет место между модой решетки и излучением.

*Область В.* Ветвь  $\Omega$  приближается к  $ck/[\varepsilon(\infty)]^{1/2}$ , что говорит о фононоподобном поведении. Решетка ведет себя как набор частиц бесконечной массы.

*Нижняя ветвь  $\Omega_2$* 

*Область Г.* Ветвь  $\Omega$  приближается к  $ck/[\varepsilon(0)]^{1/2}$ , что говорит о фононоподобном поведении со статической относительной проницаемостью.

*Область Д.* Соответствует области Б — сказывается сильное влияние запаздывания.

*Область Е.* Ветвь  $\Omega$  приближается к  $\omega_0(\mathbf{k})$ , т. е. ведет себя как невзаимодействующий фонон. Запаздывание пренебрежимо мало, так как  $v_{\text{фонон}} \ll c/\varepsilon(\infty)^{1/2}$ ; следовательно, скорость света, по существу, бесконечна, и электростатическое взаимодействие распространяется мгновенно.

Таким образом, при малых значениях  $\mathbf{k}$  нижняя ветвь соответствует фотоноподобному поведению, в то время как верхняя — фононоподобному. После области сильного взаимодействия<sup>1)</sup> ветви меняют свои свойства на противоположные. Такое перекрытие в области сильной связи есть хорошо известное свойство взаимодействия между различными кристаллическими возбуждениями. Мы видели также, что запаздывание не влияет на продольные моды. В основном это происходит потому, что заряды «видят» только продольные колебания, а электромагнитная волна взаимодействует только с поперечными колебаниями — отсюда разница между  $\omega(\mathbf{k}L)$  и  $\omega(\mathbf{k}\text{Tr})$ .

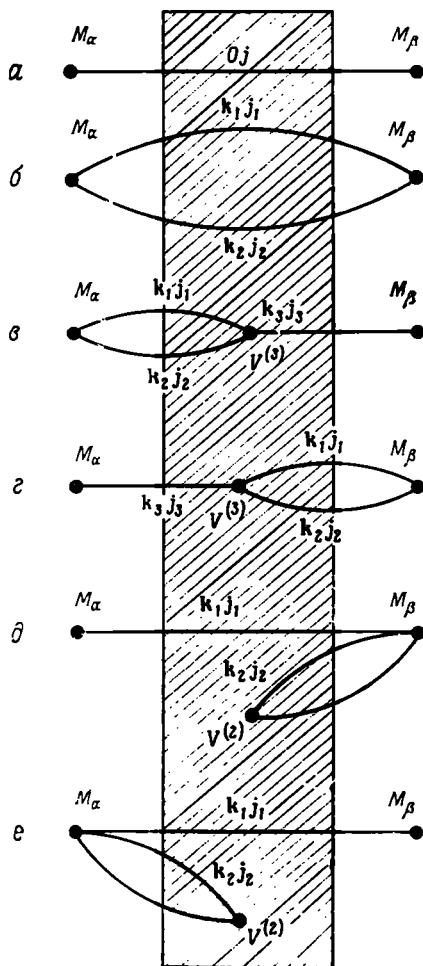
Поляритоны можно рассмотреть аналогично другим кристаллическим возбуждениям и описать их свойства с помощью «поляритонных функций Грина». Ангармоническая связь между фононами ведет к взаимодействию между поляритонами. Диэлектрическая восприимчивость (изотропная)  $\chi(\omega\mathbf{k})$ , выведенная в этом

<sup>1)</sup> Из рассмотрения фиг. 7.10 ясно, что когда связанные колебания (излучение и фононы) имеют сильно отличающиеся частоты, связь между ними слабая и они сохраняют свои индивидуальные черты. В областях Б и Д они имеют близкие частоты, следовательно, колебания связаны сильно и, строго говоря, уже нет отдельно фотонов и фононов как различных квазичастиц. См. книгу [6]. — *Прим. перев.*

приближении, имеет вид

$$\chi(\omega\mathbf{k}) = \frac{\Delta\omega^2(\mathbf{k})}{\omega_{0j}^2(\mathbf{k}) - \Omega^2}, \quad (7.69)$$

где  $\varepsilon(\omega\mathbf{k}) = 1 + \chi(\omega\mathbf{k})$  и  $\Delta\omega^2$  дается выражением (7.586).



Фиг. 7.11. Вклады в восприимчивость от свойств решетки кристалла с центром симметрии.

Формальное рассмотрение диэлектрика аналогично рассмотрению, проведенному в § 4 настоящей главы. Если внешнее электрическое поле  $\mathbf{E}$  включается в момент  $t = -\infty$ , оно будет взаимодействовать с электрическим дипольным моментом кристалла  $\mathbf{M}$ ,

что приведет к возмущению вида

$$H' = -M \cdot E e^{-i\Omega t + \varepsilon t}, \quad (7.70)$$

где  $\varepsilon \rightarrow +0$ . Эволюция состояния кристалла во времени под действием этого возмущения описывается выражением

$$\langle M(t) \rangle = \text{Sp}(\rho(t) M), \quad (7.71)$$

далее можно воспользоваться процедурой согласно уравнению (7.9). Результат имеет вид

$$\chi_{\alpha\beta}(\Omega) = \beta G(M_\beta M_\alpha, \Omega + i\varepsilon), \quad (7.72)$$

где  $G(M_\beta M_\alpha, \Omega + i\varepsilon)$  — фурье-образ термодинамической функции Грина  $G(M_\beta M_\alpha, t)$ . Если дипольный момент  $M$  разложен в ряд по  $A(k_j)$ , т. е.

$$M = \sum_j M(0j) A(0j) + \sum_{\substack{k_{1j_1} \\ k_{2j_2}}} M(k_{1j_1}, k_{2j_2}) A(k_{1j_1}) A(k_{2j_2}), \quad (7.73)$$

то можно воспользоваться диаграммной техникой, рассмотренной в § 4 настоящей главы, и вычислить восприимчивость до желаемого порядка. Простейшие вклады в восприимчивость показаны на фиг. 7.11.

Более подробно эти вычисления приведены в работах Коули [2] и Бильда [20]. Более поздние сведения о теории диэлектриков можно получить из рассмотрения определенных типов кристаллов, например сегнетоэлектриков. В следующих параграфах мы приводим ссылки на соответствующие работы.

## § 9. Пьезоэлектрические свойства

Пьезоэлектрический кристалл — это кристалл, в котором упругие свойства связаны с эффектами, вызванными электрическими полями. Деформация в решетке создает поляризацию и, следовательно, поле; внешнее электрическое поле создает деформацию. Поэтому в общем случае мы должны писать (пользуясь сокращенными обозначениями Фогта, введенными в § 11 гл. 2 для индексов  $i$  и  $j$ )

$$t_i = \sum_j C_{ij} e_j - \sum_\alpha d_{\alpha i} E_\alpha, \quad (7.74a)$$

$$P_\alpha = \sum_j d_{\alpha j} e_j + \sum_\beta \chi_{\alpha\beta} e_\beta E_\beta, \quad (7.74b)$$

где  $C_{ij} (\equiv C_{\alpha\beta\gamma\delta})$  — упругие постоянные,  $d_{\alpha i} (\equiv d_{\alpha, \beta\gamma})$  — пьезоэлектрические коэффициенты,  $\chi_{\alpha\beta}$  — тензор диэлектрической восприимчивости и  $P_\alpha$  и  $E_\beta$  — компоненты поляризации и электрического поля. В системах МКС и СИ коэффициенты  $d_{\alpha i}$  имеют размерность кулон  $\cdot$  м<sup>-2</sup> (как и поляризация). Следует обратить внимание

на различие между коэффициентами  $d_{\alpha j} = (\partial P_{\alpha} / \partial e_j)_E$  и коэффициентами, соответствующими  $(\partial P_{\alpha} / \partial t_j)_E$ , имеющими размерность кулон · ньютон<sup>-1</sup>. Соотношения между различными параметрами, используемыми для представления пьезоэлектрических свойств, обсуждаются в работе Барфута [21].

Так как упругие и электрические свойства связаны, то не имеет смысла применять простую теорию упругости к пьезоэлектрическим кристаллам и любая теория упругих свойств с необходимостью должна включать и  $C_{ij}$  и  $d_{\alpha i}$ ; аналогично теория диэлектрических свойств включает  $\chi_{\alpha\beta}$  и  $d_{\alpha i}$ . В уравнениях движения иона в таком кристалле должны учитываться соотношения (7.74), что обсуждается в пределе длинных волн на стр. 262—265 в книге [6].

Деформацию, созданную электрическим полем, чаще всего выражают через коэффициенты электрострикции. Используя выражение (7.30), чтобы представить (7.74а) в другом виде, мы получаем в обозначениях Фогта

$$e_j = \sum_i S_{ji} t_i + \sum_{\alpha} \left\{ \sum_i S_{ji} d_{\alpha i} \right\} E_{\alpha}, \quad (7.75)$$

где в фигурных скобках стоят модули электрострикции.

Используя процедуру, изложенную в § 4 настоящей главы, можно легко найти, что

$$d_{\alpha i} = d_{\alpha, \beta\gamma} = \beta G (M_{\alpha} \Phi_{\beta\gamma}, \omega = 0). \quad (7.76)$$

Диаграммы для этого случая аналогичны диаграммам, изображенным на фиг. 7.11, где  $M_{\beta}$  следует заменить на  $\Phi_{\beta\gamma}$ ; диаграммы  $\epsilon$  и  $\zeta$  не дают вклада, и особый случай, представленный на диаграмме  $\delta$  ( $k_{1j_1} = k_{2j_2}$ ), следует рассматривать отдельно.

Для ознакомления с историей развития наших знаний в области пьезоэлектричества можно рекомендовать книгу [22]. Книги Барфута [21] и Джона и Ширане [23] содержат подробности более ранних исследований; в предметном указателе к Physics Abstracts приведены ссылки на работы, охватывающие большое число пьезоэлектрических материалов, и на работы, содержащие более ранние теоретические описания.

## § 10. Сегнетоэлектричество

Пьезоэлектрические кристаллы не имеют центра симметрии<sup>1)</sup>, и когда кристалл подвергается деформации, возникает поляризация. Некоторые из этих кристаллов (они относятся к 10 кристаллическим классам) — пироэлектрики — имеют спонтанную поля-

<sup>1)</sup> К пьезоэлектрикам относятся кристаллы, принадлежащие следующим 19 классам: 1, 2, 3, 4,  $m$ ,  $\bar{m}2$ ,  $3m$ ,  $4mm$ ,  $6mm$ ,  $222$ ,  $\bar{4}$ ,  $422$ ,  $\bar{4}2m$ ,  $\bar{6}$ ,  $622$ ,  $\bar{6}m2$ ,  $32$ ,  $23$ ,  $\bar{m}3$ . Из них первые 10 классов пироэлектрики. См. [28]. — Прим. перев.



ризации. Такая терминология возникла потому, что поляризация наблюдается только при изменении температуры (в состоянии равновесия поверхностные эффекты уравновешивают объемные эффекты). Направление поляризации некоторых пьезоэлектриков при приложении электрического поля может меняться на обратное — эти кристаллы называются сегнетоэлектриками. Пьезоэлектрические свойства можно предсказывать, исходя только из рассмотрения симметрии кристалла. Однако явление сегнетоэлектричества становится очевидным только тогда, когда исследуется поведение диэлектрической проницаемости.

Относительная проницаемость сегнетоэлектрика есть функция напряженности приложенного поля  $E$ , поскольку соотношение между поляризацией  $P$  и  $E$  нелинейно. Относительная проницаемость сегнетоэлектрика при температуре выше критической температуры  $T_C$  удовлетворяет закону Кюри — Вейсса:

$$\varepsilon = \frac{c_{el}}{T - T_C} + \varepsilon(0). \quad (7.77)$$

[Так как  $\varepsilon \gg \varepsilon(0)$  вблизи  $T_C$ , то величиной  $\varepsilon(0)$  часто пренебрегают.] Таким образом сегнетоэлектричество связано с аномалией в диэлектрических свойствах материала.

В сегнетоэлектриках некоторые моды являются сильно ангармоническими и стабильны только при высоких температурах. Обычно лишь небольшое число мод обладает сильной температурной зависимостью, и поэтому рассмотрение поведения таких мод дает правдоподобное предсказание свойств кристалла и фазовых переходов.

Поведение диэлектрика согласуется с предположением, что частота поперечной оптической моды с малым вектором  $k$  меняется с температурой при  $T > T_C$  согласно формуле

$$\omega_T^2(k, T) = K(T - T_C). \quad (7.78)$$

При стремлении температуры к  $T_C$  частота  $\omega_T(k)$  приближается к нулю, и эта нестабильность выражается в фазовом переходе к упорядоченному (сегнетоэлектрическому) состоянию. При температурах несколько выше  $T_C$  собственная энергия фонона сравнима с энергией гармонического фонона или больше ее. При высоких температурах формула (7.78) аналогична соотношению (6.81), так как собственная ангармоническая энергия пропорциональна  $T$ , и мы можем сопоставить  $\omega^2(k, T)$  с  $-KT_C$ . Отсюда видно, что нестабильная мода имеет большое значение и связана с переходами. Поэтому расчеты собственной энергии фонона в рамках динамики решетки входят как составная часть в теорию сегнетоэлектричества.

Предположение, что только одна мода нестабильна, позволяет удовлетворительно описать свойства некоторых сегнетоэлектриков (например, кубических перовскитов). В других сегнетоэлек-

триках, чтобы объяснить наблюдаемые свойства, нужно включить в описание две или больше нестабильные моды. Очевидно, это более сложно, так как взаимодействие между двумя (или более) нестабильными модами играет важную роль в определении температуры перехода.

Ассоциация сегнетоэлектрических свойств с сильно зависящими от температуры модами впервые была предложена Кокреном [24, 25]. Идея была принята и развита главным образом Коули [26] и Кокреном [27]. Общее описание поведения сегнетоэлектриков можно найти в книгах Жданова [28] и Деккера [29]. Недавний обзор Желудева [30] содержит обсуждение вопроса связи между симметрией кристалла и его сегнетоэлектрическим поведением. Обзор Смоленского и Крайника [31], хотя и не полностью охватывает предмет, полезен и содержит хороший список оригинальных работ. Книги Барфута [21], а также Джона и Ширане [23], возможно, окажут наибольшую помощь при первом знакомстве.

## § 11. Сводка основных результатов

Мы попытались ввести читателя в область некоторых явлений, в которых проявляются динамические свойства кристаллической решетки. Понятия *голой* частицы (гармонического фонона) и частицы *одетой* (физического фонона), взаимодействующих с другими частицами (фононами), имеющими *собственные энергии*, следуют из предшествующей главы. Мы видели, что для описания некоторых свойств кристалла используются одни и те же уравнения движения и разложения по возмущению и что диаграммная техника упрощает классификацию и вычисление различных вкладов. Формально разложение можно распространить до любого порядка.

Свойства кристалла в равновесном состоянии (*термодинамика*) можно описать с помощью стандартных соотношений, в которые входит *свободная энергия*. Вычисление соответствующих величин очень длинно и часто утомительно, если включены ангармонические эффекты; однако результаты дают возможность проверить теорию. Эти вычисления должны быть сделаны, причем, если возможно, сделаны таким образом, чтобы не затемнить основную физическую интерпретацию. Для правильного описания поведения решетки необходимо включить в рассмотрение *тепловое расширение*; косвенным путем это влияет и на другие свойства. *Отклик* кристалла на воздействие внешних и внутренних сил можно описать зависящей от времени *матрицей плотности*. Это ведет к выражениям для *коэффициента теплового расширения*, *упругим постоянным* и по аналогии к таким свойствам, как *восприимчивость* и *пьезоэлектричество*.

Ослабление ультразвуковых волн можно выразить через время жизни очень длинных волн, при этом представления, развитые

в гл. 6, позволяют продвинуться в построении теории. Найденные в этой главе выражения очень похожи на выражения, полученные в § 8 гл. 6. Рассмотрение *теплопроводности* и связанного с ней явления *второго звука* проводится с помощью уравнения *Больцмана для фононов*. Основные проблемы в этой области — это снова проблемы вычислений, а не концептуальные. Решеточное тепловое сопротивление кажется хорошо понятным, и его важность по отношению к другим механизмам рассеяния, собственно говоря, оценена правильно.

В теории *диэлектриков* в уравнения движения ионов вводится *электрическое поле* и, следовательно, частоты ионов меняются. *Поперечные и продольные оптические моды* под действием электрического поля ведут себя различно. Поперечные моды взаимодействуют с полем *фотонов* (запаздывающий потенциал), в то время как продольные моды взаимодействуют только с *потенциальной* частью поля. Это приводит к расщеплению двух мод на величину, пропорциональную *относительной статической проницаемости*. Взаимодействие между поперечными оптическими фононами и фотонами ведет к новому кристаллическому возбуждению — *поляригону*.

Нецентросимметричные кристаллы обладают *пьезоэлектрическими, пьезоэлектрическими и сегнетоэлектрическими свойствами*. Все они требуют рассмотрения динамики решетки кристаллов.

*Сегнетоэлектрический переход* указывает на один момент, упущенный в этой главе, а именно на связь между фононами в кристалле и фазовыми переходами, имеющими место в твердом состоянии.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Зубарев Д. Н., Усп. физ. наук, 3, 320 (1960).
2. Cowley R. A., Adv. in Phys., 12, 421 (1963).
3. Cowley E. R., Cowley R. A., Proc. Roy. Soc., A287, 259 (1965).
4. Cowley E. R., Cowley R. A., Proc. Roy. Soc., A292, 209 (1966).
5. Raunto G., Phys. Stat. Solidi, 35, 299 (1969).
6. Born M., Huang K., Dynamical Theory of Crystal Lattice, Clarendon Press, Oxford, 1954, Ch. III and VI, p. 278. (Имеется перевод: Борн М., Кунь Х., Динамическая теория кристаллических решеток, ИЛ, 1958.)
7. Cowley R. A., Proc. Phys. Soc., 90, 1127 (1967).
8. Муткевич В. В., ФТТ, 3, 2202 (1962).
9. Rose F. C., Phys. Rev., 49, 50 (1936).
10. Overton W. C., Swin R. T., Phys. Rev., 84, 758 (1951).
11. Krumhansl J. A., Proc. Phys. Soc. (London), 85, 921 (1965).
12. Horie C., Krumhansl J. A., Phys. Rev., 136, A1397 (1964).
13. Guyer R. A., Krumhansl J. A., Phys. Rev., 148, 766, 779 (1966).
14. Guyer R. A., Phys. Rev., 148, 789 (1966).
15. Prohovsky E. W., Krumhansl J. A., Phys. Rev., 133, A1403 (1964).
16. Guyer R. A., Krumhansl J. A., Phys. Rev., 133, A1411 (1964).
17. Klein R., Wehner R. K., Phys. kondens. Materie, 10, 1 (1969).

18. *Niklasson G.*, Ann. Phys., 59, 263 (1970).
19. *Kwok P. C.*, *Martin P. C.*, Phys. Rev., 142, 495 (1966).
20. *Bilz H.*, Infra-red lattice vibration spectra of perfect crystals, в книге: «Phonons» (Scottish University Summer School, 1965), ed. Stevenson, Oliver and Boyd, London, 1966, p. 208.
21. *Burfoot J. C.*, Ferroelectrics. An Introduction to the Physical Principles, Van Nostrand, London, 1967, Ch. 4. (Имеется перевод: *Барфут Дж.*, Введение в физику сегнетоэлектричества, изд-во «Мир», 1970.)
22. *Cady W. G.*, Piezoelectricity, Vols. 1, 2, Dover, New York, 1964.
23. *Jona F.*, *Shtrane G.*, Ferroelectric Crystals, Pergamon, New York, 1962.
24. *Cochran W.*, Adv. Phys., 9, 387 (1960).
25. *Cochran W.*, Adv. Phys., 10, 401 (1961).
26. *Cowley R. A.*, Phil. Mag., 11, 673 (1965).
27. *Cochran W.*, Journ. Phys. Soc. Japan, Suppl. 2nd Int. Meeting of Ferroelectrics (1969).
28. *Жданов Г. С.*, Физика твердого тела, Изд-во МГУ, 1961.
29. *Dekker A. J.*, Solid State Physics, Macmillan, London, 1960, ch. 8.
30. *Желудев И. С.*, Solid State Physics, 26, 429 (1971).
31. *Смоленский Г. А.*, *Крайник Н. Н.*, Усп. физ. наук, 97, 657 (1969).
- 32\*. *Най Дж.*, Физические свойства кристаллов, ИЛ, 1960.
- 33\*. *Гайтлер В.*, Квантовая теория излучения, ИЛ, М., 1956.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФОНОНОВ С ДРУГИМИ «ОНАМИ»

---

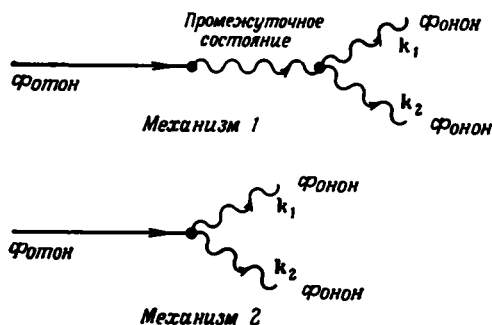
### § 1. Введение

В § 1 гл. 5 мы дали краткое качественное описание механизма взаимодействия между двумя фононами, которые рассматривали как волны. Исходя из аналогичных соображений, можно ожидать, что фонон влияет на свойства любого возбуждения, существующего в твердом теле, независимо от того, является ли это возбуждение по своему происхождению внешним по отношению к твердому телу (например, нейтрон или фотон) или внутренним (например, магنون или электрон). Сама идея существования взаимодействия между фононами и другими «частицами» проста, однако анализ этого взаимодействия, изучение зависимости его от различных параметров, таких, как температура или чистота, и, наконец, отделение его от других эффектов могут быть чрезвычайно сложными. В следующих параграфах мы обсудим механизм связи с фононом и укажем методы, которые используются для описания каждого взаимодействия. Там, где это будет уместно, мы упомянем применения и проявления этой связи.

### § 2. Фотоны (инфракрасные)

В § 8 гл. 7 мы рассмотрели основную связь между запаздывающей частью электрического поля (фотонного поля) и фононами. Наиболее важным является взаимодействие поля с фононами, имеющими малые значения  $k$  и принадлежащими к поперечной оптической ветви. Инфракрасные фотоны имеют энергии, сравнимые с типичными энергиями фононов, и, следовательно, представляют наиболее интересную область электромагнитного спектра. Однако импульсы этих фотонов пренебрежимо малы по сравнению с импульсами фононов, так что поглощение фотона с рождением одного фонона запрещается законом сохранения импульса, за исключением того случая, когда  $|k| \approx 0$ . Чтобы какой-либо

определенный процесс был разрешен, необходимо не только выполнение законов сохранения энергии и импульса, но и существование связи. Фонон должен создавать электрический дипольный момент, параллельный вектору электрического поля фотона. Таким образом, если кристалл имеет центр инверсии (например, полупроводники со структурой типа алмаза), то смещения двух одинаковых атомов в целом не создают поляризации оптической моды с  $k = 0$  и, следовательно, не возникает связи. Если центра



Фиг. 8.1. Диаграммное представление двух возможных механизмов связи между фотонами и фононами.

Фонон  $k_1$  рождается, а фонон  $k_2$  может родиться или уничтожиться.

симметрии нет (например, структура типа ZnS), тогда поляризация (в целом) *возникает* и однофононные состояния можно связать с фотоном.

В таких кристаллах, как германий и кремний, фотоны могут поглощаться в двухфононных процессах. Очевидно, законы сохранения энергии и импульса могут быть удовлетворены, однако не ясно, как возникает связь. Лакс и Бурштейн [1] предложили два возможных механизма этой связи, которые схематически показаны на фиг. 8.1.

**Механизм 1.** Фотон рождает поперечный оптический фонон, который имеет малое время жизни и вскоре распадается на два других фонона. В промежуточном состоянии закон сохранения энергии не обязательно выполняется, но импульс, конечно, должен сохраняться на всех стадиях.

**Механизм 2.** Фотон связан непосредственно с двумя фононами. В таком кристалле, как германий, это возможно, если смещенный атом искажает распределение зарядов соседних атомов; если же последние в свою очередь смещаются под влиянием другого фонона, возникает дипольный момент.

Таким образом, первый механизм может осуществляться только в полярных кристаллах, так как для него необходим линейный

электрический момент. Во втором механизме один фотон индуцирует заряд, а другой фотон смещает его, и в результате появляется электрический момент второго порядка. Это возможно в гомополярных (ковалентных) и полярных кристаллах. Там, где могут происходить оба эти процесса, их относительный вклад зависит от относительной величины электрического момента второго порядка и ангармонической связи между поперечной оптической модой и двумя фононами. Полное поглощение определяется разностью вынужденного испускания и поглощения. Соответствующие выражения выводятся на основании соображений, аналогичных тем, что использовались в гл. 5 при предварительном обсуждении теплопроводности для фотонов частоты  $\omega$ . Поглощение происходит следующим образом.

Рождаются два фонона (суммарная полоса):

$$K_S(\omega) = A_S \sum_{kjj'} \frac{H'(kj')}{\omega(kj)\omega(kj')} \{1 + n(kj)n(kj')\} \delta(\omega - \omega(kj) - \omega(kj')). \quad (8.1a)$$

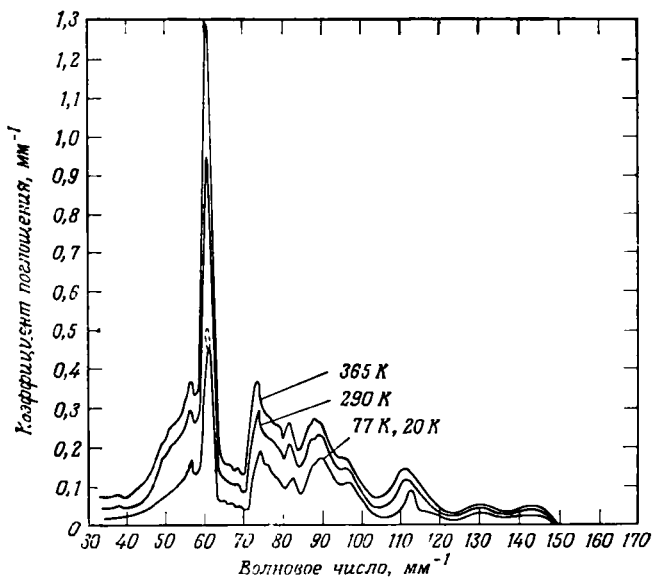
Рождается фотон  $kj$ , уничтожается фотон  $kj'$  (разностная полоса):

$$K_D(\omega) = A_D \sum_{kjj'} \frac{H'(kj')}{\omega(kj)\omega(kj')} [n(kj) - n(kj')] \times \\ \times \delta[\omega - \omega(kj) + \omega(kj')], \quad (8.1b)$$

где  $H'(kj')$  — коэффициент связи процесса «фотон — два фонона», а  $k = k_1 = k_2$  означает, что фононы имеют равные импульсы [в уравнении (8.1b) импульсы равны по величине и противоположны по направлению], так как импульс фотона пренебрежимо мал. Приведенные выше уравнения сложные: ангармоническая связь неизвестна и нужно знать детали фононного спектра. Однако, используя некоторые подходящие предположения, Джонсон [2] сравнил эти выражения с измеренной кривой поглощения. Он также обсудил правила отбора, двухфононную плотность состояний, температурную зависимость и происхождение критических точек для ряда полупроводников. На фиг. 8.2 воспроизведены его результаты для кремния.

Обобщая эти соображения, можно включить в рассмотрение большое число фононов, участвующих в создании ненулевого электрического момента и удовлетворяющих законам сохранения. Такие многофононные эффекты также вносят вклад в поглощение света, но можно ожидать, что их вклад будет мал. Некоторые общие аспекты распространения электромагнитного излучения в диэлектриках обсуждал Лаудон [3], а отдельные подробности физики инфракрасного излучения можно найти в книге Хоктона и Смита [4].

Эти соображения можно считать ориентировочными, за исключением интерпретации поглощения инфракрасного излучения. Хорошо выраженная полоса поглощения для инфракрасного излучения дает информацию о длинноволновых оптических фононах, в частности о частотах остаточных лучей. Сведения о кристалле и его свойствах получают путем облучения кристалла фотонами и наблюдения их рассеяния и поглощения. Предположим, что



Фиг. 8.2. Зависимость коэффициента решеточного поглощения в Si от волнового числа.

Из работы [2].

источник интенсивного излучения имеет частоту, совпадающую с частотой сильно связанного двухфононного процесса. При этом может появиться много определенных фононов и можно будет наблюдать их релаксацию. [Например, энергия 0,044 эВ, соответствующая линии водяного пара (27,9 мк), эквивалентна сумме соответствующих энергий поперечного акустического фонона (0,010 эВ) и поперечного оптического фонона (0,034 эВ) на границе зоны в германии [5].] До сих пор не удавалось извлечь из этих данных существенную информацию из-за трудностей, связанных с быстрой релаксацией ( $\sim 10^{-10}$  с даже при довольно низких температурах) и с эффектами значительного «нагрева» при низкой температуре. Если эти трудности преодолены, то возможно прямое наблюдение скоростей релаксации.



### § 3. Фотоны (оптические)

Инфракрасные фотоны, интересные с точки зрения поглощения, имеют энергии, сравнимые с энергиями фононов, т. е. энергии  $\sim 0,1$  эВ. Наблюдение рассеяния фотонов с энергиями в области от 1 до 10 эВ (она охватывает весь оптический интервал частот) также дает много полезной информации о фононных спектрах. Рамановская и бриллюэновская спектроскопии — это спектроскопии неупругого рассеяния фотонов в твердом теле. Изменение энергии фотонов (при рассеянии) объясняется рождением или уничтожением возбуждений в кристалле. Метод спектроскопии можно использовать для исследования любых возбуждений в кристалле, однако мы рассматриваем только фононы. В рамановском рассеянии участвуют оптические фононы, в то время как бриллюэновское рассеяние — это процесс, идущий с участием акустических фононов (хотя во втором порядке резкого различия в этих процессах нет, если в них участвуют моды, лежащие вблизи границы зоны).

С первого взгляда может показаться, что опыты по рассеянию не дадут той информации, которую нельзя было бы получить из опытов по поглощению. Однако кристаллы с центром инверсии, которые не активны в отношении эффекта Рамана в некотором порядке (например, в NaCl нельзя наблюдать эффект Рамана первого порядка), *активны* в отношении инфракрасного излучения в этом порядке, и наоборот. В экспериментах по поглощению измеряют изменение интенсивности; рамановское и бриллюэновское рассеяния позволяют наблюдать смещения частот, а в опытах по рассеянию рентгеновских лучей (которые будут рассмотрены в следующем параграфе) наблюдаются углы рассеяния. Подробное рассмотрение рамановского и бриллюэновского рассеяний можно найти, например, в книге [6] из гл. 7, а также в книге Харди [6] и статье Лаудона [7]. Здесь мы рассмотрим только общие характерные особенности этих процессов.

