Часть 1. Фононы в кристаллах.

Я.В. Фоминов

(Dated: 16 октября 2023)

Это лекционные заметки к первой части курса лекций «Фононы и электроны в металлах» для студентов 4 курса МФТИ, организованного кафедрой «Проблемы теоретической физики» при ИТФ им. Л.Д. Ландау РАН. Страница курса находится по адресу `http://chair.itp.ac.ru/index.php?sub=curriculum/ph-el`

Предупреждение. Хотя эти записи имеют вид связного текста и могут оказаться полезны (особенно при изучении указанного курса), они не являются полноценным методическим пособием. Некоторые необходимые подробности и пояснения, обсуждаемые на лекциях, в них не отражены. По мере внесения исправлений/дополнений версия заметок может обновляться на странице курса.

Основной материал первой части курса является классическим для этой области науки и поэтому изложен в ряде известных монографий [1,2] и учебников [3–5]. В то же время, компоновка первой части курса в большой степени основана на источнике [6], который не является общедоступным.

Литература по части 1:

[1] В.Л. Гуревич, «Кинетика фононных систем», М.: Наука, 1980.

[2] А.М. Косевич, «Основы механики кристаллической решётки», М.: Наука, 1972.

[3] Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский, «Физическая кинетика» («Теоретическая физика», том X), М.: Физматлит, 2007.

[4] Ч. Киттель, «Введение в физику твёрдого тела», М.: Наука, 1978.

[5] Ч. Киттель, «Квантовая теория твёрдых тел», М.: Наука, 1967.

[6] А.Ю. Китаев, лекции по курсу «Фононы» для 4 курса кафедры ПТФ (теоргруппа Горькова), ИТФ им. Л.Д. Ландау РАН, осень 1996.

СОДЕРЖАНИЕ

I. Приближения 4

II. Фононный спектр 5

A. Динамическая матрица и дисперсионное уравнение. 5

B. Длинноволновый предел ($k \to 0$). Акустические и оптические моды. 6

C. Сингулярности Ван Хова в плотности состояний. 8

III. Диэлектрическая проницаемость 10

A. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости. 10

B. Поляритоны. 13

IV. Теория упругости для акустических колебаний 15

V. Ангармонизм и тепловое расширение 18

VI. Квантование фононов 20

A. Нормальные координаты и квантование. 20

B. Устойчивость решётки относительно флуктуаций. 21

VII. Рассеяние звука на примеси 23

VIII. Кинетика фононного газа 24

A. Кинетическое уравнение Больцмана. 24

B. τ-приближение. 27

C. Коэффициент теплопроводности и закон Казимира. 27

IX. Взаимодействие фононов 28

A. Ангармонизм и взаимодействие. Слияния и распады. N- и U-процессы. 28

B. Время свободного пробега от взаимодействия фононов. 34

X. Температурная зависимость теплопроводности решётки при низких температурах ($T < T_D$) 38

XI. Рассеяние фононов на примесях 41

A. Время свободного пробега и теплопроводность. 41
B. Двухступенчатая релаксация. 42

XII. Второй звук 43
A. Гидродинамические уравнения. 43
B. Второй звук и его скорость. 44

XIII. Методы рассеяния 45
A. Изучение структурных свойств твёрдых тел методами упругого рассеяния. 45
B. Неупругое рассеяние нейтронов. 47
C. Фактор Дебая–Уоллера. 50

A. Теория Дебая 52

I. ПРИБЛИЖЕНИЯ

В первой части курса речь пойдёт о фононах (т.е. о колебаниях атомов) в кристаллах. Понятие фонона введено И.Е. Таммом в 1932 г. Эти квазичастицы подчиняются статистике Бозе-Эйнштейна. Их число определяется условием минимума свободной энергии, что автоматически означает нулевой химический потенциал.[1]

В нашем рассмотрении будут использоваться следующие важные приближения:

1. Адиабатика: $m_{\text{электрона}} \ll M_{\text{ядра}}$ (хорошо выполняется). После усреднения по быстрым (электронным) степеням свободы остаётся энергия взаимодействия атомов, зависящая от координат атомов: $U = U(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)$. Энергия связи имеет «атомный» масштаб, т.е. $E_{\text{св}} \sim 1\,\text{эВ}$.

2. Гармоническое приближение (выполняется хуже, позже мы будем обсуждать отклонения от этого приближения, которые тем не менее будут считаться слабыми).

   $u \ll a$ — малые отклонения атомов от положений равновесия $\mathbf{r}_j$. Здесь $\mathbf{u} = \mathbf{r} - \mathbf{r}_j$, a — межатомное расстояние.

   $u = u_{\mathbf{R},j,\alpha}$, где $\mathbf{R}$ — номер ячейки, j — номер атома в ячейке, $\alpha = x, y, z$ — компонента вектора отклонения. Для краткости будем иногда обозначать набор индексов одной буквой: $\lambda = (\mathbf{R}, j, \alpha) = (\mathbf{R}, \gamma)$, где $\gamma = (j, \alpha)$.

   Гармоническое приближение (в целом неплохо работает вплоть до точки плавления):[2]

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\lambda,\lambda'} D_{\lambda\lambda'} u_\lambda u_{\lambda'}, \qquad D \sim \frac{E_{\text{св}}}{a^2}. \tag{1.1}$$

Коэффициенты $D_{\lambda\lambda'}$ — силовые постоянные. Симметрия: $D_{\lambda\lambda'} = D_{\lambda'\lambda}$.

---

[1] Вопрос о спине фонона не вполне тривиален. Хотя в некоторых источниках можно найти утверждение о равенстве нулю спина фонона, имеются работы, из которых следует, что спин фонона нужно считать равным 1:

[1] С.В. Вонсовский, М.С. Свирский, «О спине фононов», ФТТ **3**, 2160 (1961).

[2] С.В. Гупалов, «Классические задачи теории упругости и квантовая теория углового момента», УФН **190**, 63 (2020).

[2] Критерий Линдемана говорит, что плавление кристалла происходит тогда, когда среднеквадратичное отклонение превышает определённую долю межатомного расстояния, $u > ca$. Параметр Линдемана для большинства веществ оказывается в диапазоне $c = 0.15 \div 0.3$.

II. ФОНОННЫЙ СПЕКТР

A. Динамическая матрица и дисперсионное уравнение.

$\omega(\mathbf{k})$ — спектр. Всего в 3-мерном кристалле есть $3p$ ветвей фононного спектра,[3] где p — число атомов в элементарной ячейке.

Кинетическая энергия движения атомов:

$$K = \frac{1}{2}\sum_{\lambda} m_j \dot{u}_\lambda^2. \tag{2.1}$$

Уравнение движения:

$$m_j \ddot{u}_\lambda = -\sum_{\lambda'} D_{\lambda\lambda'} u_{\lambda'}. \tag{2.2}$$

Для $u_\lambda(t) = e^{-i\omega t} u_\lambda$ получаем

$$m_j \omega^2 u_\lambda = \sum_{\lambda'} D_{\lambda\lambda'} u_{\lambda'}. \tag{2.3}$$

Для $u_{\mathbf{R},j,\alpha} = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} e_{j,\alpha}$ получаем

$$m_j \omega^2 e_\gamma = \sum_{\mathbf{R}',\gamma'} D_{\mathbf{R},\gamma,\mathbf{R}',\gamma'} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}'-\mathbf{R})} e_{\gamma'}. \tag{2.4}$$

Учтём трансляционную инвариантность:

$$D_{\mathbf{R},\gamma,\mathbf{R}',\gamma'} = D_{\gamma\gamma'}(\mathbf{R}-\mathbf{R}'). \tag{2.5}$$

Тогда определяя *динамическую матрицу* (фурье-образ матрицы силовых постоянных)

$$\hat{\mathcal{D}}_{\gamma\gamma'}(\mathbf{k}) = \sum_{\boldsymbol{\rho}} e^{-i\mathbf{k}\boldsymbol{\rho}} D_{\gamma\gamma'}(\boldsymbol{\rho}), \tag{2.6}$$

можем записать (2.4) в виде

$$m_j \omega^2 e_\gamma = \sum_{\gamma'} \hat{\mathcal{D}}_{\gamma\gamma'}(\mathbf{k}) e_{\gamma'}. \tag{2.7}$$

Сделаем замену $x_\gamma = \sqrt{m_j} e_\gamma$, тогда уравнение движения принимает вид

$$\omega^2 x_\gamma = \sum_{\gamma'} \frac{\hat{\mathcal{D}}_{\gamma\gamma'}(\mathbf{k})}{\sqrt{m_j m_{j'}}} x_{\gamma'}. \tag{2.8}$$

[3] В общем случае, в d-мерном кристалле будет dp ветвей.

Матрица в правой части имеет размер $3p \times 3p$, и ω^2 — её собственные числа.