Рамановское и бриллюэновское рассеяния в первом порядке определяются условиями

$$\Delta_1\omega = \omega_0 - \omega_s = \pm\omega(\mathbf{k}_j), \quad (8.2a)$$

$$\mathbf{Q} = \mathbf{Q}_0 - \mathbf{Q}_s = \pm\mathbf{k}, \quad (8.2b)$$

где  $\omega_0$ ,  $\omega_s$  и  $\mathbf{Q}_0$  и  $\mathbf{Q}_s$  — частоты и волновые векторы падающего и рассеянного излучения соответственно,  $\Delta_1\omega$  — смещение частоты, а  $\mathbf{Q}$  — вектор рассеяния. Отрицательное смещение частоты называют стоксовой компонентой, положительное — антистоксовой. В первом порядке эти компоненты отвечают рождению и уничтожению фонона соответственно. Векторная диаграмма (волновой вектор фонона сильно преувеличен), представленная на фиг. 8.3,

показывает, что с хорошим приближением можно написать

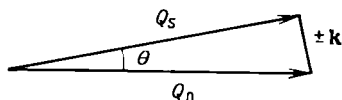
$$|\mathbf{k}| = 2 |Q_0| \sin\left(\frac{\theta}{2}\right). \quad (8.3)$$

Это выражение заменяет закон сохранения импульса (8.2б).

Если кристалл не обладает оптической дисперсией на частоте фонона и выполняется равенство

$$|Q_0| = \frac{\omega_0 \eta(\omega_0)}{c}, \quad (8.4)$$

где  $\eta(\omega_0)$  — показатель преломления на частоте  $\omega_0$ , а  $c$  — скорость света в вакууме, мы можем на основании уравнения (8.3) сделать ряд простых заключений.



Фиг. 8.3. Векторная диаграмма рассеяния первого порядка  $\mathbf{k} \approx 0$ .

1. Для рамановского рассеяния [оптическая мода; следовательно, частота  $\omega(\mathbf{k}j)$  не зависит от  $|\mathbf{k}|$ ] смещение частоты не зависит от частоты падающего фонона  $\omega_0$  и не зависит от угла рассеяния  $\theta$ .

2. Для бриллюэновского рассеяния [акустические моды; следовательно, частота  $\omega(\mathbf{k}j)$  пропорциональна  $|\mathbf{k}|$  для малых значений последних] смещение частоты зависит от  $\omega_0$  и угла рассеяния  $\theta$ .

При очень низких температурах антистоксовы компоненты исчезают, так как их интенсивность пропорциональна  $n(\mathbf{k}j)$ . Интенсивность стоксовой компоненты пропорциональна  $1 + n(\mathbf{k}j)$ , и, следовательно, при низких температурах она не зависит от температуры. При высоких температурах  $n(\mathbf{k}j) \approx 1 + n(\mathbf{k}j)$ , и обе компоненты становятся сравнимыми по величине (обе линейно зависят от температуры).

Бриллюэновское рассеяние первого порядка возможно во всех кристаллах, тогда как рамановское рассеяние первого порядка можно наблюдать лишь в некоторых кристаллах, которые имеют необходимую симметрию. Акустические моды дают линейные вклады в электронную поляризуемость независимо от симметрии кристалла; следовательно, они могут рассеивать фотоны. В веществах, в которых рамановское рассеяние возможно, появляется смещение частоты со стоксовыми и антистоксовыми компонентами, соответствующими поперечным и продольным оптическим модам. Бриллюэновские спектры имеют три смещения, соответствующие трем акустическим модам, правда, вдоль определенных

направлений поперечные акустические моды вырождены и, следовательно, наблюдаются только два смещения. Поскольку рамановское и бриллюэновское рассеяния анизотропны (даже в кубических кристаллах), следует рассмотреть поляризацию рассеянного фотона более подробно.

Во втором порядке рассеяние происходит с участием двух фононов, и различие между рамановским и бриллюэновским рассеяниями проявляется только тогда, когда участвуют акустические моды с малыми векторами  $\mathbf{k}$  (эффект, во всяком случае, очень слаб). Фононы, участвующие в процессе рассеяния, могут быть оптическими или акустическими или теми и другими одновременно.

Таблица 8.1

## Рамановские процессы второго порядка

Частота рассеянного излучения	Полоса	Компонента	Процесс	
			рождение	уничтожение
1. $\omega_0 + \omega_1 + \omega_2$	Суммарная	Антистоксова		$\omega_1$ и $\omega_2$
2. $\omega_0 - \omega_1 - \omega_2$	»	Стоксова	$\omega_1$ и $\omega_2$	
3. $\omega_0 + \omega_1 - \omega_2$	Разностная	Антистоксова	$\omega_2$	$\omega_1$
4. $\omega_0 - \omega_1 + \omega_2$	»	Стоксова	$\omega_1$	$\omega_2$
5. $\omega_0 + 2\omega_1$	«Обертон»	Антистоксова		$2\omega_1$
6. $\omega_0 - 2\omega_1$	»	Стоксова	$2\omega_1$	

Имеются 6 различных процессов (перечислены в табл. 8.1) с участием двух фононов  $\omega(\mathbf{k}_1j_1)$  ( $\equiv \omega_1$ ) и  $\omega(\mathbf{k}_2j_2)$  ( $\equiv \omega_2$ ), причем  $\omega_1 \geq \omega_2$ .

Энергия и импульс удовлетворяют следующим соотношениям:

$$\Delta_2\omega = \omega_s - \omega_0 = \pm\omega_1 \pm \omega_2, \quad (8.5a)$$

$$\mathbf{Q} = \mathbf{Q}_s - \mathbf{Q}_0 = \pm\mathbf{k}_1 \pm \mathbf{k}_2. \quad (8.5b)$$

Как и в случае процесса первого порядка, второе соотношение можно привести к виду

$$|\pm\mathbf{k}_1 \pm \mathbf{k}_2| = \frac{2\omega_0}{c} \eta(\omega_0) \sin\theta. \quad (8.6)$$

Правила отбора, определяющие основные вклады в рассеяние второго порядка, обсуждали Бирман [8] и Лаудон [7]. Зависимость каждого из этих шести возможных процессов от температуры можно легко получить, если ввести множитель  $1 + n(\mathbf{k}j)$ , когда фонон  $\mathbf{k}j$  рождается, и множитель  $n(\mathbf{k}j)$ , когда фонон уничтожается. Эти множители приведены вместе с соответствующими процессами, ведущими к инфракрасному поглощению, в табл. 8.2.

Из табл. 8.2 видно, что интенсивность соответствующих инфракрасных процессов зависит от температуры так же, как разность между стоксовой и антистоксовой рамановскими компонентами.

Таблица 8.2

**Зависимость рамановских процессов от температуры  
(включая сравнение с инфракрасным излучением)**

Полоса	Компонента	Зависимость (интенсивности) от температуры	
		рамановский процесс	инфракрасное поглощение
<i>Первый порядок</i>			
Прямая	Антистоксова	$n_1$	} Не зависит
»	Стоксова	$1 + n_1$	
<i>Второй порядок</i>			
1. Суммарная	Антистоксова	$n_1 n_2$	} $1 + n_1 + n_2$
2. »	Стоксова	$(1 + n_1)(1 + n_2)$	
3. Разностная	Антистоксова	$n_1(1 + n_2)$	} $n_2 - n_1$
4. »	Стоксова	$n_2(1 + n_1)$	
5. «Обертон»	Антистоксова	$n_1^2$	} $1 + 2n_1$
6. »	Стоксова	$(1 + n_1)^2$	

Это связано с тем, что при инфракрасном поглощении поглощенный фотон имеет ту же самую частоту, что и фотон, который был испущен. Следовательно, оба эффекта возникают на одной и той же частоте, и полный эффект равен их алгебраической сумме. В рамановском эффекте частота рассеянного фотона может быть больше или меньше частоты падающего фотона; поэтому испускание и поглощение (фононов) — различные процессы. Важное различие в характере спектров поглощения и рассеяния связано также с их анизотропией. Спектры рассеяния сильно анизотропны по сравнению со спектрами поглощения. Это особенно хорошо видно на примере кубического кристалла, спектр поглощения которого является изотропным. Влияние анизотропии, например при рассмотрении состояний поляризации фотона, учесть во втором порядке сложно. Мы не будем обсуждать его, и, насколько мне известно, никакой завершенной теории этого вопроса еще не существует. Имеется ряд обзоров по рамановскому и бриллюэновскому рассеяниям, например Лаудона [7] (рамановское) и Гриффина [9] (бриллюэновское).

**§ 4. Фотоны (рентгеновские)**

Мы обсудили взаимодействие фононов с инфракрасными фотонами, энергии которых сравнимы с энергиями фононов, и с оптическими фотонами, энергии которых больше энергий фононов;

теперь мы рассмотрим, какую информацию можно получить из рассеяния фотонов значительно более высоких энергий ( $\sim 10^4$  эВ). Их длины волн сравнимы с межатомными расстояниями, и первым применением рассеяния рентгеновских лучей было определение структуры (1912 г.). В 1941 г. Лаваль показал, что рентгеновские лучи могут рассеиваться на фононах.

Используя те же обозначения, что и в предыдущем параграфе, мы видим, что уравнение (8.3) представляет собой условие брэгговского отражения, где  $Q$ ,  $Q_0$  и  $Q_s$  относятся теперь к рентгеновским лучам. Эффективное сечение рассеяния (интенсивность рассеяния в единичный телесный угол в направлении  $Q_s$ ) есть функция вектора рассеяния  $Q$  и имеет вид

$$\sigma_{\text{атом}} = F^{(0)2}, \quad (8.7a)$$

где  $F^{(0)}$  — амплитуда рассеяния:

$$F^{(0)} = \sum_{\kappa} \sum_l f_0(\kappa) e^{iQ \cdot (r_l + r_{\kappa})}, \quad (8.7b)$$

здесь  $f_0(\kappa)$  — атомный фактор рассеяния  $\kappa$ -го атома в элементарной ячейке<sup>1)</sup>. Часто выражение (8.7b) представляют в несколько другом виде:

$$F^{(0)} = \left\{ \sum_{\kappa} f_0(\kappa) e^{iQ \cdot r_{\kappa}} \right\} \sum_l e^{iQ \cdot r_l} \equiv F_0(Q) \sum_l e^{iQ \cdot r_l}, \quad (8.8)$$

где  $F_0(Q)$  называется структурным фактором. Суммирование по элементарным ячейкам решетки приводит к трехкратному ряду  $\delta$ -функций, пики которых определяют брэгговские отражения (бесфононные), при этом вектор рассеяния  $Q = K$  ( $K$  — вектор обратной решетки). Однако влияние колебаний атомов здесь полностью не учтено; рассеяние рентгеновских лучей реальным кристаллом отличается от рассеяния на совокупности неподвижных математических точек. Чтобы учесть влияние колебаний атомов, вводится фактор Дебая — Уоллера. Этот фактор возникает в результате усреднения положений атомов, совершающих тепловые колебания; он ведет к уменьшению интенсивности рассеяния по сравнению с интенсивностью рассеяния неподвижными атомами решетки. Фактор Дебая — Уоллера имеет вид  $e^{-W}$ , где

$$2W = \frac{1}{N} \sum_{kj} u(kjQ) = \langle (\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u})^2 \rangle \quad (8.9a)$$

<sup>1)</sup> Суммирование в формуле (8.7b) проводится по атомам в элементарной ячейке (по индексу  $\kappa$ ) и по элементарным ячейкам (по индексу  $l$ ). Первая сумма дает так называемый структурный фактор  $F(Q)$ , а вторая приводит к появлению интерференционной функции Лауэ, максимумы которой (в  $k$ -пространстве) определяют условия дифракции (брэгговского отражения). — *Прим. перев.*

и

$$w(\mathbf{k}j\mathbf{Q}) = \frac{\hbar}{m} |\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}(\mathbf{k}j)|^2 \frac{n(\mathbf{k}j) + 1/2}{\omega(\mathbf{k}j)}, \quad (8.96)$$

а  $\mathbf{e}(\mathbf{k}j)$  — вектор поляризации фонона  $\mathbf{k}j$ . Фактор Дебая — Уоллера можно вычислить из динамической модели для данного типа решетки. Удобно объединить фактор Дебая — Уоллера с атомным фактором и написать

$$f_0(\boldsymbol{\kappa}, \mathbf{Q}) = f_0(\boldsymbol{\kappa}) e^{-W}. \quad (8.10)$$

Чтобы рассмотреть рассеяние рентгеновских фотонов фононами, следует учесть фазовые соотношения между смещениями соседних атомов. Амплитуда рассеяния теперь должна быть записана в виде

$$F = \sum_{\boldsymbol{\kappa}} \sum_l f(\boldsymbol{\kappa}\mathbf{Q}) e^{i[\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}_l + \mathbf{r}_{\boldsymbol{\kappa}} + \mathbf{u}^{l\boldsymbol{\kappa}})]}. \quad (8.11)$$

Разлагая экспоненту в ряд по степеням смещений атома из положения равновесия  $\mathbf{u}$ , получаем, что первый член есть  $F^{(0)}$ , а второй

$$F^{(1)} = i \sum_{\boldsymbol{\kappa}} \sum_l f(\boldsymbol{\kappa}\mathbf{Q}) e^{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}_l + \mathbf{r}_{\boldsymbol{\kappa}})} \mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}^{l\boldsymbol{\kappa}}. \quad (8.12)$$

Он описывает брэгговское рассеяние первого порядка, т. е. рассеяние с участием одного фонона. Следующий член соответствует процессу второго порядка с участием двух фононов.

Условия возникновения этих процессов рассеяния приведены в табл. 8.3.

Таблица 8.3

Условия возникновения процессов рассеяния рентгеновских лучей и соответствующие эффективные сечения для кристаллов с одним атомом в элементарной ячейке (объема  $v$ )

$f$  — атомный фактор.

Порядок	Импульс	Энергия	$\sigma$
0	$\mathbf{Q} = \mathbf{K}$	$ \mathbf{Q}_S  =  \mathbf{Q}_0 $	$Nf^2 e^{-2W} \frac{8\pi^3}{v} \sum_{\mathbf{K}} \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{K})$
1	$\mathbf{Q} = \mathbf{K} \pm \mathbf{k}$	$\Delta\omega = \pm \omega(\mathbf{k}j)$	$f^2 e^{-2W} \sum_{\mathbf{k}j} w(\mathbf{k}j\mathbf{Q}) \frac{8\pi^3}{v} \times$ $\times \sum_{\mathbf{K}} \delta(\mathbf{Q} + \mathbf{k} - \mathbf{K})$
2	$\mathbf{Q} = \mathbf{K} \pm \mathbf{k}_1 \pm \mathbf{k}_2$	$\Delta\omega = \pm \omega(\mathbf{k}_1 j_1) \pm \omega(\mathbf{k}_2 j_2)$	$\frac{1}{2} f^2 e^{-2W} \sum_{\substack{\mathbf{k}_1 j_1 \\ \mathbf{k}_2 j_2}} w(\mathbf{k}_1 j_1 \mathbf{Q}) w(\mathbf{k}_2 j_2 \mathbf{Q})$

Выражение для рассеяния первого порядка позволяет оценить значения  $\omega(\mathbf{k}_j)$  из эксперимента. Для этого выбирают частные направления (и определенное  $Q$ ), такие, чтобы вклад в рассеяние и наблюдаемую интенсивность давала только одна мода [благодаря скалярному произведению  $Q \cdot e(\mathbf{k}_j)$ ]. Для введения поправки на эффекты второго порядка нужно знать весь фононный спектр кристалла, так как сумма по  $\mathbf{k}_1$  связывает каждую моду с рассматриваемой модой. Кроме того, следует учесть вклад комптоновского рассеяния и поглощения рентгеновских лучей в наблюдаемую интенсивность рассеянного излучения.

Выражения для сечения рассеяния в кристаллах с несколькими атомами в элементарной ячейке более сложны, чем приведенные в табл. 8.3; их можно найти в книге Смита [10]. Другие подробности можно найти у Кокрена [11] и Марадудина, Монтролла и Вейса [12].

### § 5. Фотоны ( $\gamma$ -излучение)

Рентгеновские лучи самых высоких энергий (жесткие) перекрываются с  $\gamma$ -лучами самых низких энергий (мягкими) (в экспериментах по дифракции часто используются рентгеновские лучи с энергией 20 кэВ), и поэтому можно ожидать некоторого сходства в поведении рентгеновских и  $\gamma$ -лучей. Поразительное проявление сходства наблюдал Мёссбауэр [13] в 1958 г. во время опытов по резонансному поглощению (использовался изотоп  $\text{Ir}^{191}$ , который испускает  $\gamma$ -фотоны с энергией 0,129 МэВ). Он наблюдал компоненту  $\gamma$ -излучения, аналогичную упругому (брэгговскому) рассеянию рентгеновских лучей, т. е. частоту, не смещенную из-за энергии отдачи. Рассмотрим вкратце, как можно связать это явление, т. е. испускание  $\gamma$ -фотона без отдачи, с фононами решетки.

Свободное ядро массой  $m$ , которое испускает  $\gamma$ -фотон (с энергией  $E_\gamma$  и волновым вектором  $\mathbf{K}_\gamma$ ), испытывает отдачу со скоростью  $v_R$ , которая определяется законом сохранения импульса:

$$mv_R + \hbar K_\gamma = 0. \quad (8.13)$$

Следовательно, энергия отдачи ядра равна

$$E_R = \frac{1}{2} mv_R^2 = \frac{1}{2m} \hbar^2 K_\gamma^2 = \frac{E_\gamma^2}{2mc^2}, \quad (8.14)$$

так как  $E_\gamma = \hbar c K_\gamma$ .

Величины  $v_R$  и  $E_R$  важны для понимания процесса. Из (8.13) и (8.14) можно легко оценить, что для  $\text{Ir}^{191}$  с энергией  $\gamma$ -фотона 0,129 МэВ скорость  $v_R \approx 228$  м/с и  $E_R \approx 0,05$  эВ. Это эквивалентно смещению по частоте примерно на  $10^{14}$  с $^{-1}$ , что значительно больше естественной (лоренцевой) ширины линии (порядка  $10^{10}$  с $^{-1}$ ).

Следовательно, для ядра, первоначально находившегося в покое, перекрытие спектров испускания и поглощения по энергии отсутствует, поэтому резонансная флуоресценция невозможна. Чтобы она появилась, необходимо иметь такое же ядро с первоначальной энергией  $2E_R$ , из которой половина теряется при испускании, а другая половина превращается в кинетическую энергию поглотителя, что необходимо для выполнения закона сохранения импульса. Однако здесь мы пренебрегаем большим вкладом в уширение линии — доплеровскими смещениями энергий испущенных фотонов, обусловленными начальными скоростями ядер.

Если ядро движется свободно, уширение линий определяется законом распределения скоростей, что приводит к гауссовой форме линии, ширина которой зависит от температуры. При повышении температуры можно ожидать, что доплеровское уширение линии перекроет смещение частоты из-за отдачи и можно будет наблюдать резонанс. При температуре 300 К ширина линии порядка  $2E_R$ , поэтому резонанс может наблюдаться при комнатной температуре. Охлаждая образец от комнатной температуры, Мессбауэр наблюдал *возрастание* резонансного поглощения (вместо уменьшения, которое следовало ожидать, исходя из приведенных выше соображений). После дальнейших исследований он сделал следующие выводы:

1. Часть  $\gamma$ -фотонов испускалась без отдачи.

2. Доплеровское уширение *отсутствует*, т. е. линия имеет естественную ширину.

В этом эксперименте радиоактивное ядро (источника и поглотителя) находилось в кристалле. В спектре  $\gamma$ -излучения наблюдались две различные составляющие. Одна составляющая имела гауссову форму со смещенной центральной частотой, другая представляла собой несмещенную линию. Данные, характеризующие зависимость компонент спектра  $\gamma$ -излучения от температуры, приведены в табл. 8.4.

Таблица 8.4

Влияние увеличения температуры на компоненты спектра  $\gamma$ -излучения

Компонента	Ширина	Относительная интенсивность (интегральная)
Несмещенная	Не изменяется (лоренцева)	Уменьшается (пропорционально фактору Дебая — Уоллера)
Смещенная	Возрастает (гауссова)	Возрастает



Смещенная компонента присутствует всегда, как бы ни была низка температура, и неупругое испускание сопровождается рождением или уничтожением фононов (вместо отдачи, как в случае свободного атома). Возможность эффекта Мёссбауэра основана на том, что энергия  $E_R$  передается решетке в целом, в результате чего создается возбуждение кристалла, а не одному или двум атомам в виде кинетической энергии. Поэтому свойства решетки связаны с вероятностью осуществления эффекта Мёссбауэра. Наоборот, наблюдения по эффекту Мёссбауэра дают информацию о фононах. Рассмотрев вероятность процесса испускания  $\gamma$ -лучей ядром, связанным в кристалле, очень легко можно увидеть, каким образом энергию  $E_R$  можно передать в систему фононов. Согласно § 6 гл. 5, вероятность перехода пропорциональна квадрату матричного элемента, связывающего два состояния. Начальное и конечное состояния системы должны зависеть от состояния решетки и активного ядра; для вероятности перехода ядра из состояния  $|\psi(\gamma)\rangle$  в состояние  $|\psi(\gamma-1)\rangle$  и одновременного перехода решетки из состояния  $|n_i\rangle$  в состояние  $|n_f\rangle$  мы можем написать

$$\Omega(n_f, n_i, \gamma) = |\langle n_f \psi(\gamma-1) | e^{i\mathbf{K}_\gamma \cdot \mathbf{r}} O_\gamma | n_i \psi(\gamma) \rangle|^2. \quad (8.15)$$

Оператор  $O_\gamma$  зависит только от свойств ядра, а фазовый множитель гарантирует, что испущенное излучение имеет определенный волновой вектор  $\mathbf{K}_\gamma$ . Матричный элемент (8.15) можно факторизовать:

$$\Omega(n_f, n_i, \gamma) = |\langle n_f | e^{i\mathbf{K}_\gamma \cdot \mathbf{r}} | n_i \rangle \langle \psi(\gamma-1) | O_\gamma | \psi(\gamma) \rangle|^2, \quad (8.16)$$

где второй множитель зависит только от особенностей ядерного распада. Следовательно, вероятность перехода из состояния  $n_i$  в  $n_f$  равна

$$\Omega(n_f n_i) = |\langle n_f | e^{i\mathbf{K}_\gamma \cdot \mathbf{r}} | n_i \rangle|^2, \quad (8.17)$$

здесь множители пропорциональности опущены. Далее, испускание без отдачи соответствует тому, что фононное состояние не меняется, т. е.  $n_f = n_i$ ; следовательно, интенсивность этих компонент зависит от  $\Omega(n_i n_i)$ . Согласно Липкину [14], энергия  $E_R$  — это средняя энергия, переданная решетке; ее можно представить в виде

$$\sum_f \left\{ \sum_{\mathbf{k}j} \hbar \omega(\mathbf{k}j) [n_f(\mathbf{k}j) - n_i(\mathbf{k}j)] \Omega(n_f n_i) \right\} = E_R. \quad (8.18)$$

Малейшее изменение состояния ведет к рождению фонона (скажем, частоты  $\omega$ ); поэтому когда мы учитываем конечную вероятность перехода для больших изменений состояния, можно сказать, что

$$E_R > \hbar \omega \sum_{n_f \neq n_i} \Omega(n_f n_i) = \hbar \omega [1 - \Omega(n_i n_i)]; \quad (8.19)$$

последний шаг сделан с использованием нормировки:

$$\sum_{n_{\Gamma}} \Omega(n_{\Gamma} n_{\Gamma}) = 1. \quad (8.20)$$

Неравенство (8.19) можно переписать иначе:

$$\Omega(n_{\Gamma} n_{\Gamma}) > 1 - \frac{E_R}{\hbar\omega}, \quad (8.21)$$

отсюда видно, что для мод, энергии которых  $\hbar\omega > E_R$ , процессы без отдачи являются характерной чертой испускания  $\gamma$ -лучей ядрами, связанными в кристаллической решетке.

Если мы проведем обычное преобразование к нормальным координатам в уравнении (8.17) и используем определение (8.96), то легко сможем показать, что вероятность  $\Omega(n_{\Gamma} n_{\Gamma})$  прямо пропорциональна фактору Дебая — Уоллера <sup>1)</sup>, вычисленному для рентгеновских лучей (только  $Q$  заменяется на  $K_{\gamma}$ ).

Интерпретация результатов экспериментов по мёссбауэровскому рассеянию является весьма сложной, и в большинстве случаев результат можно получить более непосредственно и точно из экспериментов по рассеянию нейтронов. Техника эффекта Мёссбауэра особенно подходит для изучения влияния примесей (см. § 11 настоящей главы), когда, например,  $\gamma$ -активное ядро является примесью в решетке матрицы. Преимущество этого метода перед другими состоит в том, что  $\gamma$ -фотон может поглощаться только ядрами примеси, аналогичными ядрам источника, и, следовательно,  $\gamma$ -фотоны, используемые для облучения решетки (с примесями), чувствуют движение только ядер примеси. С помощью такого метода можно также исследовать поверхностные эффекты. Дальнейшее рассмотрение провел Фрауэнфельдер [15], в более позднем обзоре О'Коннор [16] обсуждает связь эффекта Мёссбауэра со свойствами твердого тела. В периодическом издании «Методика эффекта Мёссбауэра» можно найти данные о дальнейшем развитии исследований <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> В теории эффекта Мёссбауэра этот фактор называют фактором Лэмба — Мёссбауэра, поскольку он не вполне тождествен фактору Дебая — Уоллера. Фактор Дебая — Уоллера  $W_{D-U}$  зависит от угла рассеяния  $\theta$  следующим образом:

$$W_{D-U} \sim \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2,$$

а фактор Лэмба — Мёссбауэра  $W_{L-M}$  (в обычных условиях) от угла не зависит. Это связано с различием во временах протекания процессов рассеяния по отношению к периоду фононных колебаний. В первом случае  $t \ll \tau_{\text{ф}}$ , во втором  $t \gg \tau_{\text{ф}}$ . Читатель, интересующийся большими подробностями, может обратиться к книге [71]. — *Прим. перев.*

<sup>2)</sup> См. книгу [71], где обсуждается использование эффекта Мёссбауэра для изучения фононного спектра, ангармонизма, локальных мод и др. — *Прим. перев.*

## § 6. Нейтроны

Мы разделили фотоны на четыре группы в соответствии с их энергиями и рассмотрели отдельно в предыдущих четырех параграфах. Наименьшую энергию имеют инфракрасные фотоны. Их энергия сравнима с энергией фононов, однако импульс пренебрежимо мал по сравнению с импульсом фононов ( $\hbar k$ ). Рентгеновские фотоны имеют импульсы, сравнимые с импульсами фононов, но их энергия больше на шесть порядков. Можно получить пучок нейтронов, которые имеют энергию и импульс, сравнимые с энергией и импульсом фононов. Импульс медленного нейтрона ( $10^{-3} - 10^{-1}$  эВ), определяемый как  $(2mE)^{1/2}$ , равен  $10^{-24} - 10^{-23}$  кг·м·с $^{-1}$ ; импульс фонона с  $|k_{\text{макс}}| \approx 10^{10}$  м $^{-1}$  в кристалле с периодом решетки 40Å составляет  $|\hbar k_{\text{макс}}| \approx 10^{-24}$  кг·м·с $^{-1}$ . Поэтому из-за существования связи можно ожидать, что одиночные фононы вызовут значительное рассеяние, измерение которого даст ценную и прямую информацию о фононном спектре. Это действительно так; эксперименты по рассеянию нейтронов — наиболее важный источник данных об энергиях фононов.

По аналогии с амплитудой рассеяния  $f$  рентгеновских лучей для нейтронов вводится длина рассеяния  $b$ . Если она относится к отдельному ядру с нулевым спином, ее обычно обозначают  $b_0$ ; амплитуда рассеяния нейтрона на ядре, находящемся в кристалле в положении  $l_k$ , есть  $b_{lk}$ . Известно, что рассеянные нейтроны имеют две компоненты: а) когерентную, б) некогерентную. Их происхождение связано с особенностями структуры ядра, и поскольку (при анализе свойств динамики решетки) мы будем рассматривать только когерентную компоненту, достаточно грубо описать происхождение этих двух компонент. Предположим, что рассеивающее ядро имеет спин  $\mathcal{J}$ , составное ядро, образовавшееся в результате взаимодействия с нейтроном, имеет спин  $\mathcal{J} \pm 1/2$  и существует сильное взаимодействие между ядром и нейтроном, которое быстро распределяет энергию нейтрона между всеми нуклонами. Прежде чем нейтрон наберет достаточное количество энергии для того, чтобы быть вновь испущенным ядром, пройдет некоторое неопределенное (случайное) время задержки и, следовательно, он будет испущен некогерентно (нет временной корреляции с движением поглощенного нейтрона или с нейтронами, испущенными другими ядрами)<sup>1)</sup>. Можно предположить также, что нейтрон не

<sup>1)</sup> Это рассуждение является неточным. Некогерентность здесь не связана с временной задержкой. Амплитуда рассеяния нейтрона зависит от относительной ориентации моментов нейтрона и ядра. Поскольку моменты ядер обычно не ориентированы, то такая решетка с точки зрения нейтрона не является вполне упорядоченной, что и ведет к некогерентности, которую называют спиновой. К этому можно подойти с другой точки зрения, считая, что при рассеянии момент ядра переворачивается. Поскольку рассеиватель изменяет состояние, процесс рассеяния некогерентный. — *Прим. перев.*

поглощается ядром, а, проходя через него (или вблизи), рассеивается без нарушения непрерывного движения, следовательно, он остается когерентным. Таким образом, дифракция нейтронов выявляет эффекты, возникающие в результате действия обоих этих механизмов, и следует ожидать, что совершенные кристаллы, состоящие из одинаковых атомов, ядра которых имеют нулевой спин, будут преимущественно когерентными рассеивателями.

Среднюю длину рассеяния когерентной компоненты можно записать так:

$$\bar{b} = \frac{1}{s} \sum_{\kappa=1}^s b_{l\kappa}, \quad (8.22a)^1$$

а соответствующее эффективное сечение

$$\sigma_{\text{когер}} = 4\pi \bar{b}^2, \quad (8.22b)$$

так как в отличие от рассеяния рентгеновских лучей  $\bar{b}$  не зависит от угла и длина волны нейтрона равна  $h/\sqrt{(2mE)^2}$ . Поперечное сечение некогерентного рассеяния дается выражением

$$\sigma_{\text{некогер}} = 4\pi (\bar{b}^2 - \bar{b}^2). \quad (8.23)$$

Эта компонента интенсивности рассеянных нейтронов менее интересна для исследования основных возбуждений в кристалле, так как она представляет собой сумму интенсивностей (со случайными фазами) от независимых рассеивающих центров, но ее можно использовать для получения информации о распределении по частотам; прямая зависимость существует только для одноатомных кубических кристаллов (см. Брокхауз [18]). Напротив, когерентная компонента строго коррелирована с фазовыми соотношениями соседних атомов, установленных с помощью нормальных мод. К счастью, рассеяние нейтронов от большинства элементов преимущественно когерентно, наиболее замечательное исключение составляют ванадий ( $\sigma_{\text{некогер}} > 100\sigma_{\text{когер}}$ ) и водород ( $\sigma_{\text{некогер}} > 40\sigma_{\text{когер}}$ ). Поперечные сечения для этих ядер найдены из эксперимента, так как теория не может предсказать разумных значений этих величин.

Законы сохранения энергии и импульса определяют процессы рассеяния; могут происходить как упругое (брэгговское без фононов), так и неупругое (одно- или многофононное) рассеяния.