Итак, мы получили дисперсионное уравнение:

$$\left| \omega^2 \delta_{\gamma\gamma'} - \frac{\hat{\mathcal{D}}_{\gamma\gamma'}(\mathbf{k})}{\sqrt{m_j m_{j'}}} \right| = 0. \tag{2.9}$$

При заданном $\mathbf{k}$ это алгебраическое уравнение степени $3p$ относительно ω^2. Разные решения — разные ветви спектра.

B. Длинноволновый предел ($k \to 0$). Акустические и оптические моды.

Потенциальная энергия U инвариантна относительно однородного сдвига $u_{\mathbf{R},j,\alpha} \mapsto u_{\mathbf{R},j,\alpha} + v_\alpha$. Соответствующая мода имеет нулевую энергию.

Теорема Голдстоуна утверждает, что если при некотором однородном преобразовании энергия не меняется, то этому преобразованию соответствует мягкая мода ($\omega \to 0$ при $\mathbf{k} \to 0$). В 3-мерном кристалле таких независимых преобразований — 3 штуки ($\alpha = 1, 2, 3$).

На языке матрицы силовых постоянных трансляционная инвариантность означает, что

$$\sum_{\mathbf{R}',j'} D_{\mathbf{R},j,\alpha,\mathbf{R}',j',\alpha'} = \sum_{\boldsymbol{\rho},j'} D_{(j,\alpha)(j',\alpha')}(\boldsymbol{\rho}) = 0. \tag{2.10}$$

Вспоминая определение динамической матрицы (2.6), получаем

$$\sum_{j'} \hat{\mathcal{D}}_{(j,\alpha)(j',\alpha')}(0) = 0. \tag{2.11}$$

Вспоминая уравнения движения

$$m_j \omega^2 e_{j\alpha} = \sum_{j'\alpha'} \hat{\mathcal{D}}_{(j\alpha)(j'\alpha')}(\mathbf{k}) e_{j'\alpha'} \tag{2.12}$$

и полагая в них $\mathbf{k} = 0$ и $e_{j\alpha} = v_\alpha$, видим, что $\omega = 0$ является собственным значением. Таким образом, мы убедились, что теорема Голдстоуна выполняется.

Можно получить более общий результат, не предполагая, что сдвиг обязательно однородный (т.е., что $\mathbf{e}_j$ не зависит от j): положив в (2.12) $\mathbf{k} = 0$ и просуммировав по j, получаем

$$\omega^2(0) \sum_j m_j \mathbf{e}_j = 0. \tag{2.13}$$

Поэтому в целом при $\mathbf{k} \to 0$ есть две возможности: либо $\omega(0) = 0$, либо $\sum_j m_j \mathbf{e}_j = 0$. Первый случай — акустические (или звуковые) колебания (все атомы одной элементарной ячейки колеблются в фазе), второй — оптические (атомы одной элементарной ячейки колеблются так, что центр тяжести ячейки остаётся в покое).[4] У оптических мод $\omega(0) \neq 0$, т.к. в этом случае даже при $k = 0$ имеется конечное смещение атомов внутри элементарной ячейки, требующее конечной энергии.

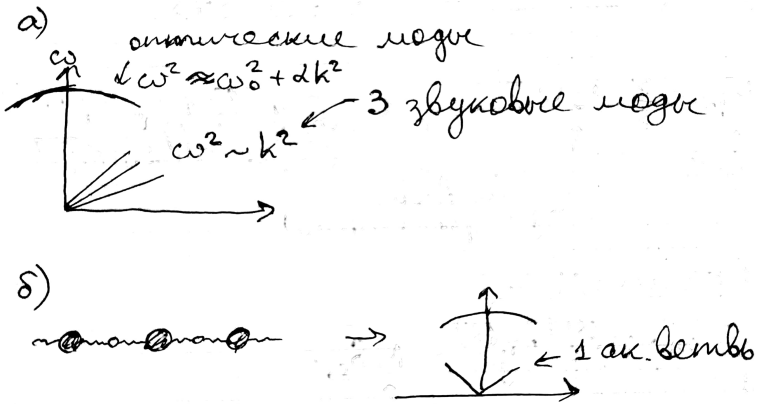

Рис. 1. а) Акустические и оптической моды в общем трёхмерном случае. Для разных оптических мод частоты ω_0 вообще говоря различны. б) Одномерная цепочка с двумя атомами в элементарной ячейке, соединёнными пружинами одинаковой жёсткости. В одномерном случае полное число мод равно p, из них 1 — акустическая. При $p = 2$ получаем одну акустическую и одну оптическую моду.

При распространении волны вдоль некоторых выделенных симметрией направлений упругая волна является либо чисто продольной, либо чисто поперечной (например, в кубическом кристалле такими являются направления [100], [110], [111] и другие, получающиеся вращениями, соответствующими кубической симметрии).[5] В этом случае из трёх акустических ветвей одна является продольной, а две — поперечными. Если в поперечной плоскости имеется симметрия двух ортогональных направлений (как в случае кубического кристалла), то скорости звука для двух поперечных мод равны.

Соотношение ортогональности: собственные векторы $x_{j\alpha}^{(s)} = \sqrt{m_j} e_{j\alpha}^{(s)}$, отвечающие

[4] См. Левитов, Шитов, Задача 1. (Классическая цепочка осцилляторов).

[5] Продольность или поперечность обычно обозначаются буквами L и T, принадлежность акустической или оптической ветви — буквами A и O соответственно. Поэтому четыре типа фононов обозначаются как LA, LO, TA, TO.

разным номерам мод s, должны быть ортогональны, поэтому

$$\sum_{j,\alpha} m_j e_{j\alpha}^{(s)*} e_{j\alpha}^{(s')} = 0 \qquad \text{при } s \neq s'. \tag{2.14}$$

Мы можем нормировать собственные векторы $e_{j\alpha}^{(s)}$ как угодно, физические амплитуды колебаний $e_{j\alpha}$ будут выражаться через них с помощью размерных амплитуд w_s:

$$e_{j\alpha} = \sum_s w_s e_{j\alpha}^{(s)}. \tag{2.15}$$

Выберем следующую нормировку: [6]

$$\sum_{j,\alpha} m_j e_{j\alpha}^{(s)*} e_{j\alpha}^{(s')} = M\delta_{ss'}, \tag{2.16}$$

где M — полная масса элементарной ячейки. При этом $e_{j\alpha}^{(s)}$ — безразмерные векторы.

Для акустических мод при $\mathbf{k} = 0$ уравнение движения (2.12) становится тривиальным тождеством, поэтому в качестве собственных векторов смещений можно взять любые три линейно независимых вектора. Для акустической моды с номером β естественно взять вектор $e_{j\alpha}^{(\beta)} = \delta_{\alpha\beta}$ (физически это означает, что в качестве трёх независимых однородных мод мы можем взять смещения вдоль трёх пространственных осей, поэтому $\mathbf{e}_j^{(1)}$ не зависит от j и направлен вдоль x и т.д.). Она ортогональна любой оптической моде, поэтому

$$\sum_{j,\alpha} m_j e_{j\alpha}^{(\beta)*} e_{j\alpha}^{\text{опт}} = 0 = \sum_j m_j e_{j\beta}^{\text{опт}}. \tag{2.17}$$

Таким образом, мы ещё раз приходим к тому, что центр масс в оптической моде не смещается.

C. Сингулярности Ван Хова в плотности состояний.

Пусть мы вычисляем величину типа энергии (или теплоёмкость и т.д.). При этом возникают интегралы вида (d — размерность пространства)

$$\int f\left(\omega(\mathbf{k})\right) \frac{d^d\mathbf{k}}{(2\pi)^d} = \int f(\omega)\nu(\omega)d\omega, \qquad \nu(\omega) = \int \delta\left(\omega - \omega(\mathbf{k})\right) \frac{d^d\mathbf{k}}{(2\pi)^d}. \tag{2.18}$$

[6] В дополнение к (2.16) можно получить ещё одно полезное соотношение:

$$\sum_s e_{j\alpha}^{(s)*} e_{j'\beta}^{(s)} = \frac{M}{m_j}\delta_{jj'}\delta_{\alpha\beta}$$

[для этого нужно умножить (2.16) на $e_{j'\beta}^{(s)}$ и просуммировать по s]. И это соотношение, и (2.16) на самом деле просто следствия того, что $\sqrt{m_j}\mathbf{e}_j^{(s)}$ — собственные векторы эрмитовой матрицы.

Здесь $\nu(\omega)$ — плотность состояний.