<sup>1</sup> Выражение (8.22a) определяет среднюю длину рассеяния некогерентной составляющей по всем изотопам. Присутствие смеси изотопов служит еще одним источником некогерентности, так как изотопы с разными  $b_{\kappa l}$  случайно распределены по узлам решетки. — *Прим. перев.*

<sup>2</sup> Это связано с тем, что  $h/\sqrt{2mE} \gg b$ . Для рентгеновских лучей  $\lambda \sim r_a$  (где  $r_a$  — радиус атома), поэтому атомный фактор сильно зависит от угла рассеяния. — *Прим. перев.*

Поперечные сечения в нулевом, первом и т. д. порядках этих процессов аналогичны сечениям для рентгеновских лучей. Из наблюдения углов рассеяния получаем достоверные результаты для энергий физических (перенормированных) фононов. Анализ этих результатов и их интерпретация являются геометрической проблемой, которую можно упростить, используя удобную схему эксперимента. Имеются два основных метода: метод, в котором измеряется время пролета, и метод, в котором используется трехкристалльный спектрометр. Их описание, изложение существа вопроса и подробное истолкование результатов измерений можно найти, например, у Брокхауза, Хаутеклера и Штиллера [19] и Бэкона [20].

При теоретическом рассмотрении рассеяния нейтронов используется различная техника; техника, наиболее близкая к применяемой в этой книге, изложена в статье Марадудина и Файна [21]. Они вывели выражение в первом порядке для поперечного сечения когерентного рассеяния ангармонического кристалла. Были предсказаны: смещение, зависящее от температуры (для гармонических величин), и ширина линии рассеянных нейтронов, соответствующая перенормированным фононам с конечными временами жизни. Полученные пики с конечной шириной можно было наблюдать. Формула, выведенная Марадудином и Файном, в первом порядке для дифференциального поперечного сечения рассеяния (в наших обозначениях) имеет вид

$$\sigma_{\text{когер}}^{(1)} = \frac{N}{m} \frac{b^2}{2\pi} \frac{|Q_s|}{|Q_0|} \frac{e^{-2W}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \sum_{\mathbf{k}j} \left\{ \frac{[Q \cdot \mathbf{e}(\mathbf{k}j)]^2}{\omega(\mathbf{k}j)} F(\mathbf{k}j, \omega) \right\}, \quad (8.24a)$$

где

$$F(\mathbf{k}j, \omega) = \frac{\Gamma(\mathbf{k}j, \omega)}{[\omega - \omega(\mathbf{k}j) - \Delta(\mathbf{k}j, \omega)]^2 + \Gamma^2(\mathbf{k}j, \omega)} + \frac{\Gamma(\mathbf{k}j, \omega)}{[\omega + \omega(\mathbf{k}j) + \Delta(\mathbf{k}j, \omega)]^2 + \Gamma^2(\mathbf{k}j, \omega)}, \quad (8.24b)$$

а время жизни  $\Gamma$  и смещение  $\Delta$  соответствуют величинам, введенным в § 8 и 9 гл. 6, с заменой  $i\omega_p \rightarrow \omega$ . Фактор Дебая — Уоллера должен включать ангармонические члены для согласованности,  $\hbar\omega$  — энергия, переданная нейтроном решетке, и  $Q$  (вектор рассеяния нейтронов) равен  $\mathbf{k} + \mathbf{K}$ .

Другое рассмотрение рассеяния медленных нейтронов можно найти в статье Маршалла и Лавси [22] и в книге Брокхауза [19].

## § 7. Электроны

Поведение электронов в кристалле определяет его свойства в большей мере, чем любой другой фактор. Взаимодействие электронов и фононов может быть или не быть важным в какой-то частной проблеме, но существование связи между ними ведет

к различным явлениям, число которых слишком велико, чтобы их можно было рассмотреть в книге подобного типа. Подробному рассмотрению характерных эффектов, возникающих из-за электрон-фононных взаимодействий, посвящено много монографий, некоторые из которых указаны в конце этого параграфа. Согласно общему направлению данной главы, мы рассмотрим только происхождение этого взаимодействия и укажем некоторые из эффектов, связанных с ним.

Полный гамильтониан кристалла представляет собой сумму пяти членов:

$$H = \text{к. э. (ионов)} + \text{п. э. (ион — ион)} + \text{к. э. (электронов)} + \\ + \text{п. э. (электрон — электрон)} + \text{п. э. (электрон — ион)}. \quad (8.25)$$

В формуле используются сокращения: к. э. — кинетическая энергия, п. э. — потенциальная энергия. При изучении динамики решетки мы исходили из первых двух членов, но теперь следует подробнее рассмотреть и остальные. В начале этой книги мы использовали адиабатическое приближение (Борна — Оппенгеймера), в котором предполагается, что электроны атомов движутся по отношению к более тяжелым ядрам практически безынерционно, т. е. что они следуют за движением ядер без какой-либо задержки во времени. Уравнение Шредингера для ядер, остающихся неподвижными в положениях  $\mathbf{r}_i$  (где  $i$  пробегает по всем атомам), имеет вид

$$H_0(\mathbf{r}_i) \phi(\mathbf{q}_s, \mathbf{r}_i) = \varepsilon(\mathbf{r}_i) \phi(\mathbf{q}_s, \mathbf{r}_i), \quad (8.26)$$

где  $\mathbf{q}_s$  — координаты электронов, а  $s$  — номер электрона. Вид уравнения (8.26) отражает приближение, согласно которому кинетическая энергия ядер во внимание не принимается, так как  $H_0(\mathbf{r}_i)$  включает второй — пятый члены гамильтониана (8.25). Если допустить, что ядра могут двигаться, в результате чего они принимают другое расположение в пространстве, скажем перемещаются в положения  $\mathbf{r}_i'$ , мы получим другое уравнение и другие собственные значения  $\varepsilon(\mathbf{r}_i')$ . Решения таких «статических расположений» можно использовать как невозмущенные собственные функции для вычисления влияния движений ядер. Данную мгновенную конфигурацию можно записать с помощью векторов решетки  $\mathbf{r}^{l\kappa}$  и смещений ядер из их положений равновесия  $\mathbf{u}^{l\kappa}$ . Если вектор  $\mathbf{r}$  представляет любой из таких векторов положения  $\mathbf{r}_i$ , то

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}^{l\kappa} + \mathbf{u}^{l\kappa}, \quad (8.27)$$

где  $\mathbf{u}^{l\kappa}$  вообще зависит от времени, но в уравнении (8.26)  $\mathbf{u}^{l\kappa}$  превращается в  $\mathbf{u}_i^{l\kappa}$  (частное статическое положение смещений). Пользуясь стандартными методами теории возмущений [разлагая  $\psi(\mathbf{q}_s, \mathbf{r})$  и  $\varepsilon(\mathbf{r})$  соответственно по  $\phi_i^{l\kappa}(\mathbf{q}_s, \mathbf{r}_i)$  и  $\varepsilon(\mathbf{r}_i)$  с параметром разложения, пропорциональным  $u$ ], можно показать, что в адиа-

батическом приближении для всех атомов, находящихся в положении равновесия, должно выполняться требование  $\mathbf{r}_i \rightarrow \mathbf{r}^{l\kappa}$ . Волновая функция в этом случае представляет собой произведение

$$\psi = a(\mathbf{u}^{l\kappa}) \phi(\mathbf{q}_s, \mathbf{r}^{l\kappa}), \quad (8.28a)$$

а новые значения энергии

$$E = \varepsilon(\mathbf{u}^{l\kappa} = 0) + E^{(2)}, \quad (8.28b)$$

где  $E^{(2)}$  — результат влияния кинетической энергии ионов и изменения потенциальной энергии при смещениях. Поправка первого порядка к энергии (в равновесном положении) исчезает, а поправка первого порядка к волновой функции  $\phi$  не изменяет энергию, пока мы не учитываем высшие порядки.

Теперь рассмотрим последний член в выражении (8.25), который представляет взаимодействие между электронами и смещенными ионами. Записывая потенциал  $\sum_{\text{эл.ион}} U(\mathbf{q}_s - \mathbf{r})$  и разлагая по степеням смещений, где первый член  $\sum_{s, l\kappa} U(\mathbf{q}_s - \mathbf{r}^{l\kappa})$  был включен выше, мы рассмотрим линейный член как возмущение  $H'$ :

$$H'_{s-\text{и}} = - \sum_{s, l\kappa} \left( \frac{\partial U}{\partial \mathbf{u}^{l\kappa}} \right)_{\mathbf{u}=0} \mathbf{u}^{l\kappa}. \quad (8.29)$$

Используя преобразование к нормальным координатам (3.26a) и (3.34a), получаем

$$H'_{s-\text{и}} = - \sum_{s, l\kappa} \nabla U_{\mathbf{u}=0} \sum_{kj} \left\{ \left[ \frac{\hbar}{2Nm_x \omega(kj)} \right]^{1/2} \times \right. \\ \left. \times e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}^{l\kappa}} (a_{-kj}^+ + a_{kj}) \mathbf{e}(kj) \right\}. \quad (8.30)$$

Этот член влияет на состояние кристалла — вызывает рождение или уничтожение фона и одновременное изменение электронного состояния. Пусть  $\mathbf{p}$  — волновой вектор электрона (соответствующий волновому вектору фона  $\mathbf{k}$ ); предположим, что изменение фоновонного состояния сопровождается рассеянием электрона с изменением его состояния  $\mathbf{p}_i$  на  $\mathbf{p}_f$ . Вероятность перехода для этого процесса

$$\Omega(\text{if}) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H'_{s-\text{и}} | i \rangle|^2 f(p_i) [1 - f(p_f)], \quad (8.31a)$$

где

$$\langle f | H'_{s-\text{и}} | i \rangle = \mathbf{h}_{\pm}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{h}(\mathbf{p}), \quad (8.31b)$$

$$\mathbf{h}_{\pm}(\mathbf{k}) \equiv - \left\{ \begin{array}{l} [n(\mathbf{k}j) + 1]^{1/2} \\ n(\mathbf{k}j)^{1/2} \end{array} \right\} \sum_{l\kappa} \left[ \frac{\hbar}{2Nm_x \omega(kj)} \right]^{1/2} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}^{l\kappa}} \mathbf{e}(kj) \quad (8.31b)$$

$$\mathbf{h}(\mathbf{p}) \equiv \langle \mathbf{p}_f | \nabla U | \mathbf{p}_i \rangle \quad (8.31r)$$

и  $f(p_i)$  — функция Ферми — Дирака; множитель  $f(p_i) [1 - f(p_f)]$  гарантирует, что первоначально электрон находится в состоянии  $p_i$  и что переход в состояние  $p_f$  разрешен. В выражении (8.31в) множитель  $[n(k_j) + 1]$  соответствует рождению, а множитель  $[n(k_j)]$  — уничтожению фонона  $k_j$ .

Применяя теорему Блоха к электронным состояниям, можно написать

$$\langle p_f | = e^{-ip_f \cdot r^{l\kappa}} \langle \psi_{p_f}(\mathbf{q}) |, \quad (8.32a)$$

$$| p_i \rangle = e^{ip_i \cdot r^{l\kappa}} | \psi_{p_i}(\mathbf{q}) \rangle. \quad (8.32б)$$

Фазовые множители можно сгруппировать с множителем в формуле (8.31в), в результате появится множитель  $e^{i(p_i - p_f - k) \cdot r^{l\kappa}}$ . Суммируя по всем узлам решетки, приводим этот член к виду  $N \Delta(p_i - p_f - k)$ , где  $\Delta(\ )$  определяется выражением (3.29). Таким образом, выражение (8.31б) (если в элементарной ячейке присутствует один атом  $m_{\kappa} = m$ ) принимает вид

$$\langle f | H'_{\alpha-\kappa} | i \rangle = \left\{ \begin{matrix} [n(k_j) + 1]^{1/2} \\ n(k_j)^{1/2} \end{matrix} \right\} \left[ \frac{N\hbar}{2m\omega(k_j)} \right]^{1/2} \times \\ \times I_{kj}(p_i, p_f) \Delta(p_i - p_f - k), \quad (8.33a)$$

где

$$I_{kj}(p_i, p_f) \equiv \langle \psi_{p_f}(\mathbf{q}) | e(k_j) \cdot \nabla U | \psi_{p_i}(\mathbf{q}) \rangle, \quad (8.33б)$$

так что вычисление взаимодействия между электронами и фононами сводится к исследованию матрицы  $I_{kj}(p_i, p_f)$ . Последняя представляет взаимодействие и зависит от особенностей электронных состояний, поэтому для дальнейшего исследования требуется ясно сформулированная модель, т. е. необходимо ввести представление о металлах или полупроводниках. Бардин и Пайнс [23] обсудили основные задачи в металлах и с допустимыми приближениями нашли выражение для взаимодействия. Коллективные координаты Боме и Пайнса [24—26], входящие в уравнение движения электронов, дают описание через экранирование межзонного потенциала, вызванное смещениями. Это ведет к появлению связанных электрон (плазма)-ионных волн, аналогичных продольным упругим волнам.

Электрон-фононное взаимодействие составляет основу моделей, объясняющих свойства сверхпроводников. Впервые введенные Фрелихом [27, 28], развитые Бомом, Пайнсом и Накаджимой и др. и достигшие наивысшего развития в работе [29] Бардина, Купера и Шриффера (БКШ) электрон-фононная связь и электрон-электронная связь через промежуточные фононы легли в основу теории сверхпроводимости<sup>1)</sup>. Для общей справки см., например, книгу Рикайзена [30].

<sup>1)</sup> См. также работу [72]. — Прим. ред.



В полупроводнике взаимодействие можно исследовать благодаря его влиянию на свойства переноса [31]. Электрон, сталкиваясь с фононом, может передать ему импульс, в результате чего электронный ток изменяется. Фононы значительно «тяжелее» электронов, и, следовательно, электрон теряет малую часть кинетической энергии, но импульс может измениться значительно. Очевидно, этот эффект зависит от числа фононов и, следовательно, ведет к возрастанию сопротивления с ростом температуры (как это имеет место в чистых металлах в нормальном состоянии); в полупроводниках при низких температурах более значительными являются другие температурные эффекты, такие, как увеличение числа носителей. Сами атомы в совершенном кристалле *не рассеивают* электроны — рассеяние зависит только от смещений (атомов или от других факторов, таких, как, например, несовершенства или примеси, нарушающие идеальность решетки). При высоких температурах в совершенных кристаллах преобладающим процессом будет рассеяние электронов на фононах. В рассеянии могут участвовать и акустические и оптические моды, но при нормальных температурах энергии таковы, что акустические моды более важны. Кроме того, мы часто должны рассматривать только продольные моды, так как связывающий член содержит произведение  $e(\mathbf{k}) \cdot \nabla U$ , и, следовательно, если моды  $\mathbf{k}j$  чисто продольные или поперечные, то поперечные моды не дают существенного вклада до тех пор, пока процессы переброса не станут важны. В зонной картине взаимодействия продольных фононов вызывают изменения плотности продольных мод, приводящие к сужению (сжатию) или расширению зонной щели. Этот эффект можно описать с помощью параметров деформации.

Электрон-фононное взаимодействие ведет к другим эффектам, а именно к акустоэлектрическим [32], таким, как фононное увлечение [33], акустическое усиление [34] и междолинный механизм рассеяния [33], и к ослаблению ультразвука. Общие обзоры по акустоэлектрическим эффектам сделал Айншпрух [35], Спектор [36] и недавно Мейер и Йоргенсен [37]. В указанных обзорах есть много ссылок на работы в этой области. Электрон-фононные эффекты появляются во многих областях физики, которые здесь даже не упомянуты; для дальнейшего ознакомления следует посмотреть обзор Шема и Займана [38] и книги, посвященные полупроводникам и сверхпроводникам. Большинство теоретических работ написано на языке функций Грина. В книгах, в которых рассматриваются указанные явления, обычно обсуждается электрон-фононная связь.

В табл. 8.5 показаны три примера  $I_{\mathbf{k}_j}(p_i, p_f)$  [выражение (8.33б)]. В первом столбце даны некоторые черты соответствующего приближения, но для подробного знакомства с деталями вывода следует обратиться к указанному первоисточнику (второй столбец).

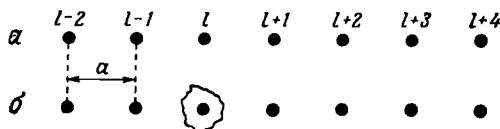
## Вид матрицы электрон-фононной связи для некоторых моделей

Модель	Литература	$I_{\mathbf{k}j}(\mathbf{p}_l, \mathbf{p}_l')$	Определения
Жесткий ион (метод Вигнера — Зейтца)	[39]	$-ie(\mathbf{k}) \cdot (\mathbf{k} + \mathbf{K}) D_0 G(\mathbf{k}, \mathbf{q}_0)$	$D_0 = U(q_0) - E_0$ $U(q_0)$ — энергия электрона на границе ячеек Вигнера — Зейтца $E_0$ — энергия электрона $\mathbf{p} = 0$ (т. е. наименьшая) $G(\mathbf{k}, \mathbf{q}_0) = G(x) \equiv 3x^{-3}(x \cos x - \sin x)$ (ср. с функцией рассеяния для прямоугольной ямы)
Деформированный потенциал (малые $k$ )	[38]	$-i \frac{\hbar}{2m^*} \{e(\mathbf{k}j) \cdot [\mathbf{p}_l(\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_l) + \mathbf{p}_l'(\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_l')]\}$	$m^*$ — параметр, близкий по величине массе свободного электрона
Метод Бардина	[23, 40]	$i \frac{k}{\sqrt{Nm}} \left[ \frac{Ne^2}{\epsilon_0 k^2} + \gamma D_0 G(\mathbf{k}, \mathbf{q}_0) \right]$	$\epsilon_0$ — проницаемость свободного пространства
Модель Хартри (экранировка Ферми — Томаса для длинных волн)			$\gamma = \frac{ \Psi_0(\mathbf{q}_0) ^2}{\langle  \Psi_0(\mathbf{q}) ^2 \rangle}$ $G(x)$ и $D_0$ , как в модели жестких ионов

### § 8. Обобщенное возбуждение кристалла (генералон)

Периодическая структура кристалла определяет свойства любого возбуждения, движущегося в кристалле. Какова бы ни была природа возбуждения, всегда проявляются определенные характерные черты его. Имея в виду это обстоятельство, можно попытаться извлечь наиболее характерные свойства любого возбуждения, которое мы будем называть «генералоном».

Для определенности попытаемся сделать это вначале для одноатомного одномерного кристалла, который представлен на фиг. 8.4, *a* и у которого все атомы находятся в основном (наинизшем) состоянии. На фиг. 8.4, *б* показана та же решетка, но атом в узле *l* возбужден. Мы не будем сейчас уточнять, какого рода это возбуждение — смещение, колебание, ионизация, орбитальное возбуждение, спиновое и т. д.; мы не уточняем его происхождения, мы



Фиг. 8.4. Одномерная решетка.

*a* — все атомы в наинизшем состоянии  $|0\rangle$ ; *б* — атом *l* в состоянии  $|f\rangle$ , а другие в состоянии  $|0\rangle$ .

постулируем только, что атом в *l*-м узле находится в ином состоянии, чем все другие. В том случае, когда атомы изолированы, возбуждение *f* все время связано с позицией *l*, а остальные атомы находятся в основном состоянии. Однако, если связь между соседними атомами зависит от координат, которые также описывают возбужденное состояние *f*, последнее с конечной вероятностью может передаться другому атому.

Гамильтониан всей линейной цепочки из *N* атомов имеет вид

$$H = \sum_{l=1}^N H_l + \frac{1}{2} \sum_{ll'} V_{ll'}, \quad (8.34)$$

где  $H_l$  — гамильтониан изолированного атома и  $V_{ll'}$  — энергия взаимодействия атомов *l* и *l'*; штрих у суммы указывает, что члены  $l = l'$  исключены. Вид  $V_{ll'}$  зависит от природы возбуждения. Предположим, что в цепочке из *N* атомов есть только один возбужденный атом, тогда состояние (всей цепочки) записывается в виде  $|l(f), 0\rangle$  (т. е. все атомы находятся в состоянии  $|0\rangle$ , за исключением атома *l*, который находится в состоянии  $|f\rangle$ ). Так как это возбужденное состояние не локализовано в *l*-м узле, то имеется конечная вероятность того, что его можно обнаружить в любом из *N* узлов цепочки. Поэтому решение уравнения Шредингера

гера для такой системы

$$(H - E) \Phi^f = 0 \quad (8.35)$$

является линейной комбинацией состояний  $|l(f), 0\rangle$ , где  $l$  может быть любым узлом:

$$\Phi^f = N^{-1/2} \sum_{l=1}^N b_l |l(f), 0\rangle \quad (8.36)$$

( $N^{-1/2}$  — нормировочный множитель), т. е.

$$P_l = \frac{(b_l)^2}{N}, \quad (8.37a)$$

$$\sum_l P_l = 1; \quad (8.37b)$$

здесь  $P_l$  — вероятность того, что возбуждение находится в узле  $l$ . Подставляя выражение (8.36) и (8.34) в уравнение Шредингера (8.35) и образуя произведение Дирака с  $\langle l'(f), 0 |$ , получаем

$$\sum_l \left[ b_l \langle l'(f), 0 | \sum_l H_l + \frac{1}{2} \sum_{\substack{l'' \\ l'''}}' V_{l'l''} - E | l(f), 0 \rangle \right] = 0, \quad (8.38a)$$

откуда

$$b_{l'} \left( NE_0 + \Delta E^f + \frac{1}{2} \sum_{\substack{l'' \\ l'''}}' V_{l'l''} - E \right) + \sum_l' M_{l'l} b_l = 0, \quad (8.38b)$$

где  $\Delta E^f$  — энергия возбуждения изолированного атома,  $E_0$  — энергия основного состояния изолированного атома, а третий член в скобках — потенциальная энергия взаимодействия атомов, если возбуждение локализовано на одном из них. Поэтому мы можем написать

$$\sum_{l(\neq l')} M_{l'l} b_l - \varepsilon^f b_{l'} = 0, \quad (8.39a)$$

где

$$M_{l'l} \equiv \langle l(f) | l'(0) | V_{l'l} | l(f) | l(0) \rangle \quad (8.39b)$$

и  $\varepsilon^f$  — энергия, связанная с движением возбужденного состояния (т. е. энергия передачи возбуждения или, формально говоря, энергия, равная полной энергии за вычетом энергии цепочки в случае, если возбуждение не распространяется). Матрица  $M_{l'l}$  определяет переход из состояния: атом  $l'$  возбужден, атом  $l$  в основном состоянии — в состояние: атом  $l$  возбужден, атом  $l'$  в основном состоянии.

Вид решения уравнения (8.39a) можно найти, используя трансляционную симметрию решетки. Если ввести периодические граничные условия, согласно которым все атомы идентичны, то веро-

ятность найти атом в возбужденном состоянии будет одинакова для всех атомов. Из уравнений (8.36) и (8.37) получаем

$$|b_l|^2 = 1, \quad (8.40a)$$

общее решение этого уравнения имеет вид

$$b_l = e^{ikhla}, \quad (8.40б)$$

т. е. амплитуда вероятности зависит только от фазового множителя, в показателе которого стоит волновой вектор (см. § 3 гл. 2):

$$k = \frac{2\pi}{Na} n, \quad (8.40в)$$

где  $n$  — целое число в интервале

$$-\frac{1}{2}N < n \leq \frac{1}{2}N. \quad (8.40г)$$

Подставляя (8.40б) в уравнение (8.39а), находим, что  $\epsilon^f$  имеет ряд решений, каждое из которых характеризуется определенным значением  $k$ . Следовательно, можно написать

$$\epsilon_k^f = \sum_{l(\neq l^f)} M_{l^f l} e^{ik a(l-l^f)}, \quad (8.41)$$

это есть дисперсионное соотношение для нашего генералона.

Если предположить, что возбуждение передается только ближайшему атому ( $l' \pm 1$ ), то сумма по  $l$  в соотношении (8.41) сведется к сумме двух членов. Кроме того, если считать, что возбуждение не имеет предпочтительного направления движения, то вероятности движения возбуждения от узла  $l$  к узлу  $l = l' + 1$  или от узла  $l$  к узлу  $l = l' - 1$  будут равны; следовательно,

$$M_{l^f, l^f+1} = M_{l^f, l^f-1} \equiv M.$$

Дисперсионное соотношение для генералона (8.41) упрощается и принимает вид

$$\epsilon_k^f = M e^{ika} + M e^{-ika} = 2M \cos ka. \quad (8.42)$$

Эти простые соображения показывают, что для любого хорошо определенного возбужденного состояния  $f$ , связанного с изолированным атомом, мы получаем полосу из  $N$  состояний, причем каждое состояние определяется величиной  $k$ , лежащей в интервале (8.40г). Хотя в качестве одного из примеров локализованного возбуждения мы взяли «смещение», на самом деле так можно рассматривать лишь оптические моды с малыми  $k$ . Энергии только этих оптических мод приблизительно локализованы в узле решетки. Поэтому результат (8.42) мы считаем «оптическим», а не «акустическим».

Обобщение на трехмерный случай достигается легко; дисперсионное соотношение, соответствующее (8.42), имеет вид

$$\epsilon_{\mathbf{k}}^f = \sum_{l(\neq l')} M_{1,l} e^{i\mathbf{k} \cdot (l-l')}, \quad (8.43a)$$

где

$$\mathbf{l} \equiv \sum_{\alpha} l_{\alpha} \mathbf{a}_{\alpha}, \quad \alpha = 1, 2, 3, \quad (8.43b)$$

$$\mathbf{k} = \sum_{\alpha} \frac{2\pi}{N_{\alpha}} n_{\alpha} \mathbf{b}_{\alpha}, \quad (8.43b)$$

$$-\frac{1}{2} N_{\alpha} < n_{\alpha} \leq \frac{1}{2} N_{\alpha}, \quad (8.43г)$$

$$N = N_1 N_2 N_3 = \text{Число атомов}, \quad (8.43д)$$

$\mathbf{b}_{\alpha}$  — базисный вектор обратной решетки. Следовательно, для случая взаимодействия только ближайших соседей в простой кубической решетке имеем

$$\epsilon_{\mathbf{k}}^f = 2M \sum_{\alpha} \cos k_{\alpha} a. \quad (8.44)$$

Эти генералоны можно рассматривать как частицы (по другой терминологии — квазичастицы) с эффективной массой, которая для малых  $\mathbf{k}$  определяется формулой

$$m^* \equiv \hbar^2 \left( \frac{\partial^2 \epsilon_{\mathbf{k}}}{\partial k^2} \right)^{-1} = \frac{\hbar^2}{2Ma^2}. \quad (8.45)$$

Интуитивно формула (8.45) понятна: большому значению  $M$  соответствует более сильное взаимодействие, означающее, что возбуждение передается более легко (меньшая эффективная масса); точно так же зависимость от  $a$  (обратно пропорциональна  $a^2$ ) согласуется с тем, что движение замедляется, когда атомы располагаются ближе друг к другу, при этом только необходимо принимать во внимание изменение  $M$  в зависимости от  $a$ .

До сих пор мы предполагали, что в кристалле имеется только один из этих генералонов. Допустим, что в возбужденном состоянии  $f$  находятся два (различных) атома. При условии, что эти возбужденные состояния не находятся близко друг к другу (и, следовательно, возможным взаимодействием между ними можно пренебречь), оба генералона остаются независимыми. Однако, если они находятся близко, энергия изменяется на величину, равную разности энергии взаимодействия двух возбужденных атомов и энергии взаимодействия одного возбужденного атома с одним атомом, находящимся в основном состоянии. Возможность первого взаимодействия учитывается нашим уравнением Шредингера. К чему это ведет, мы увидим позже. Изложенная теория в основном приемлема для небольшого числа генералонов (вероятность

того, что два близко расположенных атома одновременно окажутся возбужденными, пренебрежимо мала); когда генералонов становится много, следует учитывать взаимодействия между ними и «собственные энергии». В § 10 настоящей главы приведена иллюстрация этого положения.

Наконец, рассмотрим, как можно создать генералон. Пусть кристалл подвергается действию «луча энергии», характеризуемого волновым вектором  $Q$ . Связь между лучом и атомами будет зависеть от параметра луча (фазового множителя); для описания состояния атомов требуется ввести координаты, скажем  $C(A, \xi)$ . Вероятность того, что кристалл перейдет из основного состояния  $\Phi_0$  в состояние  $\Phi_k$  и при этом появится один генералон  $k$ , определяется матричным элементом

$$B_{k0} = \langle \Phi_k^t | e^{i(Q \cdot r - k \cdot r^t)} C(A, \xi) | \Phi_0 \rangle. \quad (8.46)$$

Используя уравнение (8.36) для трехмерного пространства, легко найти, что условия возбуждения имеют вид

$$B_{k0} \neq 0, \quad \text{если только } Q = k. \quad (8.47)$$

Возбуждение связано с состоянием кристалла, включающим все атомы, а не с отдельным атомом, от которого оно распространяется. Исходя из этого, выражение (8.47) можно считать условием того, что возбуждающая энергия (луч) находится в фазе с возбуждением, к которому подводится энергия. Кроме того, энергия кванта луча должна быть такой, чтобы можно было достичь порога рождения локализованного возбуждения. Этот порог равен  $\Delta E^t$  плюс изменение энергии взаимодействия  $\Delta V$  системы, если один атом возбужден. Следовательно, если  $M_{l'l}$  — положительная величина, мы могли бы ожидать, что существует резкое начало поглощения при  $\Delta E^t + \Delta V$ , следующее за полосой поглощения частот, удовлетворяющих условию (8.47). Однако это правило отбора идеализировано. В реальном кристалле несовершенства и взаимодействия с другими генералонами (этого же или другого происхождения) допускают большое число различных возможностей.

Так как для всех возбуждений межатомная связь  $V_{ll'}$  является функцией расстояния между атомами  $l$  и  $l'$  и так как фононы вызывают скоррелированные по фазе смещения атомов, то в принципе фононы могут взаимодействовать с любым генералоном. На практике величина этого взаимодействия зависит от многих факторов, и эффект может потонуть в море сложностей.

## § 9. Экситоны

Основное дальнедействующее взаимодействие между атомами молекулярного кристалла — это слабые силы притяжения Ван-дер-Ваальса, которые обсуждались в § 6 гл. 2. Благодаря этому

взаимодействию электронное возбуждение одного атома может передаться другому такому же атому. Таким образом, в нашем рассмотрении генералонов межатомная связь  $V_{ll'}$  дается выражением (2.31) (если мы рассматриваем только диполь-дипольный вандерваальсовский член). Так как мы имеем дело с относительно слабым взаимодействием, то теория возмущений могла бы дать адекватное приближение для этих кристаллов. Следуя общим соображениям предыдущего параграфа, основное состояние (все атомы не возбуждены) мы запишем в виде произведения невозмущенных (изолированных) атомных волновых функций:

$$|l(0), 0\rangle = \sum_{i=1}^N |0\rangle_i. \quad (8.48a)$$

Волновая функция состояния, в котором возбужден только один атом  $l$ , имеет вид

$$|l(f), 0\rangle = |f\rangle_l \prod_{l'=1}^N |0\rangle_{l'}, \quad (8.48b)$$

где произведение  $\Pi'$  не содержит члена  $l' = l$ . Поэтому состояние кристалла, когда возбуждение может быть в любом узле [выражение (8.36)], можно записать в виде

$$\Phi^f = N^{-1/2} \sum_l |f\rangle_l \prod_{l'=1}^N |0\rangle_{l'}. \quad (8.49)$$

Влияние взаимодействий между атомами ведет к изменению энергии основного состояния  $NE_0$  (где  $E_0$  — энергия основного состояния атома) на величину

$$\Delta E_0^{(1)} = \frac{1}{2} \sum_{l \neq l'} \langle l'(0), 0 | V_{ll'} | l'(0), 0 \rangle. \quad (8.50)$$

Полное изменение энергии при возбуждении одного атома в состояние  $f$  равно

$$\Delta E = \Delta E^f + \Delta V + \varepsilon^f, \quad (8.51a)$$

где  $\Delta E^f$  — разность энергий между основным и возбужденным состояниями атома;  $\Delta V$  — изменение энергии взаимодействия, когда один атом возбужден;  $\varepsilon^f$  — энергия, связанная с переносом возбуждения. В приближении первого порядка по возмущению имеем

$$\Delta V = \sum_{l(\neq l')} [\langle l'(f) l(0) | V_{ll'} | l'(f) l(0) \rangle - \langle l'(0) l(0) | V_{ll'} | l'(0) l(0) \rangle], \quad (8.51b)$$

а  $\varepsilon^f$  определяется решением уравнения (8.39a) с

$$M_{l'l} = \langle l(f) | [\langle l'(0) | V_{ll'} | l'(f) \rangle] | l(0) \rangle, \quad (8.52)$$



т. е. мы используем невозмущенные состояния (8.486). Таким образом, если известны атомные волновые функции  $|0\rangle$  и  $|f\rangle$ , мы можем легко вычислить матрицу переноса энергии  $M_{fi}$ .