Например,

$$E = \int \frac{\hbar\omega(\mathbf{k})}{\exp\frac{\hbar\omega(\mathbf{k})}{T} - 1} \frac{d^d\mathbf{k}}{(2\pi)^d}. \tag{2.19}$$

Плотность состояний может быть записана в виде интеграла по изоэнергетической поверхности[7]

$$\nu(\omega) = \int\limits_{\omega(\mathbf{k})=\omega} \frac{1}{|d\omega(\mathbf{k})/d\mathbf{k}|} \frac{d^{d-1}\mathbf{k}}{(2\pi)^d}. \tag{2.21}$$

В знаменателе возникает групповая скорость:

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{d\omega}{d\mathbf{k}}. \tag{2.22}$$

В так называемых критических точках, в которых $\mathbf{v}(\mathbf{k}) = 0$, плотность состояний имеет особенности. Эти особенности называются *сингулярностями Ван Хова* (Van Hove singularities), они дают большой вклад в вычисляемую величину. Это общее явление для всех типов квазичастиц, не только для фононов.

Например, в 1D цепочке с двумя атомами в элементарной ячейке оптическая мода имеет закон дисперсии, меняющийся между $\omega_{\min}$ и $\omega_{\max}$. Вблизи экстремума

$$\omega(k) \approx \omega_0 + \frac{A}{2}(k - k_0)^2, \qquad v(k) \approx A(k - k_0). \tag{2.23}$$

Тогда

$$\nu(\omega) \propto \left.\frac{1}{v}\right|_{k=k_0\pm\sqrt{\frac{2|\omega-\omega_0|}{|A|}}} \propto \frac{1}{\sqrt{|\omega - \omega_0|}}. \tag{2.24}$$

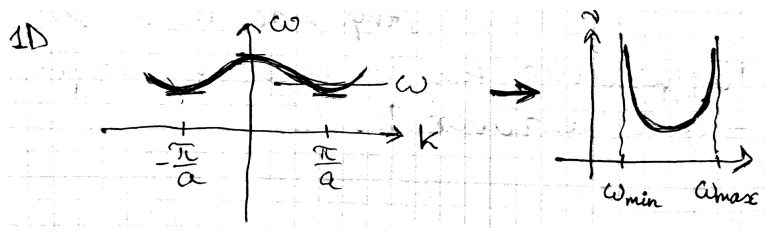

Рис. 2. Сингулярности Ван Хова в плотности состояний одномерной цепочки с двумя атомами в элементарной ячейке (вклад оптической моды).

---

[7] Напоминалка [для случая функции одной переменной $g(x)$, обращающейся в ноль в точке x_0]:

$$\delta\left(g(x)\right) = \frac{1}{|g'(x_0)|}\delta(x - x_0). \tag{2.20}$$

III. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ

A. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости.

Рассмотрим ионный кристалл — это диэлектрический кристалл, составленный из ионов (суммарный заряд ионов одной элементарной ячейки равен нулю).[8]

Свет взаимодействует с оптическими фононами, т.к. оптические фононы приводят к возникновению дипольного момента внутри элементарной ячейки, и этот дипольный момент взаимодействует с электромагнитным полем света. Оптические фононы дают вклад в диэлектрическую проницаемость $\varepsilon(\omega)$. Это величина, которая для монохроматического поля определяет связь напряжённости электрического поля $\mathbf{E}$ и электрической индукции $\mathbf{D}$:

$$\mathbf{D}(\omega) = \varepsilon(\omega)\mathbf{E}(\omega). \tag{3.1}$$

$\varepsilon(\infty)$ определяется электронами — под бесконечными здесь подразумеваются частоты, много большие характерных фононных, но много меньшие характерных электронных (т.е. для электронов это статический отклик).[9]

Можно записать $\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) + 4\pi\varkappa(\omega)$, где $\varkappa(\omega)$ — диэлектрическая восприимчивость фононов.

Будем рассматривать длинноволновое (т.е. почти однородное) электрическое поле ($k \ll a^{-1}$). Уравнение движения при наличии поля:

$$m_j \ddot{e}_{j\alpha} = -\sum_{j'\alpha'} \hat{\mathcal{D}}_{j\alpha,j'\alpha'}(0) e_{j'\alpha'} + q_j E_\alpha. \tag{3.2}$$

Ищем решение для смещения в виде $e_{j\alpha} \propto e^{-i\omega t}$, где ω — частота поля. Решение можно разложить по фононным модам как

$$e_{j\alpha} = \sum_s w_s e^{(s)}_{j\alpha}, \tag{3.3}$$

где $e^{(s)}_{j\alpha}$ — собственные векторы динамической матрицы:

$$\sum_{j'\alpha'} \hat{\mathcal{D}}_{j\alpha,j'\alpha'}(0) e^{(s)}_{j'\alpha'} = m_j \omega_s^2 e^{(s)}_{j\alpha}. \tag{3.4}$$

---

[8] Кроме ионных, бывают ещё кристаллы с ковалентной связью, которые классифицируют на полярные и неполярные (в зависимости от наличия дипольного момента).

[9] Если же пойти на еще бóльшие частоты, пройти электронные частоты и уйти вверх, то в конце концов на настоящей бесконечности будет $\varepsilon = 1$, т.к. никакие заряды не успевают сместиться и поляризация среды не возникает.

Подставляем, получаем:

$$-\sum_s m_j\omega^2 e_{j\alpha}^{(s)} w_s = -\sum_s m_j\omega_s^2 e_{j\alpha}^{(s)} w_s + q_j E_\alpha. \tag{3.5}$$

Собственные векторы $e_{j\alpha}^{(s)}$ безразмерные, а $e_{j\alpha}$ и w_s имеют размерность длины.

Применяя операцию

$$\sum_{j\alpha} e_{j\alpha}^{(s')} \times \tag{3.6}$$

и используя ортонормированность (2.16), [10] находим

$$w_s = \frac{\sum_{j\alpha} e_{j\alpha}^{(s)} q_j E_\alpha}{M(\omega_s^2 - \omega^2)}. \tag{3.7}$$

Комбинация

$$q_\alpha^{(s)} = \sum_j e_{j\alpha}^{(s)} q_j \tag{3.8}$$

имеет смысл эффективного дипольного момента, соответствующего s-той моде. Таким образом,

$$w_s = \frac{\sum_\alpha q_\alpha^{(s)} E_\alpha}{M(\omega_s^2 - \omega^2)}. \tag{3.9}$$

Дипольный момент одной элементарной ячейки:

$$P_\alpha = \sum_j e_{j\alpha} q_j = \sum_{sj} w_s e_{j\alpha}^{(s)} q_j = \sum_s w_s q_\alpha^{(s)} = \sum_{s\beta} \frac{q_\alpha^{(s)} q_\beta^{(s)}}{M(\omega_s^2 - \omega^2)} E_\beta. \tag{3.10}$$

Тут становится ясно, почему мы рассматриваем именно оптические фононы: акустические не имеют дипольного момента [поэтому суммирование в (3.10) фактически идёт только по оптическим модам]. Чтобы получить поляризацию (дипольный момент единицы объёма), нужно еще умножить на концентрацию N_c элементарных ячеек в веществе. В результате получаем тензор диэлектрической проницаемости:

$$\varepsilon_{\alpha\beta}(\omega) = \varepsilon_{\alpha\beta}(\infty) + 4\pi \sum_s \frac{N_c q_\alpha^{(s)} q_\beta^{(s)}}{M(\omega_s^2 - \omega^2)}. \tag{3.11}$$

Рассмотрим теперь случай, когда в элементарной ячейке имеется два иона, а решётка (трёхмерная) имеет кубическую симметрию (например, именно такая ситуация имеет

[10] В условии ортонормированности есть сопряжение, тем не менее в формуле (3.6) вектор $e_{j\alpha}^{(s')}$ написан без звёздочки. Так можно делать, поскольку при $\mathbf{k} = 0$ такой вектор становится вещественным. Это так из-за того, что бегущая экспонента $e^{i\mathbf{kR}}$ превращается в единицу, и $e_{j\alpha} = u_{\mathbf{R}j\alpha}$, а смещения вещественны. См. также формулу (6.3) и рассуждения ниже неё.

место в поваренной соли NaCl). Тогда имеется $3 \cdot (2-1) = 3$ оптических фононных моды (одна из них — продольная, а две — поперечные). Тензоры, описывающие систему такой симметрии [в частности, динамическая матрица и тензоры, входящие в формулу (3.11)], становятся изотропными, т.е. пропорциональны $\delta_{\alpha\beta}$. Три оптические моды при $\mathbf{k} = 0$ тогда имеют одинаковые частоты, обозначим их ω_0 [это собственные частоты динамической матрицы, см. формулу (3.4), т.е. решение задачи о динамике решётки без учёта взаимодействия со светом].

В результате формула (3.11) принимает скалярный вид

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{A}{\omega_0^2 - \omega^2} \tag{3.12}$$

с положительной величиной A. Величина A может быть взята из решения задачи Ф3, но если мы знаем общий вид (3.12), то смысл величин ω_0 и A нам даже не требуется знать, сейчас мы всё выясним из результатов, к которым приводит эта формула.