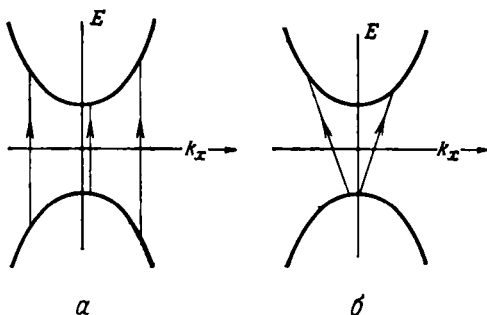
Применение теории возмущений в данном случае есть, по существу, приближение «сильной связи». Этот тип генералона представляет собой экситон Френкеля [41]. Понятие атомного возбуждения, динамическое поведение которого определяется периодичностью решетки и которое с вероятностью  $1/N$  связано с определенным атомом, справедливо в тех кристаллах, где атомные волновые функции лишь слабо перекрываются с волновыми функциями соседних атомов. Так как все электронные состояния в молекулярных кристаллах строго локализованы, то они попадают в эту категорию (атомного возбуждения). Некоторые ионные кристаллы также имеют экситонные состояния Френкеля, однако есть кристаллы, в которых перекрытие таково, что возбужденный электрон локализован в большем объеме, который может содержать несколько атомов [42, 43].

Ваннье [44] рассмотрел другой предельный случай, когда перекрытие волновых функций велико и электронные орбиты могут быть много больше межатомного расстояния. Когда атом возбужден, электрон совершает скачок в более высокое состояние, оставляя «дырку» в нижнем состоянии. В экситонном состоянии Френкеля электрон и дырка существуют в одном узле. Как только расстояние между электроном и дыркой возрастает, кулоновское притяжение между ними экранируется другими атомами для расстояний, больших пяти или шести межатомных. Диэлектрическая среда уменьшает притяжение в  $\epsilon$  раз. Поэтому для кристаллов с малой щелью между зонами и большой относительной восприимчивостью (т. е. для таких полупроводников, как германий и кремний) пары электрон — дырка слабо связаны и разделены обычно 100 межатомными расстояниями.

Так как мы рассматриваем только металлы (в металлах электронные состояния не локализованы и тепловые возбуждения малы при нормальной и низкой температурах), то для нас интересны нижние состояния в валентной зоне, откуда электрон «прыгает» в полосу проводимости. В этом случае система не проводит электрический ток, так как отрицательный электрон и положительная дырка связаны вместе кулоновским притяжением. Связанная пара электрон — дырка движется через кристалл как целое и называется «экситон Ваннье» (или «экситон Мотта»). Так как электрон и дырка не находятся более в одном узле, то изолированные атомные волновые функции для приближений не подходят, это положение аналогично модели «почти свободных электронов» и, следовательно, нужно использовать волновые функции, представляющие кристалл в целом. На электрон (и дырку) действует постоянный потенциал со стороны других электронов, а влияние

решетки учитывается с помощью введения эффективной массы. Теоретический анализ спектра этого состояния дал Эллиотт [45].

Некоторые кристаллы не удовлетворяют ни одному из этих критериев: локализованная пара электрон — дырка имеет размеры порядка одного-двух межатомных расстояний, что не достаточно велико, чтобы возник экситон Ваннье, и не достаточно мало для возникновения экситона Френкеля. Распространение идеи Френкеля на эту область обсуждает Оверхаузер [42] и Декстер [43]. Описать такие кристаллы значительно более сложно; в некоторых



Фиг. 8.5. Переходы между одночастичными состояниями (полосами).  
 а — прямые; б — косвенные.

случаях приходится использовать элементы обеих моделей (в ксеноне [46] наблюдались экситоны, подобные экситонам Френкеля и Ваннье).

Экситоны прежде всего интересны с точки зрения их связи с оптическими свойствами твердых тел. Если электрон  $\mathbf{p}$  из валентной зоны возбужден в зону проводимости и имеет там волновой вектор  $\mathbf{p}'$ , то полный импульс

$$\mathbf{Q} = \mathbf{p}' - \mathbf{p}, \tag{8.53}$$

так как дырка ведет себя, как электрон с волновым вектором  $-\mathbf{p}$ . Далее, если это состояние создано путем поглощения фотона, то  $\mathbf{p}' \approx \mathbf{p}$ ; такой переход называют прямым переходом. На энергетической диаграмме прямые переходы обычно представляются вертикальными линиями, соединяющими эти состояния, как показано на фиг. 8.5, а.

В процессе поглощения фотона могут одновременно участвовать другие возбуждения в кристалле, тогда условие сохранения импульса принимает вид (если участвует какой-то другой генералон)

$$\mathbf{p}' - \mathbf{p} \pm \mathbf{k} \approx 0. \tag{8.54}$$

Это ведет к возможности не прямых переходов, которые представлены на фиг. 8.5, б наклонными линиями. Наиболее важные из них — экситон-фоонные состояния.

Поскольку существуют различные фоонные ветви для данного  $\mathbf{k}$ , то имеется ряд пиков поглощения, возникающих в результате переходов, разрешенных требованиями симметрии. Такое рассмотрение обсуждается, например, Мак-Клином [47] и Эллиотом и Лаудоном [48]. При очень низких температурах существует мало фоонов, поэтому существенны лишь процессы рождения фоонов [знак «-» в соотношении (8.54)]; при высоких температурах оба процесса, и рождение, и уничтожение фоонов, дают вклад в оптическое поглощение. Распределение интенсивности поглощения зависит от связи между фотонным и электронным состояниями и от связи между электроном и фооном (для не прямых переходов).

Гамильтониан, в котором учтена связь (в первом порядке) между экситонными состояниями и фоонами, имеет вид

$$H = \sum_{f\sigma} E_{f\sigma} b_{f\sigma}^{\dagger} b_{f\sigma} + \sum_{\mathbf{k}j} \hbar\omega(\mathbf{k}j) \left( a_{\mathbf{k}j}^{\dagger} a_{\mathbf{k}j} + \frac{1}{2} \right) + \sum_{\substack{f\sigma \\ f'\sigma' \\ \mathbf{k}j}} \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{f} + \mathbf{f}') D(\mathbf{k}j; f\sigma, f'\sigma') b_{f\sigma}^{\dagger} b_{f'\sigma'} (a_{-\mathbf{k}j}^{\dagger} + a_{\mathbf{k}j}), \quad (8.55)$$

где  $E_{f\sigma}$  — энергия экситона  $f\sigma$ ,  $\mathbf{f}$  — волновой вектор,  $\sigma$  — ветвь (поперечная или продольная, возникающая из орбитальных  $p$ -состояний, ориентированных параллельно или перпендикулярно  $\mathbf{f}$ ),  $b$  — экситонные операторы в представлении вторичного квантования и  $D$  — параметр связи. Этот параметр зависит от типа экситона и фоона. Его вид определяется свойствами атомов и кристаллов [49, 50]. Если теория возмущения справедлива (она часто неверна для этой связи), то вероятности переходов находятся по формуле (5.36), где гамильтониан  $H'$  имеет вид третьего члена в выражении (8.55) (на самом деле здесь содержатся два члена — один для поглощенного фоона и один для рожденного фоона). Эти выражения позволяют вычислить спектры поглощения и в простых случаях дают разумные предсказания. В большинстве случаев наблюдаемые спектры чрезвычайно сложны, и их интерпретация требует очень тщательного анализа.

Свойства экситонов рассматриваются в следующих статьях: Эллиотта [51] (полупроводники), Хакена [52] (приближение многих тел), Мак-Клура [53] (молекулярные кристаллы), Кнокса [54] (общая теория), а также в ряде статей в трудах Конференции по оптическим свойствам твердых тел [55]. Взаимодействия между экситонами и фоонами подробно обсуждаются в работах Тоязавы [49, 50].

## § 10. Магноны

Если атомное возбуждение связано только с изменением спинового состояния, а электрон сильно локализован в узле решетки, то соответствующее низкоэнергетическое возбуждение представляет собой спиновую волну, или магнон. Опрокидывание спина может распространяться по решетке благодаря обменному взаимодействию Гейзенберга, которое связывает спины различных атомов. Дисперсионные соотношения для магнонов зависят от структуры кристалла, типа магнитных ионов и величины обменного взаимодействия.

Основы теории и свойства ферромагнитных и антиферромагнитных магнонов см. у Киттеля [56].

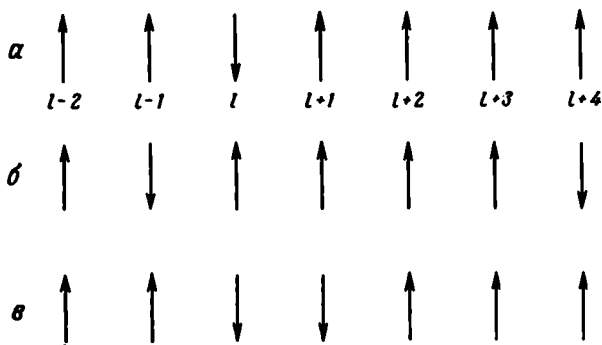
Так как вероятность того, что спиновое возбуждение локализовано в каком-либо определенном узле, равна  $1/N$ , можно говорить об отклонениях спина, которые в каждом узле имеют одинаковую величину, но отличаются по фазе, т. е. говорить о возникновении волны. (Физически это означает, что магнитный диполь с моментом  $2S$ , соответствующим перевертыванию спина, распределен по  $N$  магнитным узлам, причем  $z$ -компонента спина в каждом узле уменьшается на  $2S/N$ . Это возможно, например, в случае, если спин отклоняется от оси  $z$  и прецессирует вокруг нее так, что  $S_z = S - a_1^\dagger a_1$  — постоянная величина,  $S_x$  и  $S_y$  определяются фазой, а  $a_1^\dagger$  и  $a_1$  — операторы спина. Эти операторы с помощью фурье-преобразования можно представить как операторы рождения и уничтожения магнонов, аналогичные фоновым операторам.) Однако прежде чем использовать эти волноподобные свойства, вернемся к схеме атомных энергетических уровней.

Если перевернулся один спин, мы можем провести рассмотрение, следуя общим идеям § 8 настоящей главы. Для ясности вновь обратимся к одномерной решетке.

Предположим теперь, что перевернулся еще один спин. Возможные варианты этого события представлены на фиг. 8.6, *б* и *в*. Если второй спин находится вне области обменного взаимодействия с первым спином (фиг. 8.6, *б*), то спиновые волны, возникающие при этом, независимы. Однако взаимодействие двух параллельных спинов отличается от взаимодействия двух антипараллельных спинов, так что, если перевернулись два близко расположенных спина (фиг. 8.6, *в*), гамильтониан и, следовательно, энергия спиновой волны изменяются. Энергия пары перевернутых спинов уменьшается при их сближении, поэтому они стремятся находиться по соседству друг с другом, что приводит к появлению модифицированных спиновых волн. Продолжая эти рассуждения, можно представить себе многоспиновые комплексы, которые движутся в решетке и взаимодействуют с другими спиновыми комплексами. Поэтому понятие простого магнона справедливо только

при низких температурах, когда число возбужденных спиновых состояний мало (т. е.  $a_i^+ a_i / S \ll 1$ ).

Обменное взаимодействие сильно зависит от межатомного расстояния. Оно изменяется при периодических смещениях атомов, вызываемых фононами. Очевидно, можно ожидать, что связь между магнонами и фононами подчиняется законам сохранения. Гамильтониан взаимодействия представляет собой особый случай гамильтониана (8.55). Рассмотрим рассеяние магнона фононом, в результате которого магنون переходит из состояния  $f$  в состоянии  $f'$ .



Фиг. 8.6. Линейная цепочка магнитных ионов.

$a$  — один спин перевернут;  $b$  — два спина перевернуты;  $c$  — перевернуты два соседних спина.

Энергия, переданная из фононной системы в магنونную, равна

$$\dot{U} = - \sum_{\mathbf{k}j} \hbar \omega(\mathbf{k}j) \frac{d}{dt} (n(\mathbf{k}j)). \quad (8.56)$$

Используя вероятность перехода (5.386), приводим (8.56) к виду

$$\begin{aligned} \dot{U} = & - \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\substack{\mathbf{k}j \\ f}} \hbar \omega(\mathbf{k}j) |D(\mathbf{k}; f, f')|^2 \times \\ & \times [n_f (n_f + 1) (n(\mathbf{k}j) + 1) - n_f (n_f + 1) n(\mathbf{k}j)] \times \\ & \times \delta(E_f - E_f + \hbar \omega(\mathbf{k}j)) \Delta(f' - f + \mathbf{k}), \quad (8.57) \end{aligned}$$

где  $D$  определяет связь между системами. Величина  $D$  зависит от обменной энергии при относительных смещениях ионов  $u^{ll'}$  и определяется формулой

$$\begin{aligned} D(\mathbf{k}; f, f') = & 2S \sum_{r_0^{ll'}} e(\mathbf{k}j) \left[ \frac{8\hbar}{mN\omega(\mathbf{k}j)} \right]^{1/2} J(u^{ll'}) \times \\ & \times [e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_0^{ll'}} - e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_0^{ll'}} - 1 + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_0^{ll'}}], \quad (8.58) \end{aligned}$$

где  $J(u^{ll'})$  — модифицированный обменный интеграл.

Двухфононные процессы также вносят вклад во взаимодействие, однако процессы, при которых два фонона рождаются либо поглощаются, играют значительно менее важную роль, чем рассеяние, соответствующее рождению и поглощению одного фонона. Это — процесс рамановского типа, при котором фонон  $k_j$  и магنون  $f\sigma$  рассеиваются, образуя фонон  $k'j'$  и магنون  $f'\sigma'$ .

В антиферромагнетике, где имеются две подрешетки, следует ввести два параметра взаимодействия  $D_1$  и  $D_2$ , которые описывают связь между параллельными и антипараллельными спинами. Учитывая три члена (появляющиеся в результате взаимодействия между спинами одной подрешетки, спинами другой подрешетки и между подрешетками), можно провести анализ для случая антиферромагнитного кристалла, который оказывается ненамного сложнее анализа для случая ферромагнитного кристалла.

Общее рассмотрение магнонов дали Маттис [57] и Кеффер [58], а взаимодействие магнонов с фононами обсудили Сингх и Упадхайя [59, 60], а также Кеффер на стр. 203—220 в статье [58]. Первое предположение о таком взаимодействии принадлежит Ахизеру [61], а примеры современного рассмотрения приведены в работах Мейсснера [62] (включены ангармонические эффекты) и Холдена и др. [63] (включены экспериментальные данные).

## § 11. Возбуждения, связанные с несовершенствами кристалла

Эта книга почти полностью посвящена рассмотрению совершенных кристаллов. В конце большинства тем мы указываем дальнейшее направление их развития. Этот параграф носит такой же характер; все свойства фононов, которые мы обсудили, следует пересмотреть с учетом несовершенства реальных кристаллов. Здесь дается сжатое изложение влияния простых дефектов на колебания решетки.

Наименьшее отклонение от совершенного кристалла представляет собой атом примеси, замещающий атом матрицы в узле решетки. Этот атом вызывает локальное изменение межатомных сил. Если примесь представляет собой атом того же сорта, что и атом матрицы, но другой массы (изотопическая примесь), можно полагать, что силовые постоянные останутся такими же, как и у совершенной решетки. Действие такой примеси сводится к введению добавочной частоты (более высокой, чем у мод совершенного кристалла) или резонанса (внутри обычного интервала). Добавочная частота (локальная мода) появляется, если примесь легче, чем изотопическая матрица (она исчезает, когда массы имеют одинаковую величину); резонанс связан с более тяжелой примесью. Многие примеси хорошо описываются на уровне таких представлений, даже если они не являются изотопами элемента матрицы.

В общем случае мы должны заменить некоторые из значений этих масс и силовых постоянных в уравнении движения значениями, соответствующими примесным атомам и взаимодействию атомов примеси с атомами матрицы. (В случае если концентрации примеси велики, следует учесть также взаимодействие примесь — примесь. Однако здесь мы рассматриваем малые концентрации примеси, так что каждый атом примеси можно считать изолированным от других атомов примеси, а его окружение — образующим в остальном совершенную решетку.)

Положим, что примесь локализована в  $l$ -м узле и имеет массу  $M'$ , а взаимодействие с атомами матрицы есть  $\phi''_{\alpha\beta}$ . Величины

$$\Delta M \equiv M' - M, \quad (8.59a)$$

$$\Delta \phi''_{\alpha\beta} \equiv \phi''_{\alpha\beta} - \phi''_{\alpha\beta} \quad (8.59b)$$

определяют отклонение движения примесного атома от движения атома, идентичного тем, которые образуют матрицу. Уравнение движения примесного атома можно записать в виде (1.9) используя правило суммирования по нему индексу, определенное в § 4 гл. 1):

$$M' \ddot{u}'_{\alpha} + \phi''_{\alpha\beta} u'_{\beta} = 0. \quad (8.60a)$$

Уравнение (8.60a) можно переписать иначе:

$$M \ddot{u}'_{\alpha} + \phi''_{\alpha\beta} u'_{\beta} + \Delta M \ddot{u}'_{\alpha} + \Delta \phi''_{\alpha\beta} u'_{\beta} = 0, \quad (8.60b)$$

или, определяя

$$C''_{\alpha\beta} \equiv -\Delta M \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{ll'} + \Delta \phi''_{\alpha\beta}, \quad (8.60b')$$

можно привести уравнение (8.60b) к виду

$$M \ddot{u}'_{\alpha} + \phi''_{\alpha\beta} u'_{\beta} + C''_{\alpha\beta} u'_{\beta} = 0. \quad (8.61)$$

Совершенный кристалл в гармоническом приближении мы описывали с помощью функции Грина  $G^0$  (§ 6 гл. 6), теперь мы можем определить функции Грина  $G$  для несовершенной решетки, причем сингулярности этих функций соответствуют резонансам. Функции Грина связаны с помощью матрицы  $C$  соотношением [64]

$$G = (1 + G^0 C)^{-1} G^0 = G^0 + G^0 C G^0 + G^0 C G^0 C G^0 + \dots \quad (8.62)$$

Так как область взаимодействия — это малая область вблизи дефекта, матрица  $C$  является конечной и ее достаточно распространить только на взаимодействующие узлы решетки. В особом случае изотопической примеси (о которой мы уже говорили) матрица  $C$  — диагональная матрица, так как  $\Delta \phi = 0$ . Согласно § 5 гл. 1 [в частности, из уравнения (1.11)], решение уравнения (8.61) при  $C = 0$

имеет вид

$$\omega^2 \equiv \omega_0^2(\mathbf{k}) = \sum_{l'} \frac{1}{M} \phi_{\alpha\beta}^{ll'} e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'})}, \quad (8.63a)$$

причем мода, смещающая атом из положения  $\mathbf{r}^l$ , определяется собственным вектором

$$\xi(\mathbf{r}^l) = \xi_0 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}^l}. \quad (8.63b)$$

Если мы теперь поместим изотопический дефект в  $l = 0$ , то

$$C_{\alpha\beta}^{ll'} = -\Delta M \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{ll'}, \quad (8.64)$$

и уравнение (8.61) примет вид

$$-M \omega^2 \xi(\mathbf{r}^l) + \phi_{\alpha\beta}^{ll'} \xi(\mathbf{r}^{l'}) - \Delta M \omega^2 \xi(0) \delta_{\alpha\beta} \delta_{l0} = 0. \quad (8.65)$$

Представляя  $\xi(\mathbf{r}^l)$  в виде ряда Фурье:

$$\xi(\mathbf{r}^l) = \sum_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}^l}, \quad (8.66a)$$

или, наоборот,

$$\xi_{\mathbf{k}} = \sum_l \xi(\mathbf{r}^l) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}^l}, \quad (8.66b)$$

умножая уравнение (8.65) на  $e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}^l}$  и суммируя по всем  $l$ , получаем

$$-M \omega^2 \xi_{\mathbf{k}} + \phi_{\alpha\beta}^{ll'} \xi_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}^{l'} - \mathbf{r}^l)} - \Delta M \omega^2 \xi(0) \delta_{\alpha\beta} \delta_{l0} = 0. \quad (8.67)$$

Используя результат (8.63a), находим решение уравнения (8.67):

$$\xi_{\mathbf{k}} = \frac{\Delta M \omega^2 \xi(0)}{M(\omega_0^2(\mathbf{k}) - \omega^2)}; \quad (8.68)$$

его можно просуммировать по  $\mathbf{k}$ , что даст соотношение для частоты, связанной с примесью:

$$\sum_{\mathbf{k}} \frac{\Delta M \omega^2}{M[\omega_0^2(\mathbf{k}) - \omega^2]} = 1, \quad (8.69)$$

так как, согласно уравнению (8.66a),

$$\xi(0) = \sum_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k}}.$$

Если атом замещения не является изотопом атомов матрицы, следует учесть влияние  $\Delta \phi_{\alpha\beta}^{ll'}$ . Из соображений, аналогичных указанным выше, находим, что выражение (8.69) принимает вид

$$\sum_{\mathbf{k}} \frac{\Delta M \omega^2 [1 - f(\mathbf{k}, \omega)]}{M(\omega_0^2(\mathbf{k}) - \omega^2)} = 1, \quad (8.70)$$

где  $f(\mathbf{k}, \omega)$  — функция, зависящая от силовой постоянной примеси — матрица, которая равна нулю в случае, когда атом замеще-



ния и атомы матрицы — изотопы. Такое же приближение справедливо, если дефектом является вакансия, однако в случае внедренного атома при суммировании появляются дополнительные члены.

Фононы могут рассеиваться точечными дефектами и связанными с ними модами. Теория рассеяния в этом случае подобна теории рассеяния на каком-либо центре, а именно на рассеянную плоскую волну налагается сферическая волна, интенсивность которой зависит от  $r$ ,  $\theta$ ,  $\phi$ , и мы рассматриваем асимптотическое решение <sup>1)</sup>. Все искажения или дефекты действуют на фононы и их динамику. Дефекты подразделяют согласно их «размерности» на точечные дефекты (нульмерные), линейные дислокации (одномерные), ошибки упаковки в плоскости (двумерные). Рассмотрение всех их можно найти в литературе; конечные концентрации примесей также можно учесть теоретически. Превосходное введение к этому предмету и изложение основ теории можно найти в обзорах Лифшица [65], Лифшица и Косевича [66] и Марадудина [67, 68]. Влияние одно- и двумерных дефектов на фононы недавно обсуждалось во многих работах, см., например, статью Агравала [69] (линейные дефекты).

## § 12. Сводка основных результатов

Так как эта глава сама по себе представляет сводку основных результатов по влиянию фононов на другие «частицы», этот параграф напоминает блоху Джонатана Свифта <sup>2)</sup>, однако мы закончим его немного быстрее.

Эффекты взаимодействия между *фотонами* и фононами разделяются на четыре группы. Первые из них связаны с *поглощением*: фотоны имеют *энергии*, сравнимые с энергиями фононов, но *длины волн* много больше ( $\sim 20\,000$  межатомных расстояний). Эти *инфракрасные* фотоны могут потратить свою энергию на рождение фононов, что вызывает *ослабление* луча, и количество энергии, поглощенной решеткой (в любом интервале частот), можно оценить, наблюдая зависимость *интенсивности прошедшей волны* от частоты. Очевидно, что *интенсивность прошедшей волны* также можно наблюдать как *функцию температуры*. Влияние температуры сводится к изменению относительного вклада процессов поглощения (в которых рождаются фононы) и процессов *испускания*

<sup>1)</sup> Подробное изложение теории рассеяния можно найти в работах [72, 73].— *Прим. перев.*

<sup>2)</sup> Так вот, — натуралисты отмечают, — за блохой  
Охотятся меньшие блохи,  
А тех кусают блохи, что меньше их,  
И так до бесконечности.

*Джонатан Свифт*

(Перевод Г. В. Левиной)

(в которых уничтожаются фононы и рождаются фотоны). При *низких температурах* важен только первый механизм. Наблюдаемое ослабление луча обусловлено *разностью* этих двух основных процессов, просуммированных по всем разрешенным комбинациям фононов; это всегда отвечает *полному поглощению* (до тех пор, пока не установится некоторая искусственная инверсная заселенность), так как *вероятность* рождения фононов пропорциональна  $(n + 1)$ , а вероятность их уничтожения пропорциональна  $n$ . В первую очередь нас интересовали основные процессы, поэтому мы не развивали общую теорию поглощения электромагнитного излучения твердым телом. Такую теорию можно найти в стандартных учебниках, и ее результаты легко связать с содержанием нашего обсуждения.

В отличие от инфракрасных фотонов *рентгеновские фотоны* имеют *импульсы*, сравнимые с импульсами фононов, хотя их энергии значительно больше (примерно в  $10^5$  раз). Так как энергии столь велики, фононная система не может поглотить рентгеновский фотон; здесь мы имеем дело с *рассеянием* фотона в другое состояние с новым импульсом. Процессы рассеяния могут приводить к рождению или уничтожению фононов; число фононов, участвующих в рассеянии, определяет *порядок* процесса; *нулевой* порядок соответствует *брэгговскому* рассеянию от кристалла (с учетом фактора Дебая — Уоллера).

*Оптические фотоны* представляют *промежуточный* случай; их энергии больше, а импульсы меньше, чем у фононов. Интересные для нас явления — *рамановское* и *бриллюэновское* рассеяния, в которых *неупругое* рассеяние фотонов связано с рождением или уничтожением фононов. Они различаются в *первом порядке* (включающем *оптические* или *акустические* фононы соответственно), но в более высоких порядках различие стирается. Во *втором порядке* (как и в рассеянии рентгеновских лучей) имеются *суммарные* и *разностные* полосы, соответствующие а) двум фононам, *существующим вместе* (либо до, либо после рассеяния), и б) одному фонону, *появляющемуся* вместо другого (один рождается, другой уничтожается в том же процессе). Процессы, приводящие к *увеличению* энергии фотонов, дают *антистоксовы* компоненты; процессы, приводящие к уменьшению энергии фотона, дают *стоксовы* компоненты. Зависимости интенсивности этих спектров рассеяния от температуры можно предсказать с помощью элементарных рассуждений.

Переходя к энергиям, еще большим, чем у рентгеновских лучей, мы приходим к  $\gamma$ -фотонам. Они могут быть испущены активными ядрами в решетке таким образом, что *энергия отдачи* принимается не ядром, а *решеткой в целом*. Следовательно, несмотря на громадную разницу энергий  $\gamma$ -фотонов и фононов, они все еще *связаны*. Этот процесс называется *мёсбауэровским* рассеянием,

по имени его первого наблюдателя. Методы, основанные на этом эффекте, используются для *обнаружения* определенных свойств, связанных с *дефектами* и *поверхностью*.

Наблюдать фононы можно с помощью фотонов и нейтронов, однако первые приносят лишь огорчения, а вторые заслуживают всяческих похвал <sup>1)</sup>. В то время как либо энергии фотонов, либо их импульсы, либо и те и другие выходят за пределы величин, соответствующих фононам, фононы и *медленные нейтроны* имеют энергии и импульсы, сравнимые по величине. Наблюдения *рассеяния нейтронов* дают наиболее *точные* данные по *дисперсии возбуждений в кристалле*, в особенности фононов. *Ширины линий* рассеянных нейтронов дают количественную информацию о *времени жизни* наблюдаемых фононов.

Взаимодействие между *электронами* и фононами имеет многочисленные проявления. В *полупроводниках* электронные состояния часто бывают связаны фононными процессами. Это ведет к *рассеянию электронов между полосами* и между состояниями в *одной и той же полосе*, которое можно наблюдать как эффект *переноса зарядов*. *Акустическая волна* в твердом теле связана с электронами, и электроны проводимости поглощают энергию из волны. *Акусто-электрические* эффекты также могут вести к передаче энергии упругой волне и, следовательно, к *усилению* ее. Наиболее успешная теория *сверхпроводимости* основана на электрон-фононном взаимодействии, причем два электрона являются связанными *через посредника* — фонон. Мы едва коснулись этой области из-за многообразия сопутствующих явлений, и для рассмотрения многих из них требуется дополнительное обоснование.

*Электронное возбуждение* без перемещения самого электрона в решетке может распространяться с определенными фазовыми соотношениями между соседними атомами, так что оно представляет собой *возбуждение в кристалле*. Оно характеризуется дисперсной полосой и энергетическим *порогом*, необходимым для рождения

<sup>1)</sup> Как непохожи друг на друга мы, как непохожи, о, сердце благородное!  
И как несхожи занятия и судьбы наши.

В полете крыльями столкнувшись, взирают с удивленьем  
Друг на друга два нашпх ангела-хранителя.  
Ведь ты, подумать только, на балах пышных гость у королев,  
И на тебя взирают сотни глаз, блестящих так,  
Как, даже орошенные слезами, мои блеснуть не смогут,  
Все смотрят на тебя, играющего роль главнейшего из музыкантов.  
Тебе, смотрящему вниз на меня из окон зарешеченных,  
Какое дело до бедного, усталого, бродячего певца,  
Поющего в ночи, прикинув к кинарису?  
Елей на голову твою — а на мою роса —  
И смерти лишь даю все уравнивать.

*Элизабет Баррет Браунинг*

(Перевод Г. В. Левинной)

возбуждения у одного из атомов. Эти *экситоны* интересны в широкой области, начиная от *биологических систем, химической физики* и до *полупроводников и изоляторов*. В полупроводниках основное возбуждение, которое ведет к экситонным состояниям, представляет собой *разделенную пару электрон — дырка — экситон Ваннье*. Оно не похоже на *тесно связанную пару* (внутри одной элементарной ячейки), которая представляет собой экситон *Френкеля*. Мы не рассматриваем родственное возбуждение — *полярон*. Оно представляет собой электрон, *захваченный центром поляризации*, вызванной самим электроном. Электрон движется в решетке, сопровождаемый этой областью поляризации.