Пусть мы возбуждаем собственную продольную моду (теперь мы уже рассматриваем решётку не саму по себе, а при наличии электрического поля). Тогда (в правой части ноль, а не $4\pi\rho$, т.к. плотность свободных зарядов равна нулю)

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 0 \qquad \Rightarrow \qquad \mathbf{k} \cdot \mathbf{D} = kD = 0 \qquad \Rightarrow \qquad \mathbf{D} = 0, \tag{3.13}$$

поэтому $\varepsilon(\omega_\parallel) = 0$ (продольность означает, что $\mathbf{k} \parallel \mathbf{D}$).

Теперь пусть мы возбуждаем собственную поперечную моду. Если $\omega/c \ll k$ (как мы увидим ниже, можно сказать, что в этом пределе фононы не взаимодействуют с электромагнитным полем; при этом мы по-прежнему рассматриваем длинноволновый предел в смысле $k \ll a^{-1}$), то

$$\nabla \times \mathbf{E} = 0 \qquad \Rightarrow \qquad \mathbf{k} \times \mathbf{E} = 0 \qquad \Rightarrow \qquad kE = 0 \qquad \Rightarrow \qquad \mathbf{E} = 0, \tag{3.14}$$

поэтому $\varepsilon(\omega_\perp) = \infty$ (поперечность означает, что $\mathbf{k} \perp \mathbf{E}$).

Полученные соотношения означают, что

$$\omega_\perp = \omega_0, \tag{3.15}$$

$$\omega_\parallel^2 = \omega_0^2 + \frac{A}{\varepsilon(\infty)}. \tag{3.16}$$

С точки зрения эксперимента A напрямую неизвестно. Избавляясь от неё, можем переписать (3.12) в виде

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty)\frac{\omega^2 - \omega_\parallel^2}{\omega^2 - \omega_\perp^2}, \tag{3.17}$$

откуда следует, что частоты $\omega_\parallel$ и $\omega_\perp$ связаны соотношением Лиддена–Сакса–Теллера (Lyddane–Sachs–Teller): [11]

$$\frac{\omega_\parallel^2}{\omega_\perp^2} = \frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)}. \tag{3.18}$$

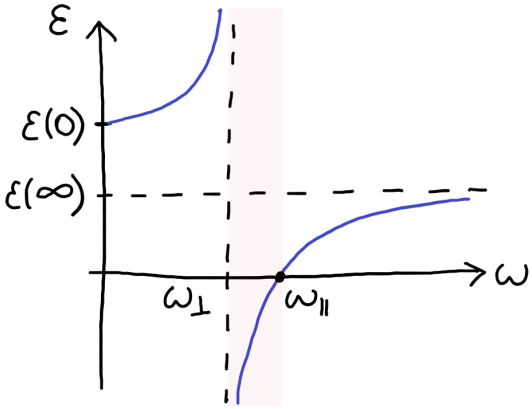

Рис. 3. $\varepsilon(\omega)$ для случая кубического ионного кристалла с двумя ионами в элементарной ячейке. Интервал частот, в котором $\varepsilon(\omega) < 0$ — это область непрозрачности кристалла. Электромагнитная волна вида e^{iKx} в этой области становится затухающей внутри кристалла, т.к. $K = \sqrt{\varepsilon(\omega)}\omega/c = i\sqrt{|\varepsilon(\omega)|}\omega/c$. Это означает, что падающая на поверхность кристалла волна отражается.

Формула (3.17) проиллюстрирована на рис. 3.

B. Поляритоны.

Если не предполагать условия $\omega/c \ll k$ (теперь мы полностью учтём нетривиальный эффект взаимодействия фононов с электромагнитным полем), то для поперечных колебаний нужно писать:

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \qquad \Rightarrow \qquad \mathbf{k} \times \mathbf{E} = \frac{\omega}{c}\mathbf{B}. \tag{3.19}$$

Если вещество немагнитно, то можно заменить $\mathbf{B}$ на $\mathbf{H}$. Тогда, применяя операцию $\mathbf{k}\times$ и используя ещё одно уравнение Максвелла [в нём слагаемого $(4\pi/c)\mathbf{j}$ нет, т.к. нет токов свободных зарядов]

$$\mathbf{k} \times \mathbf{H} = -\frac{\omega}{c}\mathbf{D}, \tag{3.20}$$

[11] Типичные значения частот $\omega_\parallel$ и $\omega_\perp$ — порядка 10^{13} с$^{-1}$, что соответствует инфракрасному диапазону.