*Низколежащие* экситоны, соответствующие переходам между спиновыми состояниями, называются *магнонами* — это квантованные *спиновые волны*. Они приводят к появлению *боковых полос* в спектре экситонов и могут взаимодействовать с фононами косвенно, так как обменное взаимодействие зависит от межатомных расстояний. Наконец, мы рассмотрели изменения в *динамике решетки*, связанные с *дефектами* кристалла, и показали, что появляются новые моды.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Lax M., Burstein E.*, Phys. Rev., 97, 39 (1955).
2. *Johnson F. A.*, Progress in Semiconductors, 9, 181 (1965).
3. *Loudon R.*, Journ. Phys., A3, 233 (1970).
4. *Houghton J. T., Smith S. D.*, Infra-red Physics, Clarendon Press, Oxford, 1966.
5. *Reissland J. A., Ray D.*, Междунар. конф. по физике низких температур, Т. 1, ВИНТИЦ, Москва, 1967, стр. 272.
6. *Hardy J. R.*, Raman scattering by phonons, в книге «Phonons» (Scottish Universities Summer School, 1965, ed. Stevenson), Oliver and Boyd, London, 1966, p. 267.
7. *Loudon R.*, Adv. in Phys. (G.B.), 13, 423 (1964).
8. *Birman J. L.*, Phys. Rev., 131, 1489 (1963).
9. *Griffin A.*, Rev. Mod. Phys., 40, 167 (1968).
10. *Smith T.*, X-ray scattering by phonons, в книге «Phonons» (Scottish Universities Summer School, 1965, ed. Stevenson), Oliver and Boyd, London, 1966, p. 166.
11. *Cochran W.*, X-ray scattering by phonons, в книге «Phonons» (Scottish Universities Summer School, 1965, ed. Stevenson), Oliver and Boyd, London, 1966, p. 153.
12. *Maradudin A. A., Montroll E. W., Weiss G. H.*, Solid State Physics, Suppl., 3, 231 (1963).
13. *Mössbauer R. L.*, Zs. Phys., 151, 124 (1958).
14. *Lipkin H. J.*, Ann. Phys. (New York), 26, 115 (1964).
15. The Mössbauer Effect, ed. *Frauenfelder H.*, Benjamin, New York, 1962. (Имеется перевод: *Фрауэнфельдер Г.*, Эффект Мёссбауэра, Атомиздат, М., 1964.)
16. *O'Connor D. A.*, Contemporary Phys. (G.B.), 9, 521 (1968).
17. Mössbauer Effect Methodology, ed. *Gruverman I. J.*, Plenum Press, New York, 1971.

18. *Brockhouse B. N.*, в книге «Phonons and Phonon Interactions» (Aarhus Summer School, 1963, ed. Bak), Benjamin, New York, 1964, p. 221.
19. *Brockhouse B. N.*, *Hautecler S.*, *Stiller H.*, в книге «The Interaction of Radiation with Solids», ed. Strumane R. et al., North-Holland, Amsterdam, 1964, p. 580.
20. *Bacon G. E.*, Neutron Diffraction, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, 1962. (Имеется перевод: *Бэкон Дж.*, Дифракция нейтронов, ИЛ, 1957.)
21. *Maradudin A. A.*, *Fein A. E.*, Phys. Rev., 128, 2589—2608 (1962).
22. *Marshall W.*, *Lovesey S. W.*, Rivista Nuovo Cimento (Italy), 1, 155 (1969).
23. *Bardeen J.*, *Pines D.*, Phys. Rev., 99, 1141 (1955).
24. *Bohm D.*, *Pines D.*, Phys. Rev., 82, 625 (1951).
25. *Bohm D.*, *Pines D.*, Phys. Rev., 85, 338 (1952).
26. *Bohm D.*, *Pines D.*, Phys. Rev., 92, 609 (1953).
27. *Frohlich H.*, Phys. Rev., 79, 845 (1950).
28. *Frohlich H.*, Proc. Roy. Soc., A215, 291 (1952).
29. *Bardeen J.*, *Cooper L. N.*, *Schrieffer J. R.*, Phys. Rev., 108, 1175 (1957).
30. *Rickayson G.*, Theory of Superconductivity, Wiley-Interscience, New York, 1965.
31. *Reik H. G.*, в книге «Phonons and Phonon Interactions» (Aarhus Summer School, 1963, ed. Bak), Benjamin, New York, 1964, p. 138.
32. *Ridley B. K.*, Physics Bulletin (Inst. of Phys., London), 22, 461 (1971).
33. *Weinreich G.*, *Sanders M. T.*, *White H. G.*, Phys. Rev., 114, 33 (1959).
34. *Patge E. G. S.*, Amplification of lattice waves, в книге «Phonons» (Scottish Universities Summer School, 1965, ed. Stevenson), Oliver and Boyd, London, 1966, p. 255.
35. *Einspruch N. G.*, Solid State Physics, 17, 217 (1965).
36. *Spector H. N.*, Solid State Physics, 19, 291 (1966).
37. *Meyer N. I.*, *Jorgensen M. H.*, Adv. Solid State Physics, 10, 21 (1970).
38. *Sham L. J.*, *Zitman J. M.*, Solid State Physics, 15, 221 (1963).
39. *Mott N. F.*, *Jones H.*, The Theory of the Properties of Metals and Alloys, Clarendon Press, Oxford, 1963.
40. *Bardeen J.*, Phys. Rev., 52, 688 (1937).
41. *Frenkel J.*, Phys. Rev., 37, 17, 1276 (1931).
42. *Overhauser A. W.*, Phys. Rev., 101, 1702 (1956).
43. *Dexter D. L.*, Phys. Rev., 108, 707 (1957).
44. *Wannier G. H.*, Phys. Rev., 52, 191 (1937).
45. *Elliott R. J.*, Phys. Rev., 108, 1384 (1957).
46. *Baldini G.*, Phys. Rev., 128, 1562 (1962).
47. *McClellan T. P.*, Progress in Semiconductors, 5, 53 (1960).
48. *Elliott R. J.*, *Loudon R.*, Journ. Phys. Chem. Solids, 15, 146 (1960).
49. *Toyazawa Y.*, Prog. Theor. Phys. (Japan), 20, 53 (1958).
50. *Toyazawa Y.*, Prog. Theor. Phys. (Japan), 27, 89 (1962).
51. *Elliott R. J.*, в книге «Polarons and Excitons» (Scottish Universities Summer School, 1962, ed. Kuper and Whitfield), Oliver and Boyd, London, 1963, p. 269.
52. *Haken H.*, в книге «Polarons and Excitons» (Scottish Universities Summer School, 1962, ed. Kuper and Whitfield), Oliver and Boyd, London, 1963, p. 295.
53. *McClure D. S.*, Solid State Physics, 8, 1 (1959).
54. *Knor R. S.*, Theory of excitons, Suppl., 5, Solid State Physics (1963).
55. Optical Properties of Solids, eds. Nudelman S., Mitra S. S., Plenum Press, New York, 1969.
56. *Kittel C.*, Quantum Theory of Solids, Wiley, New York, 1963, Ch. 4. (Имеется перевод: *Киттель Ч.*, Квантовая теория твердых тел, изд-во «Наука», М., 1967.)
57. *Mattis D. C.*, The Theory of Magnetism, Harper Row, New York, 1965. (Имеется перевод: *Маттис Д.*, Теория магнетизма. Введение в изучение кооперативных явлений, изд-во «Мир», 1965.)

58. *Keffer F.*, в книге «Handbuch der Physik», 18, 1 (1966).
59. *Sinha K. P., Upadhyaya U. N.*, Phys. Rev., 127, 432 (1962).
60. *Sinha K. P., Upadhyaya U. N.*, Phys. Rev., 130, 939 (1963).
61. *Ахмедов А. И.*, Journ. Phys. (СССР), 10, 217 (1946).
62. *Meissner G.*, Zs. Phys., 237, 272 (1970).
63. *Holden T. M., Buyers W. J. L., Svensson E. C., Cowley R. A.*, Journ. Phys., C4, 2127, 2139 (1971).
64. *Elliott R. J.*, в книге: «Phonons» (Scottish Universities Summer School, 1965, ed. Stevenson), Oliver and Boyd, London, 1966, p. 377.
65. *Лифшиц И. М.*, Adv. Phys. (G. B.), 13, 483 (1964).
66. *Лифшиц И. М., Косевич А. М.*, Rep. Prog. Phys., 29, 217 (1966).
67. *Maradudin A. A.*, Solid State Physics, 18, 273 (1966).
68. *Maradudin A. A.*, Solid State Physics, 19, 1 (1966).
69. *Agrawal V. K.*, Phys. Rev., B3, 1843 (1971).
- 70\*. *Шпильель В. С.*, Резонанс гамма-лучей в кристаллах, изд-во «Наука», М., 1969.
- 71\*. *Кривоглаз М. А.*, Эффект Мёссбауэра и его применение в физике твердого тела, сб. «Физика твердого тела», М., 1965.
- 72\*. *Ньютон Р.*, Теория рассеяния волн и частиц, изд-во «Мир», 1969.
- 73\*. *Ю Ву Т., Омюра Т.*, Квантовая теория рассеяния, изд-во «Наука», М., 1969.

# ПРИЛОЖЕНИЕ I

## Подгонка параметров межатомного потенциала (пример)

---

См. § 6 гл. 1 и § 5 и 6 гл. 3. Свободная энергия при  $T = 0$  К в гармоническом приближении имеет вид

$$F(0) = N\Phi_0 + \sum_{kj} \frac{1}{2} \hbar \omega(kj) \quad (1.1)$$

[см., например, (4.64)]. Это выражение можно переписать так:

$$F(0) = N\Phi_0 + \frac{3}{2} N\hbar\mu_1, \quad (1.2)$$

где  $\mu_1$  — первый момент частотного спектра, а  $\Phi_0$  имеет простой вид:

$$\Phi_0 = \frac{1}{2} \sum_l \phi(r)_{r=r^l}. \quad (1.3)$$

Здесь  $\phi(r)$  — функция парного межатомного потенциала, которую мы рассматриваем. Второй момент  $\mu_2$  находится проще, чем  $\mu_1$ , так как он равен следу динамической матрицы, усредненному по всем  $\mathbf{k}$ :

$$\mu_2 = \frac{1}{3sN} \sum_{\mathbf{k}} [\text{Sp } D_{\alpha\beta}(\mathbf{k})] \quad (1.4)$$

( $s = 1$  для решетки с одним атомом в элементарной ячейке). Отсюда, как можно показать, получаем

$$\mu_2 = \frac{1}{6M} \sum_l [3\mathcal{D}_r \phi(r) + r^2 \mathcal{D}_r^2 \phi(r)]_{r=r^l}. \quad (1.5)$$

Это выражение можно вычислить непосредственно из межатомного потенциала; следовательно, удобно переписать выражение (1.2), используя множитель Айзенберга (см. работу [90] в гл. 2), который мы обсуждали в § 12 гл. 2. Итак,

$$\frac{F(0)}{N} = \Phi_0 + 1,0227\hbar(2\mu_2)^{1/2}. \quad (1.6)$$

Дифференцируя это выражение по объему и предполагая, что внутреннее давление равно нулю (равновесие), находим

$$0 = \frac{1}{3b} \Phi_1 + 1,0227 \hbar (2\mu_2)^{-1/2} \frac{2d\mu_2}{dV}, \quad (1.7)$$

где

$$\Phi_1 \equiv \frac{1}{2} \sum_l l_1^2 [\mathcal{L}_r \phi(r)]_{r=r^l}, \quad \mathcal{L}_r \equiv \frac{1}{r} \frac{d}{dr}, \quad (1.8)$$

$$\frac{d\mu_2}{dV} = \frac{1}{36bM} \sum_l l_i^2 [5\mathcal{D}_r^2 \phi(r) + r^2 \mathcal{D}_r^3 \phi(r)]_{r=r^l} \quad (1.9)$$

и для удобства положено  $b \equiv a/2$ , так как

$$r^l = b (l_1, l_2, l_3); \quad l_1 + l_2 + l_3 = \text{Четное число (для г.ц.к.-структуры)}. \quad (1.10)$$

Теперь рассмотрим потенциал, определенный уравнением (2.51):

$$\phi(r) = \sum_p \frac{\sigma^p}{r^p}. \quad (1.11)$$

Нужные нам производные имеют вид

$$\mathcal{L}_r \phi(r) = - \sum_p \frac{p\sigma^p}{r^{p+2}} = - \sum_p \frac{p\sigma^p}{b^{p+2}} S_{p+2}, \quad (1.12)$$

$$\mathcal{D}_r^2 \phi(r) = \sum_p \frac{p(p+2)\sigma^p}{r^{p+4}} = \sum_p \frac{p(p+2)\sigma^p}{b^{p+4}} S_{p+4}, \quad (1.13)$$

$$\mathcal{D}_r^3 \phi(r) = - \sum_p \frac{p(p+2)(p+4)\sigma^p}{r^{p+6}} = - \sum_p \frac{p(p+2)(p+4)\sigma^p}{b^{p+6}} S_{p+6}, \quad (1.14)$$

где

$$S_p \equiv \sum_l (l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{-p/2}. \quad (1.15)$$

Отсюда, используя эти результаты, перепишем выражения (1.3), (1.8), (1.5) и (1.9) соответственно:

$$\Phi_0 = \frac{1}{2} \sum_p \frac{\sigma^p}{b^p} S_p, \quad (1.16)$$

$$\Phi_1 = - \frac{1}{2} \sum_p \frac{p\sigma^p}{b^{p+2}} S_p, \quad (1.17)$$

$$\mu_2 = \frac{1}{6M} \sum_p \frac{p(p-1)\sigma^p}{b^{p+2}} S_{p+2}, \quad (1.18)$$

$$\frac{d\mu_2}{dV} = - \frac{1}{36bM} \sum_p \frac{p(p-1)(p+2)\sigma^p}{b^{p+4}} S_{p+2}. \quad (1.19)$$



Теперь видно, что правые части выражений (I.6) и (I.7) можно просто выразить через потенциал. Устанавливая тождественность  $F(u)/N$  с экспериментальной скрытой теплотой сублимации на атом (экстраполированной к абсолютному нулю)  $-L_0$  и используя измеренное значение величины  $b$  при абсолютном нуле, получаем уравнения для  $\varepsilon$  и  $\sigma$ :

$$-L_0 = \frac{1}{2} \sum_p \frac{\sigma^p}{b^p} S_p + 1,0227\hbar \left[ \frac{1}{3M} \sum_p \frac{p(p-1)\sigma^p}{b^{p+2}} S_{p+2} \right]^{1/2}, \quad (I.20)$$

$$\begin{aligned} \sigma = \frac{1}{2} \sum_p \frac{p\sigma^p}{b^{p+2}} S_p + 1,0227\hbar \times \\ \times \left\{ \frac{\sum_p [p(p-1)(p+2)\sigma^p/b^{p+4}] S_{p+2}}{[3M \sum_p [p(p-1)\sigma^p/b^{p+2}] S_{p+2}]^{1/2}} \right\}. \quad (I.21) \end{aligned}$$

Эти уравнения можно легко решить методом итераций; некоторые результаты решения приведены ниже в таблицах. Для потен-

160

Таблица I.1

Неон:  $b = 2,2311 \times 10^{-10}$  м,  $L_0 = 3,126 \times 10^{-21}$  Дж·атом $^{-1}$  (1833 Дж·моль $^{-1}$ ),  
 $M_{Ne} = 3,351 \times 10^{-26}$  кг

Потенциал		$\sum_l$	$10^{-23}$ Дж	$10^{-10}$ м	$10^{25}$ с $^{-2}$	$10^{12}$ с $^{-1}$	Нулевая энергия, Дж·моль $^{-1}$
м-п-6	$-\frac{C_l}{10^{-78}}$ Дж·м $^6$						
10-8-6	0,467	в. с.	5,163	3,109	3,277	5,519	525,9
10-9-6	0,467	» »	5,365	3,095	3,384	5,609	534,5
11-8-6	0,467	» »	5,313	3,096	3,353	5,583	532,0
11-9-6	0,467	» »	5,495	3,085	3,451	5,664	539,7
12-8-6	0,467	» »	5,434	3,086	3,402	5,624	535,9
12-9-6	0,467	» »	5,600	3,077	3,488	5,694	542,6
13-8-6	0,467	» »	5,532	3,077	3,425	5,642	537,7
13-9-6	0,467	» »	5,685	3,069	3,498	5,702	543,4
14-8-6	0,467	» »	5,614	3,069	3,421	5,639	537,3
14-9-6	0,467	» »	5,750	3,063	3,459	5,670	540,3
10-6	0	» »	4,492	3,151	2,976	5,260	501,2
10-6	0	т. б. с.	6,760	3,023	2,425	4,747	452,4
11-6	0	в. с.	4,701	3,130	3,072	5,344	509,2
11-6	0	т. б. с.	6,824	3,021	2,532	4,851	462,3
12-6	0	в. с.	4,872	3,113	3,143	5,405	515,0
12-6	0	т. б. с.	6,882	3,019	2,610	4,926	469,4
13-6	0	в. с.	5,014	3,100	3,188	5,444	518,7
13-6	0	т. б. с.	6,935	3,017	2,659	4,972	473,8
14-6	0	в. с.	5,134	3,088	3,208	5,460	520,3
14-6	0	т. б. с.	6,983	3,014	2,680	4,991	475,6

Таблица I.2

Аргон:  $b = 2,655 \times 10^{-10}$  м,  $L_0 = 1,285 \times 10^{-21}$  Дж·атом<sup>-1</sup> (7743 Дж·моль<sup>-1</sup>),  
 $M_{Ar} = 6,628 \times 10^{-26}$  кг

Потенциал		$\sum_l$	$\frac{-e_l}{10^{-22}}$ Дж	$\sigma_l$ 10 <sup>-10</sup> м	$\mu_2$ 10 <sup>25</sup> с <sup>-2</sup>	$\mu_1$ 10 <sup>12</sup> с <sup>-1</sup>	Нулевая энергия, Дж·моль <sup>-1</sup>
m-n-6	$\frac{-C_l}{10^{-73}}$ Дж·м <sup>6</sup>						
10-8-6	5,57	в. с.	17,31	3,811	6,433	7,733	736,9
10-9-6	5,57	» »	17,88	3,796	6,832	7,969	759,4
11-8-6	5,57	» »	17,73	3,797	6,829	7,968	759,2
11-9-6	5,57	» »	18,22	3,785	7,223	8,194	780,8
12-8-6	5,57	» »	18,05	3,786	7,214	8,189	780,3
12-9-6	5,57	» »	18,50	3,776	7,600	8,405	800,9
13-8-6	5,57	» »	18,32	3,776	7,586	8,398	800,2
13-9-6	5,57	» »	18,72	3,769	7,966	8,605	820,0
14-8-6	5,57	» »	18,53	3,770	7,946	8,595	819,0
14-9-6	5,57	» »	18,89	3,763	8,284	8,775	836,2
10-6	0	» »	15,29	3,861	5,604	7,217	687,8
10-6	0	т. б. с.	23,31	3,708	4,943	6,779	645,9
11-6	0	в. с.	15,92	3,836	6,014	7,477	712,5
11-6	0	т. б. с.	23,40	3,708	5,378	7,070	673,7
12-6	0	в. с.	16,43	3,818	6,412	7,720	735,7
12-6	0	т. б. с.	23,48	3,707	5,798	7,341	699,6
13-6	0	в. с.	16,85	3,803	6,799	7,950	757,5
13-6	0	т. б. с.	23,56	3,707	6,203	7,593	723,6
14-6	0	в. с.	17,20	3,792	7,173	8,166	778,1
14-6	0	т. б. с.	23,64	3,706	6,593	7,828	746,0
12-6	0	в. с. *	16,54	3,834	6,929	8,025	817,7
12-9-6	5,57	» » *	18,74	3,793	8,454	8,865	905,3

\* Включается свободная ангармоническая энергия.

Таблица 1.3

Кригтон:  $b = 2,824 \times 10^{-10}$  м,  $L_0 = 1,852 \times 10^{-20}$  Дж·атом<sup>-1</sup>  
 ( $1,116 \times 10^4$  Дж·моль<sup>-1</sup>),  $M_{Kr} = 1,391 \times 10^{-25}$  кг

Потенциал		$\sum_l$	$10^{-22}$ Дж	$10^{-10}$ м	$10^{26}$ с <sup>-2</sup>	$10^{12}$ с <sup>-1</sup>	Нулевая энергия, Дж·моль <sup>-1</sup>
т-п-б	$\frac{-C_l}{10^{-78}}$ Дж·м <sup>6</sup>						
10-8-6	10,71	в. с.	24,04	4,073	4,116	6,185	589,4
10-9-6	10,71	» »	24,83	4,058	4,398	6,394	609,3
11-8-6	10,71	» »	24,60	4,058	4,396	6,392	609,1
11-9-6	10,71	» »	25,30	4,045	4,678	6,594	628,4
12-8-6	10,71	» »	25,03	4,047	4,872	6,590	628,0
12-9-6	10,71	» »	25,65	4,038	4,954	6,786	646,7
13-8-6	10,71	» »	25,37	4,038	4,945	6,780	646,1
13-9-6	10,71	» »	25,94	4,029	5,227	6,971	664,3
14-8-6	10,71	» »	25,65	4,031	5,215	6,962	663,4
14-9-6	10,71	» »	26,16	4,023	5,496	7,148	681,1
10-6	0	» »	21,16	4,129	3,542	5,738	546,8
10-6	0	т. б. с.	32,34	3,966	3,157	5,417	516,2
11-6	0	в. с.	22,01	4,103	3,822	5,961	568,0
11-6	0	т. б. с.	32,41	3,966	3,452	5,665	539,8
12-6	0	в. с.	22,68	4,084	4,100	6,173	588,3
12-6	0	т. б. с.	32,48	3,966	3,743	5,899	562,1
13-6	0	в. с.	23,23	4,068	4,374	6,376	607,6
13-6	0	т. б. с.	32,54	3,965	4,029	6,120	583,2
14-6	0	в. с.	23,67	4,056	4,644	6,570	626,1
14-6	0	т. б. с.	32,60	3,965	4,310	6,329	603,1
12-6	0	в. с. *	22,73	4,088	4,193	6,243	647,8
12-9-6	00,71	» » *	25,75	4,041	5,106	6,889	712,0

\* Включается свободная ангармоническая энергия.

циала, зависящего от двух параметров, полагаем  $C = 0$  и  $n = 6$ , а в случае потенциала, зависящего от трех параметров, выбираем подходящую величину  $C$ , исходя из коэффициентов Ван-дер-Ваальса. Величину  $C$  можно найти и эмпирически, добавляя третье уравнение к уравнениям (I.20) и (I.21), например записывая упругие постоянные  $C_{11}$  через потенциал. Однако измеренные значения величины  $C_{11}$  и других подходящих величин недостаточно точны для того, чтобы это имело смысл. Решеточные суммы  $S_p$  могут включать столько узлов, сколько требуется для сходимости; здесь приведены результаты, полученные с учетом «всех соседей» (в. с.) и только ближайших (т. б. с.). Нужную сумму по всем окружающим соседям можно найти в приложении IV.

Таблица I.4

Ксенон:  $b = 3,063 \times 10^{-10}$  м,  $L_0 = 2,661 \times 10^{-20}$  Дж·атом<sup>-1</sup>  
 ( $1,603 \times 10^4$  Дж·моль<sup>-1</sup>),  $M_{Xe} = 2,179 \times 10^{-25}$  кг

Потенциал		$\sum_l$	$\bar{e}_l$ , Дж $10^{-25}$	$\sigma_l$ , м $10^{-10}$	$\mu_2$ , с <sup>-1</sup> $10^{25}$	$\mu_1$ , с <sup>-1</sup> $10^{13}$	Нулевая энергия, Дж·моль <sup>-1</sup>
$m-n-6$	$-C_l$ $10^{-78}$ Дж·м <sup>0</sup>						
10-8-6	27,62	в. с.	33,54	4,433	3,239	5,487	522,9
10-9-6	27,62	» »	34,54	4,415	3,451	5,664	539,7
11-8-6	27,62	» »	34,26	4,417	3,460	5,672	540,4
11-9-6	27,62	» »	35,12	4,403	3,669	5,840	556,5
12-8-6	27,62	» »	34,82	4,405	3,680	5,849	557,4
12-9-6	27,62	» »	35,57	4,394	3,884	6,009	572,6
13-8-6	27,62	» »	35,25	4,395	3,899	6,020	573,7
13-9-6	27,62	» »	35,91	4,386	4,099	6,173	588,2
14-8-6	27,62	» »	35,60	4,387	4,117	6,186	589,5
14-9-6	27,62	» »	36,18	4,380	4,295	6,319	602,1
10-6	0	» »	29,84	4,490	2,811	5,112	487,1
10-6	0	» »	45,64	4,313	2,516	4,836	460,9
11-6	0	в. с.	31,01	4,462	3,041	5,317	506,7
11-6	0	т. б. с.	45,70	4,313	2,758	5,064	482,5
12-6	0	в. с.	31,94	4,441	3,270	5,514	525,4
12-6	0	т. б. с.	45,77	4,313	2,998	5,279	503,1
13-6	0	в. с.	32,68	4,424	3,498	5,702	543,4
13-6	0	т. б. с.	45,82	4,313	3,235	5,484	522,6
14-6	0	в. с.	33,29	4,411	3,725	5,884	560,7
14-6	0	т. б. с.	45,88	4,312	3,470	5,679	541,2
12-6		в. с. *	31,98	4,443	3,296	5,535	565,3
12-9-6		» » *	35,61	4,396	3,926	6,041	613,5

\* Выпущается свободная ангармоническая энергия.

## ПРИЛОЖЕНИЕ II

### Метод Эвальда

См. § 7 и 10 гл. 2. Нас интересует суммирование дальнедействующих кулоновских членов

$$S_k(r) \equiv \sum_{\rho_k} \frac{e_k e_k}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{r}_{kk}'|} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{kk}'}. \quad (\text{II.1})$$

Удобно использовать интегральное представление и формально написать (опуская индексы  $k$ )

$$\frac{1}{r} = \int_0^\infty f(r) d\xi. \quad (\text{II.2})$$

Здесь

$$f(r) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-\xi^2 r^2} \quad (\text{II.3})$$

(см. стр. 164, примечание 1, где приведены интегралы такого рода);  $\xi$  — некоторая переменная. Рассмотрим первую решеточную сумму

$$\tilde{S}_k(r) \equiv \sum_l f(\mathbf{r} - \mathbf{r}^l) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}^l}, \quad (\text{II.4})$$

$$\tilde{S}_k(r) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \sum_l f(\mathbf{r} - \mathbf{r}^l) e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}^l)}. \quad (\text{II.5})$$

Сумма в (II.5) — периодическая функция и ее можно разложить в ряд Фурье:

$$e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \tilde{S}_k(r) = \sum_h \tilde{S}_k(h) e^{-i\mathbf{b}_h \cdot \mathbf{r}} \quad (\text{II.6})$$

с коэффициентами

$$\tilde{S}_k(h) = \frac{1}{v} \theta(\mathbf{b}_h + \mathbf{k}). \quad (\text{II.7})$$

Здесь  $v$  — объем элементарной ячейки, и

$$\theta(\mathbf{b}) = \int f(r) e^{-i\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}} d\tau, \quad (\text{II.8})$$

$$\theta(\mathbf{b}) = \frac{2\pi}{\xi^3} e^{-\mathbf{b}^2 / (4\xi^2)} \quad (\text{II.9})$$

для функции  $f(r)$ , имеющей вид (II.3). Следовательно, можно написать

$$\tilde{S}_k(r) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_l e^{-\xi^2 (r-r^l)^2 + ik \cdot r^l} = \frac{2\pi}{v} \sum_h \frac{1}{\xi^3} e^{-(b_h+k)^2/(4\xi^2) + i(b_h+k) \cdot r} \quad (\text{II.10})$$

Сумма по  $l$  сходится быстро, если  $\xi$  велико, а сумма по  $h$  сходится быстро, если  $\xi$  мало. Теперь, чтобы найти сумму  $S_k(r)$ , нужно проинтегрировать  $\tilde{S}_k(r)$ , так как пока что мы просуммировали только подынтегральную функцию представления (II.2). Хитрость состоит в том, чтобы использовать для  $\tilde{S}_k(r)$  выражение суммы по  $l$  для больших  $\xi$  и выражение суммы по  $h$  для малых  $\xi$ . Для этого мы разбиваем интегрирование в (II.2) на 2 интеграла. Пусть разделение будет в точке

$$\xi = \frac{2\varepsilon}{a}, \quad (\text{II.11})$$

где  $a/2$  — расстояние до ближайшего иона и  $\varepsilon$  — теперь безразмерная величина. Используя уравнение (II.10), напомним

$$\int_0^\infty \tilde{S}_k(r) d\xi = \int_0^{2\varepsilon/a} \sum_h (\dots) d\xi + \int_{2\varepsilon/a}^\infty \sum_l (\dots) d\xi; \quad (\text{II.12})$$

эти интегралы легко вычисляются, что дает

$$S_k(r) = \frac{e_k e_{\dots}}{4\pi \varepsilon_0 v} \sum_h \frac{1}{|b_h+k|^2} e^{-(b_h+k)^2 a^2/(16\varepsilon^2) + i(b_h+k) \cdot r} + \sum_l \frac{\{1 - G[(2\varepsilon/a)(r-r^l)]\}}{|r-r^l|} e^{ik \cdot r^l}, \quad (\text{II.13})$$

где  $G(y)$  — функция Гаусса

$$G(y) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-x^2} dx; \quad (\text{II.14})$$

она приближается к 1 для больших  $y$ . Выражение (II.13) для  $S_k(r)$  сходится хорошо, если величина  $\varepsilon$  тщательно выбрана, исходя из требуемого числа членов в каждой сумме;  $\varepsilon$  обычно порядка единицы, но всегда рекомендуется сделать проверку для разных случаев, чтобы гарантировать оптимальную сходимость.

## ПРИЛОЖЕНИЕ III

### Металлы

---

См. § 9 гл. 2. Вклад потенциала решетки в энергию электронов можно представить через псевдопотенциал. Псевдопотенциал не локализован в области порядка размера иона, как в кристаллах других классов, которые мы обсудили; однако он мал и его можно рассматривать как возмущение. Приближения, в которых потенциал считается локализованным, часто правильны. Здесь мы введем вид псевдопотенциала и определим локализационное приближение; рассмотрение электрон-фоонных эффектов, нелокальной теории, деталей электронного состояния, рассеяния, дисперсии, плазменных колебаний, аномалий Кона и т. д. выходит за рамки данной книги, так как уводит нас в сторону изучения свойств электронов в металлах.

Электроны можно разделить на две группы: 1) тесно связанные с ионом в узле, иначе говоря, сильно связанные с ядрами, и 2) находящиеся в полосе проводимости. Если пространственная протяженность электронных состояний «остова» мала, разумно использовать волновые функции изолированного иона. Обозначим эти функции  $|i\rangle$ . Состояния в полосе проводимости характеризуются волновым вектором  $p$ , и мы обозначим их  $|p\rangle$ .

Используя разложение состояния в полосе проводимости по ортогонализированным плоским волнам (ортогональным в данном случае к  $|i\rangle$ ), получаем

$$\psi = (1 + \mathcal{P}) \phi, \quad (\text{III.1})$$

где  $\mathcal{P}$  — проекционный оператор на состояние  $|i\rangle$ , а  $\phi$  — псевдволновая функция

$$\phi = \sum_p a_p |p\rangle. \quad (\text{III.2})$$

Здесь  $|p\rangle$  — плоская волна, а  $a_p$  — коэффициенты разложения. Работать с  $\phi$  удобнее, чем с  $\psi$  (действительной волновой функцией). Подставляя (III.1) и (III.2) в одноэлектронное уравнение Шредингера

$$H\psi = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \psi + V(r)\psi = E\psi, \quad (\text{III.3})$$

находим

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \phi + W \phi = E \phi, \quad (\text{III.4})$$

где

$$W \equiv \{V(\mathbf{r}) + (E - H) \mathcal{F}\} \phi. \quad (\text{III.5})$$

Оператор  $\mathcal{F}$  можно выразить через  $|i\rangle$ ; следовательно,

$$\mathcal{F} \phi = \frac{1}{(Nv)^{1/2}} \sum_i |i\rangle \langle i| \sum_{\mathbf{p}} a_{\mathbf{p}} | \mathbf{p} \rangle \quad (\text{III.6})$$

( $v$  — объем на один ион). Таким образом, псевдопотенциал [называемый так из-за вида уравнения (III.4)] имеет следующую форму:

$$W = V(\mathbf{r}) \phi + \frac{1}{(Nv)^{1/2}} \sum_i (E - E_i) |i\rangle \langle i| \sum_{\mathbf{p}} a_{\mathbf{p}} | \mathbf{p} \rangle. \quad (\text{III.7})$$

В псевдопотенциал вносят вклады подвижные электроны, поле свободного иона и взаимодействие, имеющее характер отталкивания и возникающее из-за перекрытия электронных оболочек. Второй и третий из вкладов можно выразить как вклад от каждого узла решетки; влияние электронов проводимости также можно выразить в виде суммы зарядов, связанных с каждым узлом. Таким образом,  $W$  можно представить как суперпозицию

$$W(\mathbf{r}) = \sum_l w(\mathbf{r} - \mathbf{r}^l). \quad (\text{III.8})$$

Действуя этим оператором на плоскую волну  $| \mathbf{p} \rangle$ , находим

$$\langle \mathbf{p}' | W(\mathbf{r}) | \mathbf{p} \rangle = S(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}^l) w(\mathbf{k}), \quad (\text{III.9})$$

где

$$S(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}^l) = \frac{1}{N} \sum_l e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}^l}, \quad (\text{III.10})$$

$$\mathbf{k} = \mathbf{p}' - \mathbf{p} \quad (\text{III.11})$$

и  $w(\mathbf{k})$  — фурье-образ  $w(\mathbf{r} - \mathbf{r}^l)$ , который часто называют «форм-фактор». [Структура выражения (III.9) известна в теории рассеяния, см., например, § 4 гл. 8.] Итак, мы заменили уравнение Шредингера (III.3) уравнением для псевдопотенциала (III.4), считая псевдопотенциал малым и заменяя его на сумму по потенциалам с центрами в узлах решетки, и пришли к понятию нормальной моды  $\mathbf{k}$ .

Наконец, рассмотрим один пример  $w(\mathbf{k})$ ; влияние электронов проводимости ведет к экранировке локализованного псевдопотенциала, который следует умножить на относительную восприимчивость, соответствующую данному  $\mathbf{k}$ . В этом приближении можно



показать, что

$$\omega(\mathbf{k}) = \frac{1}{v_{\mathbf{k}}(\mathbf{k})} \left[ \beta (k^2 \alpha^2 + 1)^{-2} - \frac{Ze^2}{\epsilon_0 k^3} \right], \quad (\text{III.12})$$

где  $Z$  — полный заряд иона, а  $\alpha$  и  $\beta$  — параметры, определяемые разрушением перекрытия между ионами. Эти параметры в особых случаях можно найти феноменологически и отсюда вычислить энергии связанных мод. Подробности см. в работах [33] и [34] гл. 2, а также в обзоре *Joshi S. K., Rajagopal A. K., Sol. Stat. Phys., 22, 159—312 (1968)*.

## ПРИЛОЖЕНИЕ IV

### Решеточные суммы (гранецентрированный кубический кристалл)

См. § 10 гл. 2 и приложение I. В приложении I мы использовали решеточные суммы вида

$$S_p = \sum_l (l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{-p/2} = \sum_l l^{-p}, \quad (\text{IV.1})$$

где для г. ц. к. решетки  $l_1 + l_2 + l_3$  есть четное число. Другие часто встречающиеся суммы имеют вид

$$S_{p+2}(l_1^2) \equiv \sum_l (l_1^2 l^{-p-2}), \quad (\text{IV.2})$$

$$S_{p+4}(l_1^4) \equiv \sum_l (l_1^4 l^{-p-4}), \quad (\text{IV.3})$$

$$S_{p+4}(l_1^2 l_2^2) \equiv \sum_l (l_1^2 l_2^2 l^{-p-4}), \quad (\text{IV.4})$$

$$S_{p+6}(l_1^6) \equiv \sum_l (l_1^6 l^{-p-6}), \quad (\text{IV.5})$$

$$S_{p+6}(l_1^2 l_2^4) \equiv \sum_l (l_1^2 l_2^4 l^{-p-6}), \quad (\text{IV.6})$$

$$S_{p+6}(l_1^2 l_2^2 l_3^2) \equiv \sum_l (l_1^2 l_2^2 l_3^2) l^{-p-6}. \quad (\text{IV.7})$$

Примеры этих сумм даны в таблицах ниже; суммирование по  $l$  включает такое число соседей, которое необходимо для достижения сходимости с желаемой точностью. Соответствующее суммирование с учетом только ближайших соседей выполняется легко и здесь не включено.

Решеточные суммы, аналогичные сумме в уравнении (2.64), а именно

$$X_m^{n_1 n_2 n_3}(\mathbf{k}) \equiv \sum_l \frac{l_1^{n_1} l_2^{n_2} l_3^{n_3}}{l^m} (1 - \cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}^l), \quad (\text{IV.8})$$

появляются в динамической матрице (для модели, описанной в § 10 гл. 2). Возможны три типа сумм соответственно трем наборам чисел:

1)  $n_1 = n_2 = n_3 = 0$ ,  $m = p + 2$ ; 2)  $n_1 = 2$ ,  $n_2 = n_3 = 0$ ;  $m = p + 4$ ; 3)  $n_1 = 0$ ,  $n_2 = n_3 = 1$ ,  $m = p + 4$   
( $p$  — показатель степени в выражении для потенциала).

Ниже даны примеры вычислений этих сумм для трех направлений [100], [110] и [111] с четырьмя точками вдоль каждого, вплоть до границы зоны Бриллюэна.

Таблица IV.1

## Решеточные суммы по всем атомам

$p$	$S_p$	$S_{p+2}(l_1^2)$	$S_{p+4}(l_1^4)$	$S_{p+4}(l_1^2 l_2^2)$	$S_{p+6}(l_1^6)$	$S_{p+6}(l_1^2 l_2^4)$	$S_{p+6}(l_1^2 l_2^2 l_3^2)$
2	44,236	14,745	8,4070	3,1692	5,6575	1,3748	0,4197
4	4,5334	1,8445	1,0324	0,4061	0,6512	0,1906	0,0249
5	2,8923	0,9641	0,5233	0,2204	0,3102	0,1065	0,0073
6	1,8022	0,6007	0,3195	0,1406	0,1815	0,0690	0,0027
							10 <sup>-4</sup>
7	1,1804	0,3935	0,2055	0,0940	0,1126	0,0465	9,9368
8	0,7998	0,2666	0,1375	0,0646	0,0733	0,0321	3,8052
9	0,5521	0,1840	0,0940	0,0450	0,0492	0,0224	1,4993
10	0,3847	0,1282	0,0651	0,0316	0,0336	0,0157	0,5981
	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-5</sup>
11	26,960	8,9868	4,5430	2,2219	2,3236	1,1097	2,4051
12	18,956	6,3187	3,1840	1,5673	1,6176	0,7832	0,9722
13	13,355	4,4517	2,2381	1,1068	1,1318	0,5532	0,3943
14	9,3211	3,1404	1,5763	0,7820	0,7944	0,3909	0,1603
	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-7</sup>
15	66,512	22,171	11,116	5,5274	5,5892	2,7634	6,5227
16	46,982	15,661	7,8456	3,9075	3,9383	1,9536	2,6575
17	33,198	11,066	5,5406	2,7626	2,7780	1,3813	1,0835
18	23,463	7,8210	3,9143	1,9533	1,9610	0,9766	0,4419
	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-8</sup>
19	16,585	5,5284	2,7661	1,3812	1,3850	6,9057	1,8029
20	11,725	3,9083	1,9551	0,9766	0,9785	4,8829	0,7357
21	8,2894	2,7631	1,3820	0,6906	0,6915	3,4527	0,3003
22	5,8609	1,9536	0,9771	0,4883	0,4888	2,4414	0,1226
	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-10</sup>
23	4,1439	13,813	6,9078	3,4527	3,4551	1,7263	5,0028
24	2,9301	9,7669	4,8840	2,4414	2,4426	1,2207	2,0422
25	2,0718	6,9060	3,4533	1,7263	1,7269	0,8632	0,8337
26	1,4649	4,8831	2,4417	1,2207	1,2210	0,6104	0,3403

Таблица IV.2

## X-суммы по всем атомам. Направление [100]

$m$	$n_1$	$n_2$	$n_3$	$X\left(\frac{1}{4}\right)$	$X\left(\frac{1}{2}\right)$	$X\left(\frac{3}{4}\right)$	$X(h_{\text{макс}})$
$p=6$							
8	0	0	0	0,16573	0,53696	0,88284	1,03008
10	2	0	0	0,08690	0,27372	0,43876	0,50637
10	0	1	1	0,03941	0,13162	0,22204	0,26185
$p=8$							
10	0	0	0	0,07519	0,25287	0,42757	0,50433
12	2	0	0	0,03856	0,12802	0,21478	0,25078
12	0	1	1	0,01831	0,06242	0,10690	0,12678
$p=9$							
11	0	0	0	0,05207	0,17644	0,30031	0,35518
13	2	0	0	0,02651	0,08905	0,15026	0,17703
13	0	1	1	0,01278	0,04369	0,07503	0,08908
$p=10$							
12	0	0	0	0,03636	0,12376	0,21150	0,25059
14	2	0	0	0,01842	0,06231	0,10585	0,12506
14	0	1	1	0,00897	0,03072	0,05283	0,06276
$p=11$							
13	0	0	0	0,02551	0,08707	0,14920	0,17697
15	2	0	0	0,01287	0,04376	0,07466	0,08839
15	0	1	1	0,00632	0,02166	0,03727	0,04429
$p=12$							
14	0	0	0	0,01795	0,06137	0,10534	0,12505
16	2	0	0	0,00903	0,03080	0,05271	0,06249
16	0	1	1	0,00446	0,01529	0,02632	0,03128
$p=13$							
15	0	0	0	0,01265	0,04331	0,07442	0,08839
17	2	0	0	0,00636	0,02171	0,03723	0,04418
17	0	1	1	0,00315	0,01080	0,01859	0,02210

Таблица IV.3

X-суммы по всем атомам. Направление [110]

$m$	$n_1$	$n_2$	$n_3$	$X\left(\frac{1}{4}\right)$	$X\left(\frac{1}{2}\right)$	$X\left(\frac{3}{4}\right)$	$X(k_{\max})$
<b><math>p=6</math></b>							
8	0	0	0	0,16452	0,52249	0,84106	0,99935
10	0	0	2	0,04026	0,14415	0,27702	0,40231
10	2	0	0	0,06213	0,18917	0,28202	0,29852
10	1	1	0	0,03696	0,10278	0,12459	0,08124
<b><math>p=8</math></b>							
10	0	0	0	0,07448	0,24439	0,40341	0,48620
12	0	0	2	0,01875	0,06889	0,13510	0,19836
12	2	0	0	0,02786	0,08775	0,13416	0,14392
12	1	1	0	0,01736	0,05000	0,06225	0,04124
<b><math>p=9</math></b>							
11	0	0	0	0,05155	0,17015	0,28244	0,34168
13	0	0	2	0,01309	0,04830	0,09509	0,13992
13	2	0	0	0,01923	0,06092	0,09368	0,10088
13	1	1	0	0,01213	0,03515	0,04400	0,02926
<b><math>p=10</math></b>							
12	0	0	0	0,03597	0,11914	0,19845	0,24067
14	0	0	2	0,00919	0,03400	0,06707	0,09881
14	2	0	0	0,01339	0,04257	0,06569	0,07093
14	1	1	0	0,00852	0,02477	0,03111	0,02074
<b><math>p=11</math></b>							
13	0	0	0	0,02523	0,08372	0,13974	0,16976
15	0	0	2	0,00648	0,02398	0,04736	0,06982
15	2	0	0	0,00938	0,02987	0,04619	0,04997
15	1	1	0	0,00600	0,01748	0,02199	0,01468
<b><math>p=12</math></b>							
14	0	0	0	0,01775	0,05996	0,09854	0,19845
16	0	0	2	0,00457	0,01693	0,03346	0,04935
16	2	0	0	0,00659	0,02101	0,03254	0,03525
16	1	1	0	0,00424	0,01235	0,01555	0,01039
<b><math>p=13</math></b>							
15	0	0	0	0,01251	0,04158	0,06955	0,08465
17	0	0	2	0,00323	0,01196	0,02365	0,03489
17	2	0	0	0,00464	0,01481	0,02295	0,02488
17	1	1	0	0,00299	0,00873	0,01100	0,00735

Таблица IV.4

**X-суммы по всем атомам. Направление [111]**

<i>m</i>	<i>n</i> <sub>1</sub>	<i>n</i> <sub>2</sub>	<i>n</i> <sub>3</sub>	$X\left(\frac{1}{4}\right)$	$X\left(\frac{1}{2}\right)$	$X\left(\frac{3}{4}\right)$	$X\left(k_{\text{макс}}\right)$
<b><i>p</i> = 6</b>							
8	0	0	0	0,16406	0,51289	0,78066	0,78587
10	2	0	0	0,05489	0,17096	0,26022	0,26196
10	0	1	1	0,02537	0,07819	0,11791	0,11867
<b><i>p</i> = 8</b>							
10	0	0	0	0,07421	0,23893	0,37019	0,37278
12	2	0	0	0,02474	0,07964	0,12340	0,12426
12	0	1	1	0,01195	0,03830	0,05914	0,05955
<b><i>p</i> = 9</b>							
11	0	0	0	0,05134	0,16613	0,25828	0,26011
13	2	0	0	0,01711	0,05538	0,08609	0,08670
13	0	1	1	0,00836	0,02697	0,04184	0,04214
<b><i>p</i> = 10</b>							
12	0	0	0	0,03583	0,11622	0,18103	0,18231
14	2	0	0	0,01942	0,03874	0,06034	0,06077
14	0	1	1	0,00587	0,01902	0,02960	0,02981
<b><i>p</i> = 11</b>							
13	0	0	0	0,02512	0,08161	0,12725	0,12815
15	2	0	0	0,00837	0,02720	0,04242	0,04272
15	0	1	1	0,00414	0,01343	0,02093	0,02108
<b><i>p</i> = 12</b>							
14	0	0	0	0,01767	0,05744	0,08962	0,09026
16	2	0	0	0,00589	0,01915	0,02987	0,03009
16	0	1	1	0,00292	0,00949	0,01480	0,01491
<b><i>p</i> = 13</b>							
15	0	0	0	0,01245	0,04050	0,06320	0,06365
17	2	0	0	0,00415	0,01350	0,02107	0,02122
17	0	1	1	0,00206	0,00671	0,01047	0,01054

## ПРИЛОЖЕНИЕ V

### Пример вычисления частот нормальной моды

См. § 10 гл. 2. Для кубического кристалла с одним атомом в элементарной ячейке секулярное уравнение имеет вид

$$\begin{vmatrix} A - \omega^2 & B & C \\ B & D - \omega^2 & E \\ C & E & F - \omega^2 \end{vmatrix} = 0, \quad (\text{V.1})$$

где  $A = D_{xx}$ ,  $B = D_{xy}$  и т. д. Для 6 направлений, вдоль которых оно распадается на квадратное и линейное уравнения, коэффициенты упрощаются:

$$\text{для } [100] \quad B = C = E = 0, \quad F = D, \quad (\text{V.2})$$

$$\text{для } [110] \quad C = E = 0, \quad D = A, \quad (\text{V.3})$$

$$\text{для } [111] \quad B = C = E, \quad D = F = A, \quad (\text{V.4})$$

$$\text{для } [210] \quad C = E = 0, \quad (\text{V.5})$$

$$\text{для } [211] \quad B = C, \quad F = D, \quad (\text{V.6})$$

$$\text{для } [221] \quad C = E, \quad D = A. \quad (\text{V.7})$$

Для примера рассмотрим направления  $[100]$  и  $[111]$ , вдоль которых две поперечные моды вырождены. В этих случаях секулярное уравнение имеет следующие корни:

$$\omega_{100}^2(|\mathbf{k}'|, j=1) = A_{[100]}, \quad (\text{V.8})$$

$$\omega_{100}^2(|\mathbf{k}|, j=2) = \omega_{100}^2(|\mathbf{k}|, j=3) = D_{[100]}, \quad (\text{V.9})$$

$$\omega_{111}^2(|\mathbf{k}|, j=1) = A_{[111]} + 2B_{[111]}, \quad (\text{V.10})$$

$$\omega_{111}^2(|\mathbf{k}|, j=2) = \omega_{111}^2(|\mathbf{k}|, j=3) = A_{[111]} - B_{[111]}. \quad (\text{V.11})$$

Используя определение динамической матрицы (1.12), потенциала (2.51), а также решеточные суммы, найденные в приложе-

нии IV (IV.8), получаем

$$A_{\mathbf{k}} = \frac{1}{M} \sum_p \left\{ -\frac{p\sigma^p}{b^{p+2}} X_{p+2}^{000}(\mathbf{k}) + \frac{p(p+2)\sigma^p}{b^{p+4}} X_{p+4}^{200} \right\} \quad (V.12)$$

$$B_{\mathbf{k}} = \frac{1}{M} \sum_p \frac{p(p+2)\sigma^p}{b^{p+2}} X_{p+4}^{110}, \quad (V.13)$$

$$D_{\mathbf{k}} = \frac{1}{M} \sum_p \left\{ -\frac{p\sigma^p}{b^{p+2}} X_{p+2}^{000}(\mathbf{k}) + \frac{p(p+2)\sigma^p}{b^{p+4}} X_{p+4}^{020}(\mathbf{k}) \right\}. \quad (V.14)$$

(Элементы определителя  $C$ ,  $E$  и  $F$  легко получить, изменив верхние индексы у  $X$ -сумм.)

Таким образом, процедура отыскания  $\omega^2(\mathbf{k})$  состоит в следующем: 1) выбирают потенциал и его параметры (из таблиц в приложении I), 2) выбирают точку в  $\mathbf{k}$ -пространстве вдоль одного из направлений и находят значения соответствующих  $X$ -сумм (из таблиц в приложении IV), 3) вычисляют  $A_{\mathbf{k}}$ ,  $B_{\mathbf{k}}$  и т. д. [учитывая, конечно, смысл обозначения, которое введено ниже выражения (2.51)].

Некоторые результаты, полученные таким образом, приведены в этом приложении в таблицах. Табл. V.1 содержит частоты нор-

Таблица V.1

Аргон, потенциал 12-6, суммы по всем атомам  
(значение параметров см. в табл. I.2)

$\mathbf{k}$	$\omega_L, 10^{13} \text{ с}^{-1}$		$\omega_{T_1}, 10^{13} \text{ с}^{-1}$		$\omega_{T_2}, 10^{13} \text{ с}^{-1}$	
	$T=0 \text{ К}$	$(T=40 \text{ К})$	$T=0 \text{ К}$	$(T=40 \text{ К})$	$T=0 \text{ К}$	$(T=40 \text{ К})$
[100]						
$(\pi/b) (1/4, 0, 0)$	0,400	(0,345)	0,301	(0,267)		$\omega_{T_1}$
$(\pi/b) (1/2, 0, 0)$	0,777	(0,676)	0,578	(0,494)		$\omega_{T_1}$
$(\pi/b) (3/4, 0, 0)$	1,052	(0,921)	0,731	(0,648)		$\omega_{T_1}$
$(\pi/b) (1, 0, 0)$	1,160	(0,018)	0,797	(0,706)		$\omega_{T_1}$
[110]						
$3/4 (\pi/b) (1/4, 1/4, 0)$	0,455	(0,394)	0,306	(0,271)	0,191	(0,171)
$3/4 (\pi/b) (1/2, 1/2, 0)$	0,819	(0,713)	0,594	(0,525)	0,378	(0,337)
$3/4 (\pi/b) (3/4, 3/4, 0)$	0,998	(0,873)	0,841	(0,742)	0,551	(0,490)
$3/4 (\pi/b) (1, 1, 0)$	0,976	(0,857)	1,028	(0,904)	0,691	(0,613)
[111]						
$1/2 (\pi/b) (1/4, 1/4, 1/4)$	0,480	(0,416)	0,229	(0,204)		$\omega_{T_1}$
$1/2 (\pi/b) (1/2, 1/2, 1/2)$	0,887	(0,772)	0,413	(0,368)		$\omega_{T_1}$
$1/2 (\pi/b) (3/4, 3/4, 3/4)$	1,124	(0,981)	0,517	(0,460)		$\omega_{T_1}$
$1/2 (\pi/b) (1, 1, 1)$	1,128	(0,984)	0,518	(0,462)		$\omega_{T_1}$



мальных мод гармонического кристалла при  $T = 0$  К и частоты, соответствующие  $T = 40$  К (в скобках). При расчете последних учтено влияние только теплового расширения. В табл. V.2 включены те же величины, но для другого потенциала; в этом случае значения в скобках — соответствующие частоты для решетки более тяжелых атомов. И использованные потенциалы (12-6 и 12-9-6) выбраны только для примера, а не потому, что они дают наилучшее описание межатомных взаимодействий.

Таблица V.2

Потенциал 12-9-6, суммы по всем атомам  
(значение параметров см. в табл. I.2)

k	$\omega_L, 10^{13} \text{ с}^{-1}$	$\omega_{T_1}, 10^{13} \text{ с}^{-1}$	$\omega_{T_2}, 10^{13} \text{ с}^{-1}$
	аргон (ксенон)	аргон (ксенон)	аргон (ксенон)
[100]			
$(\pi/b) (1/4, 0, 0)$	0,441 (2,176)	0,330 (1,434)	$\omega_{T_1}$
$(\pi/b) (1/2, 0, 0)$	0,845 (4,037)	0,611 (2,657)	$\omega_{T_1}$
$(\pi/b) (3/4, 0, 0)$	1,139 (5,305)	0,801 (3,487)	$\omega_{T_1}$
$(\pi/b) (1, 0, 0)$	1,255 (5,787)	0,873 (3,802)	$\omega_{T_1}$
[110]			
$3/4 (\pi/b) (1/4, 1/4, 0)$	0,498 (2,421)	0,335 (1,461)	0,215 (0,864)
$3/4 (\pi/b) (1/2, 1/2, 0)$	0,889 (4,240)	0,648 (2,857)	0,423 (1,736)
$3/4 (\pi/b) (3/4, 3/4, 0)$	1,081 (5,052)	0,915 (4,098)	0,611 (2,570)
$3/4 (\pi/b) (1, 1, 0)$	1,059 (4,830)	1,114 (5,068)	0,761 (3,264)
[111]			
$1/2 (\pi/b) (1/4, 1/4, 1/4)$	0,524 (2,536)	0,255 (1,066)	$\omega_{T_1}$
$1/2 (\pi/b) (1/2, 1/2, 1/2)$	0,960 (4,580)	0,459 (1,923)	$\omega_{T_1}$
$1/2 (\pi/b) (3/4, 3/4, 3/4)$	1,212 (5,728)	0,573 (2,403)	$\omega_{T_1}$
$1/2 (\pi/b) (1, 1, 1)$	1,217 (5,748)	0,575 (2,411)	$\omega_{T_1}$

## ПРИЛОЖЕНИЕ VI

### Модель жестких ионов Келлермана

См. § 10 гл. 2. Динамическую матрицу можно разделить на две части — дальнедействующую кулоновскую и короткодействующую сил отталкивания:

$$D_{\alpha\beta} = D_{\alpha\beta}^C + D_{\alpha\beta}^R, \quad (\text{VI.1})$$

где в общем случае

$$D_{\alpha\beta}(\kappa\kappa') = (m_{\kappa}m_{\kappa'})^{-1/2} \sum_{\Gamma} \phi'_{\alpha\beta}(\kappa\kappa') e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{\kappa\kappa'}^{\Gamma}}, \quad (\text{VI.2})$$

$$\mathbf{r}_{\kappa\kappa'}^{\Gamma} \equiv \mathbf{r}^{\Gamma} + \mathbf{r}_{\kappa\kappa'}. \quad (\text{VI.3})$$

В NaCl структура такова, что

$$e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{\kappa\kappa'}^{\Gamma}} \rightarrow \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{\kappa\kappa'}^{\Gamma}). \quad (\text{VI.4})$$

Из свойств симметрии решетки следуют соотношения

$$D_{\alpha\beta}(\kappa\kappa') = D_{\alpha\beta}(\kappa'\kappa) = D_{\beta\alpha}(\kappa\kappa'). \quad (\text{VI.5})$$

Для понимания выражений, которые мы выведем, нужно, чтобы была полная ясность в описании решетки. Ионы натрия и хлора образуют г. ц. к. подструктуры, базисные векторы в этом случае суть

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(0, 1, 1), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(1, 0, 1), \quad \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(1, 1, 0), \quad (\text{VI.6})$$

а вектор, соединяющий разные ионы  $\kappa = 1$  и  $\kappa = 2$ , равен

$$\mathbf{r}_{12} = \frac{a}{2}(1, 1, 1). \quad (\text{VI.7})$$

Объем примитивной элементарной ячейки  $v = a^3/4$ . Таким образом, векторы, определяющие положения ионов натрия, имеют вид

$$\mathbf{r}^{\Gamma} = \frac{a}{2}(l_1, l_2, l_3), \quad (\text{VI.8})$$

а векторы, задающие положения ионов хлора в элементарной ячейке, будут

$$\mathbf{r}'_{12} = \frac{a}{2}(l_1 + 1, l_2 + 1, l_3 + 1) \equiv \frac{a}{2}(m_1, m_2, m_3). \quad (\text{VI.9})$$

где для г. ц. к. решетки имеют место соотношения:

$$l_1 + l_2 + l_3 = \text{Четное целое число}, \quad l^2 = l_1^2 + l_2^2 + l_3^2, \quad (\text{VI.10})$$

$$m_1 + m_2 + m_3 = \text{Нечетное целое число}, \quad m^2 = m_1^2 + m_2^2 + m_3^2. \quad (\text{VI.11})$$

Векторы обратной решетки равны

$$\mathbf{b}_h = \frac{2\pi}{a} \mathbf{h}, \quad \mathbf{h} = (h_x, h_y, h_z), \quad (\text{VI.12})$$

где  $h_x, h_y$  и  $h_z$  либо все четные, либо все нечетные целые числа.

Волновой вектор  $\mathbf{k}$  в зоне Бриллюэна можно записать в виде

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{a} \mathbf{q}, \quad \mathbf{q} = (q_x, q_y, q_z). \quad (\text{VI.13})$$

Определив таким образом структуру и используя результаты приложения II, находим, что кулоновская часть динамической матрицы имеет вид

для  $\kappa = \kappa'$

$$D_{\alpha\beta}^C(\kappa\kappa) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\nu} \left[ \sum_h G_{\alpha\beta}^{\kappa\kappa}(h) + \sum_l H_{\alpha\beta}(l) + \frac{8e^3}{3\sqrt{\pi}} \delta_{\alpha\beta} \right], \quad (\text{VI.14})$$

для  $\kappa \neq \kappa'$

$$D_{\alpha\beta}^C(\kappa\kappa') = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\nu} \left[ \sum_h G_{\alpha\beta}^{\kappa\kappa'}(h) + \sum_m H_{\alpha\beta}(m) \right], \quad (\text{VI.15})$$

где  $G$  и  $H$  определяются выражениями

$$G_{\alpha\beta}^{\kappa\kappa}(h) = G_{\alpha\beta}^{11}(h) = -\frac{4\pi(h_\alpha + q_\alpha)(h_\beta + q_\beta)}{|h+q|^2} e^{-(\pi^2/4e^2)(h+q)^2}, \quad (\text{VI.16})$$

$$G_{\alpha\beta}^{\kappa\kappa'}(h) = G_{\alpha\beta}^{12}(h) = G_{\alpha\beta}^{11} \cos \pi(h_x + h_y + h_z), \quad (\text{VI.17})$$

$$H_{\alpha\beta}(l) = 2 \left[ \frac{l_\alpha l_\beta}{l^2} g(l) - f(l) \delta_{\alpha\beta} \right] \cos \pi \mathbf{q} \cdot \mathbf{l}, \quad (\text{VI.18})$$

$$f(l) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{e}{l^2} e^{-e^2 l^2} + \frac{1}{l^3} [1 - G(e l)], \quad (\text{VI.19})$$

$$g(l) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^3 e^{-e^2 l^2} + 3f(l). \quad (\text{VI.20})$$

Величина  $G(e l)$  задается выражением (II.12). Член  $H_{\alpha\beta}(m)$  можно получить из (VI.18), заменив  $l$  на  $m$ .

Часть динамической матрицы, отвечающую силам отталкивания, можно найти с помощью тех же рассуждений, что и при получении выражения (2.64). Имеем

для любых  $\kappa, \kappa'$

$$D_{\alpha\beta}^R(\kappa\kappa') = D_{\alpha\beta}^R(\kappa\kappa') \delta_{\alpha\beta}, \quad (\text{VI.21})$$

для  $\kappa = \kappa'$

$$D_{\alpha\beta}^R(\kappa\kappa) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\nu}(A + 2B), \quad (\text{VI.22})$$

для  $\kappa \neq \kappa'$

$$D_{xx}^R(\kappa\kappa') = A \cos \pi q_x + B (\cos \pi q_y + \cos \pi q_z) \quad (\text{VI.23})$$

с соответствующими выражениями для  $D_{yy}^R(\kappa\kappa')$  и  $D_{zz}^R(\kappa\kappa')$ , полученными из выражения (VI.23) циклической перестановкой индексов.

Собственные значения  $\omega^2(\mathbf{k}j)$  (их всего 6) для данного  $\mathbf{k}$  находят, диагонализуя полную динамическую матрицу (VI.1), которая определяется с учетом (VI.12), (VI.13), (VI.19) и (VI.20). Эту процедуру можно выполнить для любого  $\mathbf{k}$  (исключая  $\mathbf{k} = 0$ , так как при этом некоторые члены в  $D_{\alpha\beta}^C = \infty$ ), и, следовательно, можно найти весь фоновый спектр (6 ветвей), соответствующий этому приближению. Если эти вычисления проделать для решетки со структурой типа алмаза, то в выражениях (VI.17) и (VI.18) появится синусная часть, т. е. в (VI.17) делается замена:

$$\cos \pi (h_x + h_y + h_z) \rightarrow e^{i\pi(h_x + h_y + h_z)/2} \quad (\text{VI.24})$$

п соответственно в (VI.18)

$$\cos \pi (\mathbf{q} \cdot \mathbf{l}) \rightarrow e^{i\pi\mathbf{q} \cdot \mathbf{l}}; \quad (\text{VI.25})$$

множитель  $1/2$ , возникающий в показателе экспоненты при замене (VI.24), следует из того, что в алмазе

$$\mathbf{r}_{12} = \frac{a}{4}(1, 1, 1).$$

## ПРИЛОЖЕНИЕ VII

### Оболочечная модель

См. § 7 и 10 гл. 2. Применяя эту модель к германию (структура которого показана на фиг. 2.8, а), можно разделить кулоновскую часть и «связывающую» часть динамической матрицы:

$$D_{\alpha\beta}(\kappa\kappa') = D_{\alpha\beta}^C(\kappa\kappa') + D_{\alpha\beta}^B(\kappa\kappa'), \quad (\text{VII.1})$$

где в  $D_{\alpha\beta}^B(\kappa\kappa')$  учтены показанные на фиг. 2.14 силы только между ближайшими соседями, а  $D_{\alpha\beta}^C(\kappa\kappa')$  вычисляется по всей решетке. Кулоновскую часть можно найти методом Келлермана (см. приложение VI). Чтобы вычислить связывающую часть, пометим составные части элементарной ячейки следующим образом:  $\kappa = 1$  (остов 1),  $\kappa = 2$  (остов 2),  $\kappa = 3$  (оболочка 1) и  $\kappa = 4$  (оболочка 2). В нашем случае кубической симметрии можно ожидать, что это взаимодействие полностью определяется шестью независимыми величинами  $\phi_{\alpha\beta}^B(12)$ ,  $\phi_{\alpha\beta}^B(14)$  и  $\phi_{\alpha\beta}^B(34)$  для  $\alpha = \beta$  и  $\alpha \neq \beta$ . Кроме того, оболочка и остов каждого атома связаны восстанавливающей силовой постоянной  $-\alpha$  [ $= B_{\alpha\alpha}(13) = B_{\alpha\alpha}(24)$ ].

Зависимость  $D_{\alpha\beta}^B(\kappa\kappa')$  от волнового вектора можно найти из общего вида динамической матрицы [т. е. выражения (1.12)]; рассмотрим, например,  $D_{\alpha\alpha}^B(12)$ . С атомом 1, находящимся в точке  $(0, 0, 0)$ , взаимодействуют четыре атома, находящиеся в точках  $(a/4)(1, 1, 1)$ ,  $(a/4)(-1, 1, 1)$ ,  $(a/4)(1, -1, 1)$  и  $(a/4)(1, 1, -1)$ . Подставляя эти координаты в  $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{\kappa\kappa'}}$  для общего значения  $\mathbf{k} \equiv (k_x, k_y, k_z)$ , находим

$$D_{\alpha\alpha}^B(12) = \frac{4}{m_\alpha} \phi_{\alpha\alpha}^B(12) (\cos k_x a \cos k_y a \cos k_z a + \\ + i \sin k_x a \sin k_y a \sin k_z a), \quad (\text{VII.2})$$

где все члены, включающие смешанные произведения  $\cos$  и  $\sin$ , исчезают. Если мы ограничим рассмотрение теми значениями  $(k_x, k_y, k_z)$ , которые лежат в симметричных направлениях  $[100]$  и  $[111]$ , то динамическая матрица  $12 \times 12$  распадается на три  $4 \times 4$  матрицы. Для этих направлений находим

$$\omega^2 \mathbf{U}(\kappa) = \sum_{\kappa'=1}^4 D(\kappa\kappa') \mathbf{U}(\kappa'), \quad (\text{VII.3})$$

где

$$D(\kappa\kappa') = \sum_{\alpha\beta} D_{\alpha\beta}(\kappa\kappa'). \quad (\text{VII.4})$$

Например, продольная мода в направлении [111] описывается вектором смещения  $U(\kappa') = (1/\sqrt{3})(u, u, u)$  и, следовательно,  $D(\kappa\kappa') = D_{xx}(\kappa\kappa') + D_{yy}(\kappa\kappa') + D_{zz}(\kappa\kappa')$ ; продольная мода в направлении [100] зависит от  $U(\kappa') = (u, 0, 0)$  и, следовательно,  $D(\kappa\kappa') = D_{xx}(\kappa\kappa')$ . Для поперечной моды в направлении [100] можно положить  $U(\kappa') = (1/\sqrt{2})(0, u, u)$  (она не единична), и мы находим  $D(\kappa\kappa') = D_{yy}(\kappa\kappa') + D_{yz}(\kappa\kappa')$ .

Мы решаем динамическую проблему отыскания  $\omega^2(\mathbf{k})$ , переписав уравнение (VII.3) просто как четыре уравнения с  $U(1)$ ,  $U(2)$ ,  $U(3)$  и  $U(4)$ . Коэффициентами этих уравнений являются кулоновские и связывающие члены. Полагая массы оболочек  $m_3$  и  $m_4$  равными нулю и требуя, чтобы  $U(1)$  и  $U(2)$  были нетривиальными, находим следующее выражение для  $\omega^2(\mathbf{k})$ :

$$\omega^2(\mathbf{k}) = F_0(\mathbf{k}) \pm |F(\mathbf{k})|, \quad (\text{VII.5})$$

где  $F_0(\mathbf{k})$  и  $F(\mathbf{k})$  можно выразить (не считая зависимости от  $\mathbf{k}$ ) через 8 параметров:  $\phi_{xx}^B(12)$ ,  $\phi_{xx}^B(14)$ ,  $\phi_{xx}^B(34)$ ,  $\phi_{xy}^B(12)$ ,  $\phi_{xy}^B(14)$ ,  $\phi_{xy}^B(34)$ ,  $\alpha$  и  $Z$  ( $Z$  — параметр, определяющий величину заряда оболочки). Так как отношение  $\phi_{xx}^B/\phi_{xy}^B$  имеет общий множитель, то число независимых величин уменьшается до 7. Семь независимых параметров можно подогнать под экспериментальные результаты, однако обычно делаются дальнейшие предположения, чтобы уменьшить их число. Результаты для германия, показанные на фиг. 2.8, в, получены с помощью оболочечной модели, в которой использованы экспериментальные величины относительной восприимчивости и только два других параметра.

## ПРИЛОЖЕНИЕ VIII

### Многочлены с подходящей симметрией

См. § 12 гл. 2. Обозначения, употребляемые в теории групп, см. в работе: *Knox R. S., Gold A., Symmetry in the Solid State, Benjamin, 1964.*

Следующие данные были воспроизведены с разрешения автора работы: *Bell D. G., Rev. Mod. Phys., 26, 315—317 (1954).*

#### Кубическая симметрия

##### 1. Группа $O_h$

$A_1$   $s$  1

$$g \quad (525/16)^{1/2} [x^4 + y^4 + z^4 - 3/5]$$

$$i \quad (693693/32)^{1/2} [x^2y^2z^2 + (g)/22 - 1/105]$$

$A_1$   $i$   $(15015/32)^{1/2} [x^4(y^2 - z^2) + y^4(z^2 - x^2) + z^4(x^2 - y^2)]$

$A_d$  (двукратное вырождение)

$$A_d(1) \begin{cases} d (5/4)^{1/2} [2x^2 - y^2 - z^2] \\ g (735/16)^{1/2} [2x^4 - y^4 - z^4 - 6(d)/7] \\ i (11011/32)^{1/2} [2x^6 - y^6 - z^6 - 15(g)/11 - 5(d)/7] \end{cases}$$

$$A_d(2) \begin{cases} d (15/4)^{1/2} [y^2 - z^2] \\ g (2205/16)^{1/2} [y^4 - z^4 - 6(d)/7] \\ i (33033/32)^{1/2} [y^6 - z^6 - 15(g)/11 - 5(d)/7] \end{cases}$$

$A_{d^*}$  (трехкратное вырождение)

$$A_{d^*}(x) \begin{cases} d (15)^{1/2} yz \\ g (2205/4)^{1/2} [x^2yz - (d)/7] \\ i_1 (1486485/128)^{1/2} [x^4yz - 6(g)/11 - (d)/21] \\ i_2 (27027/128)^{1/2} [y^4 + z^4 - 10y^2z^2/3] yz \end{cases}$$

$A_g$  (трехкратное вырождение)

$$A_g(x) \begin{cases} g (315/4)^{1/2} [y^2 - z^2] yz \\ i (99099/16)^{1/2} [x^2yz(y^2 - z^2) - (g)/11] \end{cases}$$

$A_l$  (представление порядка ниже девятого не существует)

$A_f$   $f$   $(105)^{1/2} xyz$

$A_h$  (двукратное вырождение)

$A_h(1)$   $h$   $(1155/4)^{1/2} [2x^2 - y^2 - z^2] xyz$

$A_h(2)$   $h$   $(3465/4)^{1/2} [y^2 - z^2] xyz$

$A_{f'}$  (трехкратное вырождение)

$$A_{f'}(x) \begin{cases} f & (105/4)^{1/2} [y^2 - z^2] x \\ h & (10395/16)^{1/2} [(y^2 - z^2) x^3 - (f) 3] \end{cases}$$

$A_p$  (трехкратное вырождение)

$$A_p(x) \begin{cases} p & 3^{1/2} x \\ f & (175/4)^{1/2} [x^3 - 3(p)/5] \\ h_1 & (43659/64)^{1/2} [x^5 - 10(f)/9 - 3(p)/7] \\ h_2 & (3465/64)^{1/2} [y^4 + z^4 - 6y^2z^2] x \end{cases}$$

## 2. Группа $T_d$

$B_s$   $A_s$  и  $A_f$

$B_t$   $A_t$  и  $A_l$

$B_d$  (двукратное вырождение)  $A_d$  и  $A_h$

$B_p$  (трехкратное вырождение)  $A_p$  и  $A_d'$

$B_f$  (трехкратное вырождение)  $A_{f'}$  и  $A_g$

## 3. Группа $D_{4h}$

$C_s$   $A_s$  и  $A_d(1)$

$C_g$   $A_g(x)$

$C_{d'}$   $A_d(2)$  и  $A_t$

$C_d$   $A_{d'}(x)$

$C_{d''}$  (двукратное вырождение)

$$C_{d''}(1) \begin{cases} A_{d'}(y) \\ A_g(y) \end{cases}$$

$$C_{d''}(2) \begin{cases} A_{d'}(z) \\ -A_g(z) \end{cases}$$

$C_h$   $A_h(2)$  и  $A_l$

$C_p$   $A_p(x)$

$C_{f'}$   $A_f$  и  $A_h(1)$

$C_f$   $A_{f'}(x)$



$C_{p'}$  (двукратное вырождение)

$$C_{p'}(1) \begin{cases} A_p(y) \\ A_{p'}(y) \end{cases}$$

$$C_{p'}(2) \begin{cases} A_p(z) \\ -A_{p'}(z) \end{cases}$$

4. Группа  $D_{3d}$

$$D_s \quad A_s \quad \text{и} \quad (1/3)^{1/2} [A_{d'}(x) + A_{d'}(y) + A_{d'}(z)]$$

$$D_g \quad A_i \quad \text{и} \quad (1/3)^{1/2} [A_g(x) + A_g(y) + A_g(z)]$$

$D_d$  (двукратное вырождение)

$$D_d(1) \begin{cases} A_d(1) \\ (1/6)^{1/2} [2A_{d'}(x) - A_{d'}(y) - A_{d'}(z)] \\ (1/2)^{1/2} [A_g(z) - A_g(y)] \end{cases}$$

$$D_d(2) \begin{cases} A_d(2) \\ (1/2)^{1/2} [A_{d'}(y) - A_{d'}(z)] \\ (1/6)^{1/2} [2A_g(x) - A_g(y) - A_g(z)] \end{cases}$$

$$D_f \quad A_l \quad \text{и} \quad (1/3)^{1/2} [A_{f'}(x) + A_{f'}(y) + A_{f'}(z)]$$

$$D_p \quad A_j \quad \text{и} \quad (1/3)^{1/2} [A_p(x) + A_p(y) + A_p(z)]$$

$D_{p'}$  (двукратное вырождение)

$$D_{p'}(1) \begin{cases} A_h(1) \\ (1/6)^{1/2} [2A_p(x) - A_p(y) - A_p(z)] \\ (1/2)^{1/2} [A_{f'}(z) - A_{f'}(y)] \end{cases}$$

$$D_{p'}(2) \begin{cases} A_h(2) \\ (1/2)^{1/2} [A_p(y) - A_p(z)] \\ (1/6)^{1/2} [2A_{f'}(x) - A_{f'}(y) - A_{f'}(z)] \end{cases}$$

5. Группа  $C_{4v}$

$$E_s \quad C_s \quad \text{и} \quad C_p$$

$$E_g \quad C_g \quad \text{и} \quad C_h$$

$$E_{d'} \quad C_{d'} \quad \text{и} \quad C_f$$

$$E_d \quad C_d \quad \text{и} \quad C_{f'}$$

$E_p$  (двукратное вырождение)

$$E_p(1) \begin{cases} C_{p'}(1) \\ C_{d'}(2) \end{cases}$$

$$E_p(2) \begin{cases} C_{p'}(2) \\ C_{d'}(1) \end{cases}$$

6. Группа  $D_{2d}$

$$F_s \quad C_s \quad \text{и} \quad C_f$$

$$F_f \quad C_f \quad \text{и} \quad C_g$$

$$F_d \quad C_d \quad \text{и} \quad C_h$$

$$F_p \quad C_p \quad \text{и} \quad C_{d'}$$

$$F_{p'} \quad (\text{двукратное вырождение})$$

$$F_{p'}(1) \begin{cases} C_{p'}(1) \\ C_{d''}(2) \end{cases}$$

$$F_{p'}(2) \begin{cases} C_{p'}(2) \\ -C_{d''}(1) \end{cases}$$

7. Группа  $D_{2h}$

$$G_s \quad C_s \quad \text{и} \quad C_d$$

$$G_d \quad C_{d'} \quad \text{и} \quad C_g$$

$$G_{d'} \quad (1/2)^{1/2} [C_{d''}(1) - C_{d''}(2)]$$

$$G_{d''} \quad (1/2)^{1/2} [C_{d''}(1) + C_{d''}(2)]$$

$$G_f \quad C_f \quad \text{и} \quad C_h$$

$$G_p \quad C_p \quad \text{и} \quad C_{f'}$$

$$G_{p'} \quad (1/2)^{1/2} [C_{p'}(1) + C_{p'}(2)]$$

$$G_{p''} \quad (1/2)^{1/2} [C_{p'}(1) - C_{p'}(2)]$$

8. Группа  $D_{2d}$

$$H_s \quad C_s \quad \text{и} \quad C_{f'}$$

$$H_f \quad C_f \quad \text{и} \quad C_g$$

$$H_d \quad C_{d'} \quad \text{и} \quad C_h$$

$$H_p \quad C_p \quad \text{и} \quad C_d$$

$$H_{p'} \quad (\text{двукратное вырождение})$$

$$H_{p'}(1) \begin{cases} C_{p'}(1) \\ C_{d''}(1) \end{cases}$$

$$H_{p'}(2) \begin{cases} C_{p'}(2) \\ C_{d''}(2) \end{cases}$$

9. Группа  $C_{2v}$

$$I_s \quad D_s \quad \text{и} \quad D_p$$

$$I_f \quad D_f \quad \text{и} \quad D_g$$

$I_p$  (двукратное вырождение)

$$I_p(1) \begin{cases} D_{p'}(1) \\ D_d(1) \end{cases}$$

$$I_p(2) \begin{cases} D_{p'}(2) \\ D_d(2) \end{cases}$$

10. Группа  $C_3$

$$K_s \quad B_s \quad \text{и} \quad (1/3)^{1/2} [B_p(x) - B_p(y) - B_p(z)]$$

$$K_f \quad B_f \quad \text{и} \quad (1/3)^{1/2} [B_f(x) - B_f(y) - B_f(z)]$$

$K_p$  (двукратное вырождение)

$$K_p(1) \begin{cases} (1/6)^{1/2} [2B_p(x) + B_p(y) + B_p(z)] \\ B_d(1) \\ (1/2)^{1/2} [B_f(y) - B_f(z)] \end{cases}$$

$$K_p(2) \begin{cases} (1/2)^{1/2} [B_p(z) - B_p(y)] \\ B_d(2) \\ (1/6)^{1/2} [2B_f(x) + B_f(y) + B_f(z)] \end{cases}$$

11. Группа  $C_{2r}$

$$L_s \quad G_s \quad \text{и} \quad G_{p'}$$

$$L_{p'} \quad G_p \quad \text{и} \quad G_{d'}$$

$$L_d \quad G_{d'} \quad \text{и} \quad G_f$$

$$L_p \quad G_{p''} \quad \text{и} \quad G_d$$

12. Группа  $C_{2v}$

$$M_s \quad G_s \quad \text{и} \quad G_{p''}$$

$$M_{p'} \quad G_p \quad \text{и} \quad G_{d'}$$

$$M_d \quad G_{d''} \quad \text{и} \quad G_f$$

$$M_p \quad G_{p'} \quad \text{и} \quad G_d$$

13. Группа  $C_{2v}$

$$N_s \quad F_s \quad \text{и} \quad F_p$$

$$N_{p'} \quad F_{p'}(1)$$

$$N_d \quad F_d \quad \text{и} \quad F_f$$

$$N_p \quad F_{p'}(2)$$

14. Группа  $C_{2v}$

$$O_s \quad G_s \quad \text{и} \quad G_p$$

$$O_{p'} \quad G_{p'} \quad \text{и} \quad G_{d''}$$

$O_d$   $G_d$  и  $G_f$

$O_p$   $G_{p'}$  и  $G_{d'}$

15. Группа  $S_4$

$P_s$   $F_s$  и  $F_f$

$P_p$   $F_p$  и  $F_d$

$P_{p'}$   $(1/2)^{1/2} [F_{p'}(1) + iF_{p'}(2)]$

$P_{p''}$   $(1/2)^{1/2} [F_{p'}(2) + iF_{p'}(1)]$

16. Группа  $C_{1h}$

$Q_s$   $M_s$  и  $M_p$

$Q_p$   $M_{p'}$  и  $M_d$

17. Группа  $C_{1h}$

$R_s$   $L_s$  и  $L_{p'}$

$R_p$   $L_p$  и  $L_d$

18. Группа  $C_{1h}$

$S_s$   $M_s$  и  $M_{p'}$

$S_p$   $M_p$  и  $M_d$

19. Группа  $C_2$

$T_s$   $M_s$  и  $M_d$

$T_p$   $M_p$  и  $M_{p'}$

20. Группа  $C_2$

$U_s$   $N_s$  и  $N_d$

$U_p$   $N_p$  и  $N_{p'}$

21. Группа  $C_1$

$V_s$   $U_s$  и  $U_p$

*Гексагональная симметрия (плотных упаковок)*

1) Группа  $D_{3h}$

$a_s$   $s$  1

$d$   $(45/4)^{1/2} [x^2 - 1/3]$

$f$   $(35/8)^{1/2} [3y^2 - z^2] z$

$g$   $(11025/64)^{1/2} [x^4 - 6(d)/7 - 1/5]$

$h$	$(31185/128)^{1/2} [(3y^2 - z^2)zx^2 - (f)/9]$
$i_1$	$(693693/256)^{1/2} [x^6 - 15(g)/11 - 5(d)/7 - 1/7]$
$i_2$	$(3003/1024)^{1/2} [y^6 - 15y^4z^2 + 15y^2z^4 - z^6]$
$a_f$	$f \quad (35/8)^{1/2} [y^2 - 3z^2] y$
$h$	$(31185/128)^{1/2} [(y^2 - 3z^2)x^2y - (f)/9]$
$i$	$(27027/128)^{1/2} [y^4 + z^4 - 10y^2z^2/3] yz$
$a_g$	$g \quad (315/8)^{1/2} (y^2 - 3z^2) xy$
$i$	$(165165/128)^{1/2} [x^3y(y^2 - 3z^2) - 3(g)/11]$
$a_p$	$p \quad (3)^{1/2} x$
$f$	$(175/4)^{1/2} [x^3 - 3(p)/5]$
$g$	$(315/8)^{1/2} [3y^2 - z^2] zx$
$h$	$(43659/64)^{1/2} [x^5 - 10(f)/9 - 3(p)/7]$
$i$	$(165165/128)^{1/2} [zx^3(3y^2 - z^2) - 3(g)/11]$
$a_{p'}$	(двукратное вырождение)
$a_{p'} (1)$	$p \left\{ \begin{array}{l} (3)^{1/2} y \\ d \left\{ \begin{array}{l} (15)^{1/2} yz \\ f \quad (525/8)^{1/2} [x^2y - (p)/5] \\ g_1 \quad (2205/4)^{1/2} [x^2yz - (d)/7] \\ g_2 \quad (315/4)^{1/2} [z^2 - y^2] yz \\ h_1 \quad (72765/64)^{1/2} [x^4y - 2(f)/3 - 3(p)/35] \\ h_2 \quad (693/128)^{1/2} [y^4 - 10y^2z^2 + 5z^4] y \\ i_1 \quad (1486485/128)^{1/2} [x^4y^2 - 6(g_1)/11 - (d)/21] \\ i_2 \quad (99099/16)^{1/2} [x^2yz(z^2 - y^2) - (g_2)/11] \end{array} \right. \end{array} \right.$
	$p \left\{ \begin{array}{l} (3)^{1/2} z \\ d \left\{ \begin{array}{l} (15/4)^{1/2} [y^2 - z^2] \\ f \quad (525/8)^{1/2} [zx^2 - (p)/5] \\ g_1 \quad (2205/16)^{1/2} [x^2(y^2 - z^2) - (d)/7] \\ g_2 \quad (315/64)^{1/2} [y^4 - 6y^2z^2 + z^4] \\ h_1 \quad (72765/64)^{1/2} [zx^4 - 2(f)/3 - 3(p)/35] \\ h_2 \quad (693/128)^{1/2} [-5y^4 + 10y^2z^2 - z^4] z \\ i_1 \quad (1486485/512)^{1/2} [x^4(y^2 - z^2) - 6(g_1)/11 - (d)/21] \\ i_2 \quad (99099/256)^{1/2} [x^2(y^4 - 6y^2z^2 + z^4) - (g_2)/11] \end{array} \right. \end{array} \right.$

$a_d$  (двукратное вырождение)

$$\begin{array}{l}
 d \left\{ \begin{array}{l} (15)^{1/2} xy \\ (105)^{1/2} xyz \\ (2205/8)^{1/2} [x^3y - 3(d)/7] \\ (10395/4)^{1/2} [x^3yz - (f)/3] \\ (3465/4)^{1/2} [y^2 - z^2] xyz \\ (297297/64)^{1/2} [x^5y - 10(g)/11 - 5(d)/21] \\ (9009/128)^{1/2} [y^4 - 10y^2z^2 + 5z^4] xy \end{array} \right. \\
 a_d(1) \left. \begin{array}{l} h_1 \\ h_2 \\ i_1 \\ i_2 \end{array} \right\} \\
 \\
 d \left\{ \begin{array}{l} (15)^{1/2} zx \\ (105/4)^{1/2} [y^2 - z^2] x \\ (2205/8)^{1/2} [zx^3 - 3(d)/7] \\ (10395/16)^{1/2} [(y^2 - z^2)x^3 - (f)/3] \\ (3465/64)^{1/2} [-y^4 + 6y^2z^2 - z^4] x \\ (297297/64)^{1/2} [zx^5 - 10(g)/11 - 5(d)/21] \\ (9009/128)^{1/2} [5y^4 - 10y^2z^2 + z^4] zx \end{array} \right. \\
 a_d(2) \left. \begin{array}{l} h_1 \\ h_2 \\ i_1 \\ i_2 \end{array} \right\}
 \end{array}$$

## 2) Группа $C_{2v}$

$b_s$   $a_s$  и  $a_f$

$$b_p \quad 1/\sqrt{2} [a_{p'}(1) - ia_{p'}(2)]$$

$$b_{p'} \quad 1/\sqrt{2} [a_{p'}(2) - ia_{p'}(1)]$$

$b_{p''}$   $a_p$  и  $a_g$

$$b_d \quad 1/\sqrt{2} [a_d(1) - ia_d(2)]$$

$$b_{d'} \quad 1/\sqrt{2} [a_d(2) - ia_d(1)]$$

## 3) Группа $C_{3v}$

$c_s$   $a_s$  и  $a_p$

$c_f$   $a_f$  и  $a_g$

$c_p$  (двукратное вырождение)

$$c_p(1) \begin{cases} a_{p'}(1) \\ a_d(1) \end{cases}$$

$$c_p(2) \begin{cases} a_{p'}(2) \\ a_d(2) \end{cases}$$

4) Группа  $C_{2v}$  $d_s$   $a_s$  и  $a_{p'}$  (2) $d_d$   $a_g$  и  $a_d$  (1) $d_p$   $a_p$  и  $a_d$  (2) $d_{p'}$   $a_f$  и  $a_{p'}$  (1)5) Группа  $C_3$  $e_s$   $b_s$  и  $b_{p'}$  $e_p$   $b_p$  и  $b_d$  $e_{p'}$   $b_{p'}$  и  $b_d'$ 6) Группа  $C_{1h}$  $m_s$   $d_s$  и  $d_{p'}$  $m_p$   $d_p$  и  $d_d$ 7) Группа  $C_{1h}$  $g_s$   $d_s$  и  $d_p$  $g_p$   $d_{p'}$  и  $d_d$ 8) Группа  $C_1$  $h_s$   $g_s$  и  $g_p$

# ПРИЛОЖЕНИЕ IX

## Силовые постоянные третьего и четвертого порядков

См. § 4 гл. 5. Для атомов, между которыми существует центральное парное взаимодействие, можно написать

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \left\{ \sum_{\alpha} \phi_{\alpha} u_{\alpha}'' + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \phi_{\alpha\beta} u_{\alpha}'' u_{\beta}'' + \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta\gamma} \phi_{\alpha\beta\gamma} u_{\alpha}'' u_{\beta}'' u_{\gamma}'' + \right. \\ \left. + \frac{1}{24} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \phi_{\alpha\beta\gamma\delta} u_{\alpha}'' u_{\beta}'' u_{\gamma}'' u_{\delta}'' \right\}, \quad (\text{IX.1})$$

где

$$\phi_{\alpha} = \frac{\partial}{\partial \alpha} \phi(r) = \frac{\partial r}{\partial \alpha} \frac{\partial}{\partial r} = \frac{\alpha}{r} \frac{\partial}{\partial r}; \quad (\text{IX.2})$$

здесь  $\alpha, \beta, \gamma$  — декартовы компоненты  $r$ . Следовательно,

$$\phi_{\alpha\beta\gamma} = \frac{\partial^3}{\partial \alpha \partial \beta \partial \gamma} [\gamma \phi'(r)] = \alpha \delta_{\beta\gamma} \phi''(r) + \beta \delta_{\alpha\gamma} \phi''(r) + \gamma \delta_{\alpha\beta} \phi''(r) + \alpha \beta \gamma \phi'''(r), \quad (\text{IX.3})$$

где  $\phi'(r) = (1/r) (\partial/\partial r) \phi$  (см. приложение I).

Теперь  $\alpha$ -компонента  $r$  есть  $bl_{\alpha}$ ; отсюда видно, что

$$\phi_{\alpha\beta\gamma} = b^3 l_{\alpha} l_{\beta} l_{\gamma} \phi'''(r) + b (l_{\alpha} \delta_{\beta\gamma} + l_{\beta} \delta_{\alpha\gamma} + l_{\gamma} \delta_{\alpha\beta}) \phi''(r) \quad (\text{IX.4})$$

и

$$\phi_{\alpha\beta\gamma\delta} = b^4 l_{\alpha} l_{\beta} l_{\gamma} l_{\delta} \phi''''(r) + b^2 \mathcal{F} (l_{\alpha} l_{\beta} l_{\gamma} l_{\delta}) \phi''''(r) + \\ + (\delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} + \delta_{\beta\gamma} \delta_{\alpha\delta} + \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta}) \phi''(r) \quad (\text{IX.5})$$

с

$$\mathcal{F} (l_{\alpha} l_{\beta} l_{\gamma} l_{\delta}) = l_{\alpha} l_{\beta} \delta_{\gamma\delta} + l_{\alpha} l_{\gamma} \delta_{\beta\delta} + l_{\alpha} l_{\delta} \delta_{\beta\gamma} + l_{\beta} l_{\gamma} \delta_{\alpha\delta} + l_{\beta} l_{\delta} \delta_{\alpha\gamma} + l_{\gamma} l_{\delta} \delta_{\alpha\beta}. \quad (\text{IX.6})$$



## ТАБЛИЦА КОЭФФИЦИЕНТОВ ПЕРЕХОДА ДЛЯ ЭНЕРГИИ

Энергия выражается в различных единицах и часто требуется перейти от одной единицы к другой. В этой таблице приведены 8 распространенных единиц и коэффициенты перехода между ними. Правило пользования таблицей следующее. В левом столбце помещены исходные единицы. Двигаясь *вдоль соответствующей строки* до столбца с нужной единицей, находим коэффициент перехода. Например,  $x \text{ эВ} \equiv x \times 1,5193 \times 10^{15} \text{ с}^{-1}$ ,  $x \text{ кг} \equiv x \times 8,9874 \times 10^{16} \text{ Дж}$ .

	E, Дж	E, кал	Ee <sup>-1</sup> , эВ	Волновое число, $\frac{m^{-1}}{h} = E (ch)^{-1}$
1 Дж	1	$2,3892 \times 10^{-1}$	$6,2418 \times 10^{18}$	$5,0346 \times 10^{24}$
1 кал	4,1855	1	$2,6125 \times 10^{19}$	$2,1072 \times 10^{25}$
1 эВ	$1,6021 \times 10^{-19}$	$3,8277 \times 10^{-20}$	1	$8,0659 \times 10^5$
1 м <sup>-1</sup>	$1,9863 \times 10^{-25}$	$4,7457 \times 10^{-26}$	$1,2398 \times 10^{-6}$	1
1 с <sup>-1</sup>	$1,0545 \times 10^{-34}$	$2,5194 \times 10^{-35}$	$6,5820 \times 10^{-16}$	$5,3090 \times 10^{-10}$
1 а. е. м.	$1,4923 \times 10^{-10}$	$3,5654 \times 10^{-11}$	$9,3147 \times 10^8$	$7,5131 \times 10^{14}$
1 кг	$8,9874 \times 10^{16}$	$2,1473 \times 10^{16}$	$5,6098 \times 10^{35}$	$4,5248 \times 10^{41}$
1 К	$1,3804 \times 10^{-23}$	$3,2981 \times 10^{-24}$	$8,6162 \times 10^{-5}$	$6,9497 \times 10^1$

	Угловая частота, $\omega = E\hbar^{-1}$ , с <sup>-1</sup>	Атомные единицы массы (а. е. м.), безразмерные	Масса, кг Eс <sup>-2</sup>	Температура, К $E\hbar^{-1}$
1 Дж	$9,4832 \times 10^{33}$	$6,7011 \times 10^9$	$1,1127 \times 10^{-17}$	$7,2443 \times 10^{22}$
1 кал	$3,9692 \times 10^{34}$	$2,8047 \times 10^{10}$	$4,6571 \times 10^{-17}$	$3,0321 \times 10^{23}$
1 эВ	$1,5193 \times 10^{15}$	$1,0736 \times 10^{-9}$	$1,7826 \times 10^{-36}$	$1,1606 \times 10^4$
1 м <sup>-1</sup>	$1,8836 \times 10^9$	$1,3310 \times 10^{-15}$	$2,2101 \times 10^{-42}$	$1,4389 \times 10^{-2}$
1 с <sup>-1</sup>	1	$7,0661 \times 10^{-25}$	$1,1733 \times 10^{-51}$	$7,6391 \times 10^{-12}$
1 а. е. м.	$1,4152 \times 10^{24}$	1	$1,6604 \times 10^{-27}$	$1,0811 \times 10^{13}$
1 кг	$8,5229 \times 10^{50}$	$6,0226 \times 10^{26}$	1	$6,5107 \times 10^{39}$
1 К	$1,3091 \times 10^{11}$	$9,2498 \times 10^{-14}$	$1,5359 \times 10^{-40}$	1

### Примечания

1. Чтобы получить коэффициент перехода для энергии, выражаемой в единицах см<sup>-1</sup>, четвертая строка умножается на 100.
2. Чтобы получить коэффициент перехода для энергии, выражаемой через частоту  $\nu = \omega/2\pi$ , пятая строка умножается на 2 $\pi$ .
3. Чтобы получить волновое число  $k$  в см<sup>-1</sup>, четвертый столбец умножается на 1/100.
4. Чтобы получить частоту  $\nu = \omega/2\pi$ , пятый столбец умножается на 1/2 $\pi$ .
5. При вычислении коэффициентов перехода в шестом столбце за основу взят изотоп C<sup>12</sup> = 12 а. е. м.

### ЗНАЧЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ПОСТОЯННЫХ

Постоянная Планка	$h = 6,6255 \times 10^{-34}$ Дж·с
	$\hbar = h/2\pi = 1,0545 \times 10^{-34}$ Дж·с
Постоянная Больцмана	$k_B = 1,3804 \times 10^{-23}$ Дж·К <sup>-1</sup>
Число Авогадро на моль	$N = 6,0248 \times 10^{23}$ моль <sup>-1</sup>
Заряд электрона	$e = 1,6021 \times 10^{-19}$ Кл
Скорость света в вакууме	$c = 2,9979 \times 10^8$ м·с <sup>-1</sup>

### КОЭФФИЦИЕНТЫ ПЕРЕХОДА

(см. также таблицу коэффициентов перехода для энергии)

$$1 \text{ Н} = 10^5 \text{ дин}$$

$$1 \text{ Нм}^{-2} = 10 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-2}$$

$$1 \text{ эВ} = 1,6021 \times 10^{-19} \text{ Дж}$$

## ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

---

- Агравал (Agrawal) 312  
Айзенберг (Isenberg) 89, 318  
Айзеншиц (Eisenshitz) 58, 61  
Айншпрух (Einspruch) 296  
Алексеев А. И. 223  
Андерсон (Anderson) 154  
Ахнезер А. И. 309
- Бабб (Babb) 158  
Бардин (Bardeen) 295  
Баррон (Barron) 88, 151  
Барфут (Barfoot) 271, 273  
Беатти (Beattie) 125  
Бейм (Baum) 223, 224, 261  
Бёммель (Bömmel) 205  
Берман (Berman) 196  
Бетте (Bethe) 90  
Беттс (Betts) 91  
Бильц (Bilz) 270  
Бирман (Birman) 282  
Блох (Bloch) 48  
Блэкмен (Blackman) 44, 151, 154  
Бом (Bohm) 295  
Борн (Born) 44, 61, 63, 70, 85, 247—249  
Брейер (Breuer) 201  
Бриллюан (Brillouin) 152  
Брокхауза (Brockhause) 77, 291, 292  
Брют (Brout) 159  
Брюггер (Brugger) 154  
Бурштейн (Burstein) 227  
Вэкон (Vacon) 292
- Ванье (Wannier) 304, 116  
Вайков (Wuckoff) 30  
Ван Хов (Van Hove) 92  
Ватсон (Watson) 48  
Вейсс (Weiss) 286  
Венер (Wehner) 264  
Вудс (Woods) 77
- Геллер (Heller) 159  
Герман (Herman) 67  
Герцфельд (Herzfeld) 71  
Гзенгер (Gsanger) 84  
Гилвари (Gilvarry) 158  
Гриффин (Griffin) 283  
Гюйе (Guyer) 261—263
- Дани (Dunn) 201  
Дебай (Debye) 43  
Деккер (Dekker) 25, 43, 273  
Декстер (Dexter) 305  
ДеЛоне (De Launay) 87, 138, 139  
Джон (Jona) 271, 273  
Джонсон (Johnson) 278  
Дик (Dick) 67, 74  
Дирак (Dirac) 104  
Домб (Domb) 88, 89  
Дрансфилд (Dransfield) 205
- Жданов Г. С. 273  
Желудев И. С. 273
- Займан (Ziman) 38, 199, 200, 296  
Закс (Sachs) 74  
Земански (Zemansky) 157  
Зубарев Д. Н. 223, 242, 249
- Йоргенсен (Jorgensen) 296
- Каданов (Kadanoff) 223, 261  
Кан (Kahn) 72  
Карман фон (von Karman) 44  
Каро (Karo) 71  
Квок (Kwok) 223, 245, 264  
Келлерман (Kellerman) 66, 70, 73  
Кеффер (Keffer) 309  
Киттель (Kittel) 194, 307  
Клейн (Klein) 264

- Клеменс (Klemens) 199  
 Кнокс (Knox) 306  
 Кокрен (Cochran) 53, 54, 68, 77, 273, 286  
 Косевич А. М. 312  
 Коули Р. (Cowley R.) 77, 84, 149, 223, 232, 243—245, 252, 263, 270, 273  
 Коули Е. (Cowley E.) 154, 245  
 Крайник Н. Н. 273  
 Крумхансл (Krumhansl) 262, 263  
 Купер (Cooper) 295
- Лаваль (Laval) 284  
 Лавси (Lovesey) 292  
 Лэге фон дер (von der Lage) 90  
 Лакс (Lax) 277  
 Лаудон (Loudon) 71, 278, 280, 282, 283, 308  
 Лейбфрид (Leibfried) 232  
 Лейтон (Leighton) 91  
 Лиддейн (Lyddane) 74  
 Линдеман (Lindemann) 154  
 Липкин (Lipkin) 288  
 Лифшиц П. М. 312  
 Лич (Leech) 41, 69, 84, 87, 88, 142, 148  
 Лозе (Losee) 142  
 Лондон (London) 58, 61  
 Людвиг (Ludwig) 232
- Маделунг (Madelung) 63  
 Мак-Клин (McClellan) 306  
 Мак-Клур (McClure) 306  
 Марадудин (Maradudin) 223, 227, 241, 242, 286, 292, 312  
 Мартин (Martin) 264  
 Маршалл (Marshall) 292  
 Маттис (Mattis) 309  
 Мацубара (Matsubara) 223  
 Мейер (Meyer) 296  
 Мейсснер (Meissner) 309  
 Мендельсон (Mendelssohn) 199  
 Мермин (Mermin) 224  
 Мерцбахер (Merzbacher) 41, 59  
 Ми (Mie) 62  
 Миткевич В. В. 257, 258  
 Монтролл (Montroll) 88, 286  
 Маргенау (Margenau) 61
- Накаджима (Nakajima) 295  
 Никлассон (Niklasson) 264
- Овертон (Overton) 257  
 Оверхаузер (Overhauser) 67, 74, 305
- О'Коннор (O'Connor) 289  
 Оппенгеймер (Oppenheimer) 70
- Пайерлс (Peierls) 180, 189  
 Пайнс (Pines) 295  
 Перри (Parry) 223  
 Планк (Planck) 121  
 Полинг (Pauling) 72  
 Померанчук И. 189  
 Прохофский (Prohofsky) 263
- Раунио (Raunio) 245  
 Рейсленд (Reissland) 142, 148  
 Рикайзен (Rickaysen) 295  
 Розенберг (Rosenberg) 199  
 Роуз (Rose) 257
- Салтер (Salter) 88, 89  
 Свим (Swim) 257  
 Симон (Simon) 158  
 Симмонс (Simmons) 142, 206  
 Сингх (Sinha) 309  
 Смит (Smith) 278, 286  
 Смоленский Г. А. 273  
 Спектор (Spector) 296  
 Сцигети (Szigeti) 71, 72, 74, 75
- Тарстон (Thurston) 154  
 Теллер (Teller) 74  
 Тернер (Turner) 223  
 Тессман (Tessman) 72  
 Тирринг (Thirring) 88  
 Тоязава (Toyazawa) 306
- Уббелоде (Ubbelohde) 159  
 Уиттекер (Whittaker) 48  
 Уоллес (Wallace) 154  
 Упадхайя (Upadhyaya) 309
- Файн (Fein) 223, 227, 241, 292  
 Филипс (Phillips) 234  
 Фишер (Fisher) 159  
 Фрауэнфельдер (Frauenfelder) 289  
 Фрöhlich (Fröhlich) 295  
 Френкель (Frenkel) 304
- Хакен (Haken) 306  
 Хантингтон (Huntington) 86  
 Харди (Hardy) 71, 73, 280  
 Харрисон (Harrison) 69  
 Хаустон (Houston) 89, 90

- Хаутеклер (Hautecler) 292  
Херринг (Herring) 189, 204  
Хилл (Hill) 85  
Хоктон (Houghton) 278  
Холден (Holden) 309  
Хортон (Horton) 69, 84, 87, 88, 142  
Хуан (Huang) 61, 85, 247—249, 256
- Шем (Sham) 296  
Ширане (Shirane) 271, 273  
Шифф (Schiff) 88
- Шокли (Schockley) 72  
Шриффер (Schrieffer) 295  
Штиллер (Stiller) 292
- Эвальд (Ewald) 65, 71  
Эвжен (Evjen) 64  
Эйнштейн (Einstein) 42  
Эллиотт (Elliott) 305, 306
- Янсен (Jansen) 14

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Ангармоничность 70, 157, 160, 162, 203, 243, 252, 272  
— вклад в теплоемкость 141  
— коэффициенты связи 248  
Анизотропия 84, 87, 95, 138, 139  
Аномалии Кона 326  
Антистоксова компонента 280  
Аппроксиманты Паде 89
- Базисный вектор 30, 36  
Бозоны 119, 129, 217  
Бра-вектор 104
- Вариационный метод 22  
Вектор волновой 35—41  
— — электрона 294  
— поляризации 33  
— рассеяния 280  
— решетки обратной 36, 37, 41, 202, 207  
— — прямой 36  
Вероятность перехода 181—189  
Ветви акустические 53  
Взаимодействие Ван-дер-Ваальса 59  
— диполь-дипольное 58  
— фонон-магнонное 308  
— фононов с другими «онами» 276—315  
— электрон-фононное 295, 296  
Взаимодействия межатомные 58—68, 92  
Внутренние колебания в элементарной ячейке 28  
Возбуждение кристалла обобщенное (генералон) 298—302  
Волновая функция антисимметричная 115, 117  
— — симметричная 115, 117
- Волны длинные 79—88, 260  
— поперечные 201—208  
— продольные 208  
— упругие 85  
Восприимчивости диэлектрической тензор 270  
Восприимчивость диэлектрическая 268, 269  
Время жизни 233, 237  
— — обратное 244, 260, 263  
— — фононов 237—239, 241—245  
— — среднее 203, 231  
Вторичное квантование 40, 213  
Второй звук 274
- Гамильтониан гармонический 21, 40  
— изолпрованного атома 298  
— негармонический 133, 174  
— осциллятора 102  
— — одномерного 21  
 $\gamma$ -излучение 286  
 $\gamma$ -фотон 286, 287, 289  
Генералон 298—302, 304
- Движение атомов 13, 14  
— — механика 14—17  
 $\delta$ -функция Дирака 36, 242, 244  
Деформация 252  
— температурная 237  
— тепловая 252  
Диаграммная техника 163, 170, 227, 247  
Диаграммы собственные и несобственные 230  
Динамическая матрица, секулярное уравнение 35  
— — собственные значения 20, 33  
— — собственный вектор 21, 29

- Дисперсионные кривые 53, 54, 69—79, 88  
 — соотношения 42  
 — — для генералона 300  
 Дисперсия 42—95  
 — поляронов 267  
 Диэлектрик 269, 272  
 Диэлектрическая проницаемость 72, 74, 264  
 Длина свободного пробега фонона средняя 195, 196, 200, 203  
 Доплеровское уширение 287  
 Дрейф фононов 196
- Закон Гука** 79, 152  
 — Кюри — Вейсса 272  
 — межатомного взаимодействия 58, 68  
 — Планка 121  
 — Релея — Джинса 121  
 — Стефана — Больцмана 137  
 Зона Бриллюэна 46, 71, 90, 113, 159, 181, 329, 338  
 Зона Бриллюэна, схема приведенных зон 51  
 — — — расширенных зон 53  
 — валентная 305  
 — проводимости 305  
 Запрещенные частоты 51
- Излучение черного тела** 112  
 Импульс 35—41  
 Импульсное пространство 39, 42  
 Импульсы де Бройля 41
- Квазиимпульс** 35  
**Кет-вектор** 104  
**Классификация типов кристаллов** 55  
 Колебания гармонические 21—25, 40  
 Компонента актистоксова 280  
 — — зависимость от температуры 281, 282  
 — стоксова 280  
 Координаты коллективные 295  
 — нормальные 40  
 Корреляционная функция 215, 219, 239  
**Коэффициент диполь-дипольный Ван-дер-Ваальса** 59  
 — диполь-квадрупольного взаимодействия 61  
 — квадруполь-квадрупольного взаимодействия 61  
 — объемного расширения 150, 257
- Коэффициент ослабления ультразвуковой волны** 260  
 — Пуассона 83  
 — решеточного поглощения в Si 279  
 — теплопроводности 194  
**k-пространство** 35  
**Кристалл гранецентрированный кубический** 329—333  
 — кубический 53, 196  
**Кристаллы ионные** 55, 63, 69—71, 83, 87  
 — ковалентные 55, 68, 74  
 — металлические 55  
 — нейтральные (молекулярные) 55, 69  
**Критические точки** 92  
**Коэффициенты Ван-дер-Ваальса** 323  
 — электрострикции 271
- Магноны** 307—309  
**Максвеллоны** 129  
**Матрица динамическая** 20, 31, 33, 37, 85, 318, 340  
 — плотности 218  
 — упругих постоянных 81, 82  
**Матрица электрон-фононной связи** 297  
**Металлы** 68, 69, 86, 87, 326—328  
**Метод Бардина** 297  
 — Борна и Хуана 247  
 — Борна — фон Кармана 44, 94  
 — Гамильтона 133  
 — Гейзенберга 22  
 — Дебая 44  
 — деформированных диполей 71, 78  
 — Коули 232  
 — Хаустона 89, 90, 138  
 — Хортон и Лпча 87, 88  
 — Эвальда 71, 324, 325  
 — Эвжена 64  
**Множитель Айзенберга** 318  
**Мода нестабильная** 272  
 — поперечная 34, 53, 111, 268  
 — продольная 34, 53, 74, 111  
**Модель Борна** 70, 71  
 — Дебая 88, 137  
 — жестких ионов 66, 70, 71, 78  
 — — — Келлермана 92, 99, 243, 337—339  
 — зонная 56  
 — идеального газа 111, 114  
 — Кронига — Пени 55  
 — оболочечная 340, 341  
 — — Дика и Оверхаузера 67, 68, 72, 74, 77, 78, 99  
 — одноэлектронная 47

- Модель твердого тела дебаевская 42—44, 113  
 — — — эйнштейновская 42—44, 118, 119, 123, 137, 188  
 Модуль всестороннего сжатия 74, 83, 85, 86, 150  
 — жесткости (сдвига) 83, 85—87  
 — упругости 79, 80, 81  
 — Юнга 83  
 Моды акустические 29, 30, 111  
 — нормальные 20, 40, 94, 99—101, 107, 172, 334—336  
 — оптические 29, 30, 111  
 — фоновые 267  
 Момент дипольный 72  
  
 Нейтроны 290—292  
  
 Обмен зарядами 76  
 Обменное взаимодействие 61  
 Обозначения Дирака 104  
 Оператор рождения 101—111, 217, 221  
 — уничтожения 101—111, 217, 221  
 — хронологический Вика 216  
 — числа частиц 106  
 Операторы Гейзенберга 214, 216  
 Осциллятор ангармонический 163  
 — — квантовый 165, 166  
 — — классический 164, 165  
 — гармонический квантованный 43  
 — трехмерный 25, 26  
 — условия резонанса 212  
 Осцилляторы 21—27, 100, 107, 118, 120, 212  
 Отражение брэгговское 175  
  
 Параметр Грюнайзена 147, 149, 151, 205  
 Параметры Грюнайзена для кубических кристаллов 151  
 — потенциала Ми — Леннарда-Джонса 62, 63  
 Первичное квантование 22, 25, 40  
 Перенормировка фононов 231, 245, 260  
 Переходы виртуальные 183  
 — запрещенные 179  
 — косвенные 305  
 — прямые 305  
 — разрешенные 179  
 Пироэлектрики 271, 272  
 Плавление 154—159  
 Плотность вероятности 22, 23  
 — состояний 113  
 Поглощение звука 201—207  
 — инфракрасное 283  
 — резонансное 287  
  
 Поликристалл 87  
 Полином Лежандра 243  
 Полиномы Эрмита 25  
 Поляризации 30—35, 76, 77, 265, 270  
 — рассеянного фона 282  
 Поляритоны 267, 268  
 Полярные кристаллы 277  
 Постоянная Маделунга 65  
 Постоянные Ламе 83  
 — силовые третьего и четвертого порядков 351, 352  
 — упругие 252—258, 270  
 — — адиабатические NaCl 257  
 Потенциал Гиббса 111  
 — кулоновский энергии иона 63  
 — межатомный 318—324  
 — Ми — Леннарда-Джонса 148  
 — химический 118, 120, 132, 211  
 Потенциальная энергия, диполь-дипольное взаимодействие 59  
 — — отталкивание в ионных кристаллах 65  
 Правило Матиссена 200  
 — отбора 179—181, 185—189  
 — Симпсона 91  
 Предел Займана 262  
 Преобразование Фурье 42  
 Приближение адиабатическое 70  
 — Борна — фон Кармана 113  
 — гармоническое 254  
 — Дебая 42, 43, 92, 149  
 — квазигармоническое 144—153, 231  
 — Крумхансла 261  
 — псевдогармоническое 231  
 — Эйнштейна 42, 43, 92  
 Принцип неопределенности Гейзенберга 166  
 — Паули 56  
 Проводимость решеточная 208  
 — электронная 208  
 Проницаемость диэлектрическая статическая относительная 76  
 Пространство обратное 35, 36, 40  
 Процедура усреднения 130  
 Процессы двухфононные 309  
 — инфракрасные 282  
 — нормальные 202, 207  
 —  $\lambda$ -фононные 190, 192  
 — переброса 179, 180, 195, 207  
 — пятифононные 192, 208  
 — рамановские 282, 283  
 — рассеяния рентгеновских лучей 282  
 — трехфононные 180, 187—189  
 — четырехфононные 189—191  
 Псевдоимпульс 35  
 Псевдопотенциал 327



- Радиус первой боровской орбиты 60  
 Разложение Тирринга 73  
 Распределение атомов в газе 12  
 — — — жидкости 12  
 — — — твердом теле 12  
 — Бозе — Эйнштейна 41, 220  
 — Максвелла — Больцмана 116, 120  
 Рассеяние бриллюэновское 280, 281, 283  
 — брэгговское первого порядка 285  
 — границами 199, 200  
 — междолинное 296  
 — несовершенствами 199, 200  
 — примесями 199, 200  
 — рамановское 280, 283  
 — фононами 196  
 Рентгеновские лучи 285, 286  
 Решетка обратная 36, 42  
 — одномерная 28  
 Решточные суммы по всем атомам 329—333  
  
 Свойства тепловые кристаллов 140  
 Сегнетоэлектрики 272  
 Силы Ван-дер-Ваальса 58, 302  
 Символ Кронекера 18  
 Симметрия гексагональная (плотно-упакованная) 347—350  
 — кубическая 342—347  
 Сингулярности 92, 212, 235, 239  
 Скорости распространения упругих волн поперечные 85  
 — — — продольные 85  
 Собственная энергия 228, 229, 259, 302  
 Соотношение Коши 83, 87, 88, 95  
 — Лидеяна — Закса — Теллера 74, 266  
 Соотношения антикоммутации 106  
 — коммутации 102  
 Состояния экситонные 306  
 — — Френкеля 304  
 Сохранение импульса 175, 180  
 — энергии 179, 180  
 Спектр фононный 289  
 Спектры бриллюэновские 281  
 Статистика Бозе — Эйнштейна 101, 110, 116—126, 130, 159  
 — Максвелла — Больцмана 117, 125, 126, 130, 159  
 — Ферми — Дирака 117, 125, 126, 130, 159  
 — фермионов 56  
 — фононов 115—160  
 Стенки свободы внутренние 40  
 Структура решетки германия 54  
 — типа алмаза 68  
 — — цинковой обманки 68  
  
 Структура типа CsCl 67, 75  
 — — NaCl 64, 75  
 — — ZnS 75  
 Схема Коули 252  
 — приведенных зон 53  
  
 Твердое тело 12, 27—30, 40  
 Твердые тела аморфные 94  
 Температура Дебая 138  
 — плавления 156  
 Тензор деформаций 79, 80  
 — напряжений 79  
 Теорема Флоке 48  
 Теория Борна — фон Кармана 77  
 — возмущений 135, 160  
 — Грюнайтсна 151  
 — Дебая 136, 149, 150, 157  
 — колебаний решетки, общая схема 101  
 — Линдемана 157  
 Теория теплоемкости классическая 42  
 — — твердого тела 92  
 — — Эйнштейна 136  
 — упругости 83  
 Тепловое расширение 144—153, 247—252  
 Теплоемкость 42—44, 88, 136—144  
 — удельная 124  
 Теплопроводность 193—200, 261—264  
 Типы фонона 111  
  
 Ультразвук, ослабление 258—261  
 Уничтожение фонона 100  
 Упругие постоянные 79—81, 85, 88, 95, 153, 154, 252—258, 270  
 — — ионных кристаллов 86  
 — — металлов 86, 87  
 — — твердых инертных газов 84  
 Упругость 79—88  
 Уравнение больцмановское для фононов 261  
 — Гейзенберга 214  
 — Грина — Кристоффеля 85  
 — Дайсона 233, 240  
 — движения Лагранжа 19  
 — — осциллятора 212  
 — на собственные значения 20  
 — Симона 158  
 — Шредингера 22, 47, 48, 58, 181, 213, 293, 298, 299, 301, 326, 327  
 — Эрмита 22  
 Уровень Ферми 56, 125  
 Уровни энергетические гармонического осциллятора 26

- Условие интерференции 163, 179, 180, 202
- Фазовые переходы 154, 160
- Фактор атомного рассеяния 284, 285
- Дебая — Уоллера 284, 285, 289, 292
- Лэмба — Мессбауэра 289
- Фермионы 106, 129, 159
- Ферроэлектричество 271—273
- Фонон виртуальный 229
- поперечный акустический 279, 280
- — оптический 277, 279
- Фоновый газ 111—114, 152, 159, 201, 220
- пропагатор 227, 233, 240
- Фононы 11—41, 99, 100, 109—113, 115, 119, 120, 123, 130, 179, 184, 193, 194, 197, 198, 200, 201, 202, 204, 206, 213, 227—229, 233, 240, 254, 255, 260, 261, 263, 268, 276—278, 282, 283, 286, 290, 296, 306, 309, 312, 313
- определение 19
- сдвиг энергии 231
- Фотоны 112, 290, 313
- $\gamma$ -излучение 286—289
- инфракрасные 276—279
- оптические 280—283
- рентгеновские 283—286
- Функции волновые блоговские 48, 94
- Функция волновая основного состояния гармонического осциллятора 22—24
- Гаусса 325
- Грина 259, 310
- — ангармоническая 233
- — однофононная 222—226
- — одночастичная (начальные условия) 218, 219
- — спектральное представление 219—222
- — уравнение движения 215—218
- — поляритонная 268
- — термодинамическая (фононный пропагатор) 227, 239, 270
- Дебая 124, 125
- — для удельной теплоемкости, значения 124
- де Лонге, значения 138, 139
- Лауэ 284
- отклика 212, 213, 223
- распределения Бозе — Эйнштейна 220
- — по частотам 92
- Ферми — Дирака 295
- Функция Эйнштейна 124, 125
- — для удельной теплоемкости, значения 124
- Фурье-образ 219, 220, 224, 251, 270
- Фурье-пространство 42
- Химический потенциал для фермионов 125
- — — фононов 111, 118, 119
- Центр симметрии 253, 265, 280
- Циклические граничные условия 44, 45, 94
- Частота Дебая 43
- поляритонов 267
- Частоты фононов 202
- Черное тело 43, 112
- Числа заполнения 99—101
- Число Бернулли 88, 89
- Эквивалентность  $k$  и  $k + K$  36, 39
- Экситон Ванье 304, 305
- Мотта 304
- Экситон-фононное состояние 306
- Экситон Френкеля 304, 305
- Экситоны 292—297, 302—315
- Электромагнитное поле 264
- Элементарная ячейка 21, 27—30, 40, 67, 69, 109, 111, 285, 318, 324, 337
- Энергетическая щель 51, 52
- Энергетические полосы запрещенные для электрона в кристалле 57
- — разрешенные 57
- Энергия взаимодействия двух электрических диполей 58
- внутренних 111
- кинетическая кристалла 17
- потенциальная атома 15
- — взаимодействия двух атомов 16
- свободная 120, 136, 144
- связанных мод 328
- тепловая кристалла 100, 114
- фононов 241—245
- экситона 306
- Энтропии 149
- Эффективная масса 301, 305
- Эффективное сечение рассеяния 284
- Эффективный заряд 72
- Эффект Мессбауэра 288, 289
- пьезоэлектрический 83, 270, 271
- Рамаиа 280
- теплового расширения 257
- Эффекты диэлектрические 264—270
- многофононные 278
- электрон-фононные 296, 326

# ОГЛАВЛЕНИЕ

---

Предисловие редактора перевода . . . . .	5
Предисловие автора . . . . .	9
<b>Глава 1. Фонон . . . . .</b>	<b>11</b>
§ 1. Введение . . . . .	11
§ 2. Порядок . . . . .	12
§ 3. Движение атомов . . . . .	13
§ 4. Механика атомных движений . . . . .	14
§ 5. Нормальные моды колебания . . . . .	17
§ 6. Фонон . . . . .	21
§ 7. Осцилляторы . . . . .	21
§ 8. Твердое тело . . . . .	27
§ 9. Поляризация . . . . .	30
§ 10. Волновой вектор, импульс и обратное пространство . . . . .	35
§ 11. Сводка основных результатов . . . . .	40
Литература . . . . .	41
<b>Глава 2. Дисперсия . . . . .</b>	<b>42</b>
§ 1. Введение . . . . .	42
§ 2. Эйнштейновская и дебаевская модели твердого тела . . . . .	42
§ 3. Дальнейшие свойства, возникающие из периодичности решетки . . . . .	44
§ 4. Дисперсия . . . . .	49
§ 5. Классификация типов кристаллов . . . . .	55
§ 6. Закон межатомного взаимодействия (нейтральные атомы) . . . . .	58
§ 7. Закон межатомного взаимодействия (ионный кристалл) . . . . .	63
§ 8. Закон межатомного взаимодействия (ковалентные кристаллы) . . . . .	68
§ 9. Закон межатомного взаимодействия (металлы) . . . . .	68
§ 10. Дисперсионные кривые . . . . .	69
§ 11. Длинные волны и упругость . . . . .	79

§ 12. Распределение по частотам . . . . .	88
§ 13. Сводка основных результатов . . . . .	92
Литература . . . . .	95
<b>Глава 3. Колебательные состояния кристалла . . . . .</b>	<b>98</b>
§ 1. Введение . . . . .	98
§ 2. Числа заполнения . . . . .	99
§ 3. Операторы рождения и уничтожения (введение) . . . . .	101
§ 4. Операторы рождения и уничтожения (основные свойства) . . . . .	103
§ 5. Операторы рождения и уничтожения (совокупность осцилляторов) . . . . .	107
§ 6. Фононный газ . . . . .	111
§ 7. Сводка основных результатов . . . . .	114
Литература . . . . .	114
<b>Глава 4. Статистика фононов . . . . .</b>	<b>115</b>
§ 1. Введение . . . . .	115
§ 2. Статистика Бозе — Эйнштейна . . . . .	117
§ 3. Сравнение с другими статистиками . . . . .	125
§ 4. Средние значения . . . . .	130
§ 5. Термодинамика (теплоемкость) . . . . .	136
§ 6. Термодинамика (тепловое расширение) . . . . .	144
§ 7. Термодинамика (упругие постоянные) . . . . .	153
§ 8. Термодинамика (плавление) . . . . .	154
§ 9. Сводка основных результатов . . . . .	159
Литература . . . . .	160
<b>Глава 5. Фонон-фононные взаимодействия . . . . .</b>	<b>162</b>
§ 1. Введение . . . . .	162
§ 2. Классический ангармонический осциллятор . . . . .	164
§ 3. Квантовый ангармонический осциллятор . . . . .	165
§ 4. Набор ангармонических осцилляторов . . . . .	173
§ 5. Правило отбора . . . . .	179
§ 6. Вероятности переходов . . . . .	181
§ 7. Правила отбора и вероятности переходов . . . . .	185
§ 8. Процессы более высоких порядков . . . . .	189
§ 9. Теплопроводность . . . . .	193
§ 10. Поглощение звука . . . . .	201
§ 11. Сводка основных результатов . . . . .	207
Литература . . . . .	209
<b>Глава 6. Формализм функции Грина . . . . .</b>	<b>210</b>
§ 1. Введение . . . . .	210
§ 2. Отклик . . . . .	211

§ 3. Одночастичные функции Грина (уравнения движения)	215
§ 4. Одночастичные функции Грина (начальные условия)	218
§ 5. Одночастичные функции Грина (спектральное представление)	219
§ 6. Однофононная функция Грина	222
§ 7. Представление взаимодействия	226
§ 8. Перенормировка фононов	231
§ 9. Время жизни фонона	237
§ 10. Сводка основных результатов	239
Литература	240
<b>Глава 7. Рассмотрение в рамках динамики решетки</b>	<b>241</b>
§ 1. Введение	241
§ 2. Энергии и времена жизни фононов	241
§ 3. Термодинамика	246
§ 4. Тепловое расширение	247
§ 5. Упругие постоянные	252
§ 6. Ослабление ультразвука	258
§ 7. Теплопроводность	261
§ 8. Диэлектрические свойства	264
§ 9. Пьезоэлектрические свойства	270
§ 10. Сегнетоэлектричество	271
§ 11. Сводка основных результатов	273
Литература	274
<b>Глава 8. Взаимодействие фононов с другими «онами»</b>	<b>276</b>
§ 1. Введение	276
§ 2. Фотоны (инфракрасные)	276
§ 3. Фотоны (оптические)	280
§ 4. Фотоны (рентгеновские)	283
§ 5. Фотоны ( $\gamma$ -излучение)	286
§ 6. Нейтроны	290
§ 7. Электроны	292
§ 8. Обобщенное возбуждение кристалла (генералов)	298
§ 9. Экситоны	302
§ 10. Магноны	307
§ 11. Возбуждения, связанные с несовершенствами кристалла	309
§ 12. Сводка основных результатов	312
Литература	315
<b>Приложение I. Подгонка параметров межатомного потенциала (пример)</b>	<b>318</b>
<b>Приложение II. Метод Эвальда</b>	<b>324</b>
<b>Приложение III. Металлы</b>	<b>326</b>
<b>Приложение IV. Решеточные суммы (гранецентрированный кубический кристалл)</b>	<b>329</b>

Приложение V. Пример вычисления частот нормальной моды . . . . .	334
Приложение VI. Модель жестких ионов Келлермана . . . . .	337
Приложение VII. Оболочечная модель . . . . .	340
Приложение VIII. Многочлены с подходящей симметрией . . . . .	342
Приложение IX. Силовые постоянные третьего и четвертого порядков	351
Таблица коэффициентов перехода для энергии . . . . .	352
Значения использованных постоянных . . . . .	353
Коэффициенты перехода . . . . .	353
Именной указатель . . . . .	354
Предметный указатель . . . . .	356

## **УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ!**

**Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу: 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рязский пер., д. 2. Изд-во «Мир».**

**Дж. Рейсленд**  
**ФИЗИКА ФОНОНОВ**

Редактор Е. И. Майнова  
Художник А. И. Кочановский  
Художественный редактор В. И. Шаповалов  
Технический редактор Е. С. Потапенкова

Сдано в набор 7/II 1975 г.  
Подписано к печати 25/VI 1975 г.  
Бумага кн. журн. 60×90<sup>1/16</sup> бум. л. 11,50  
печ. л. 23. Уч.-изд. л. 20,98. Изд. № 2/7729  
Цена 1 р. 66 к. Зак. 0712

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»  
Москва, 1-й Рижский пер., 2

Ордена Трудового Красного Знамени  
Московская типография № 7 «Искра революции»  
Союзполиграфпрома при Государственном  
комитете Совета Министров СССР по делам  
издательств, полиграфии и книжной торговли  
Москва К-1, Трехпрудный пер., 9