получаем соотношение

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon(\omega). \tag{3.21}$$

Моды (квазичастицы), дисперсию которых мы только что нашли, называются «поляритонами» — это бозевские квазичастицы, соответствующие совместным колебаниям электромагнитного поля и кристаллической решётки (колебания решётки должны быть «дипольными»). Таким образом, поляритоны являются результатом взаимодействия фотонов с поперечными фононами (в более общем смысле поляритоном может называться квазичастица, получающаяся в результате взаимодействия фотона с любым возбуждением, обладающим электрическим или магнитным дипольным моментом).[12]

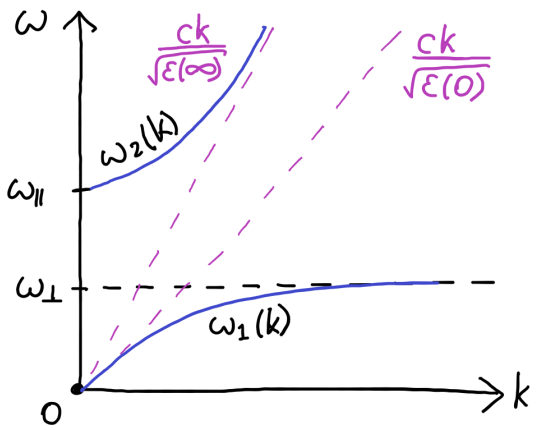

Рис. 4. Две ветви поляритонов $\omega_{1,2}(k)$ и две асимптотики $\omega = ck/\sqrt{\varepsilon(0)}$ и $\omega = ck/\sqrt{\varepsilon(\infty)}$. Поляритоны — это результат взаимодействия поперечных оптических фононов с электромагнитным полем (т.е. с фотонами). В интервале $\omega_\parallel < \omega < \omega_\perp$ ничего нет, т.к. мы изучаем закон дисперсии для незатухающих волн, а в этом диапазоне кристалл непрозрачен и волны в нём затухают.

Результат решения уравнения (3.21) показан на рис. 4.

- Если мы полностью выключим взаимодействие фононов с электромагнитным полем (т.е. с фотонами), то этому соответствует $A = 0$ в формулах (3.12) и (3.16). Тогда $\omega_\perp = \omega_\parallel = \omega_0$ и $\varepsilon(0) = \varepsilon(\infty)$, поэтому два характерных значения на вертикальной оси «склеиваются», две линейные асимптоты тоже склеиваются. Две

[12] Нужно не путать поляритоны с поляронами. Поляроны — это фермиевские квазичастицы, представляющие собой электрон, одетый «шубой» фононов в результате электрон-фононного взаимодействия.

ветви спектра при этом превращаются в две прямые: горизонтальная чисто фононная ветвь $\omega = \omega_0$ и линейный фотонный закон $\omega = ck/\sqrt{\varepsilon}$. Эти две ветви пересекаются. Включение взаимодействия фононов с фотонами приводит к явлению «avoided level crossing» — пересечение пропадает, ветви «перецепляются» и описывают уже не чистые фононы и чистые фотоны, а их суперпозиции (поляритоны). Именно это изображено на рисунке.

- Из рис. 4 наглядно видно, в каком смысле условие $\omega/c \ll k$, которое мы предполагали при написании формулы (3.14), означает, что фононы не взаимодействуют с электромагнитным полем. Этот предел соответствует тому, что мы ушли далеко вправо от точки пересечения, которая была бы для полностью невзаимодействующих ветвей спектра, в результате чего фононы и фотоны становятся почти чистыми.

- Наконец, отметим, что на рис. 4 показаны только ветви спектра, получающиеся из поперечных оптических фононов. Сюда можно добавить также ветвь, соответствующую продольным оптическим фононам: поскольку такие фононы не взаимодействуют с фотонами (т.к. электромагнитное поле поперечно), эта ветвь есть просто горизонтальная линия $\omega = \omega_{\parallel}$.

IV. ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ ДЛЯ АКУСТИЧЕСКИХ КОЛЕБАНИЙ

В этом разделе подразумевается суммирование по повторяющимся индексам.

Рассмотрим акустические колебания (атомы в элементарной ячейке колеблются в фазе), а волновой вектор будем предполагать малым, $k \ll a^{-1}$. В этом случае смещение очень медленно меняется в пространстве и вещество можно считать непрерывной средой. Тогда работает теория упругости. В гармоническом приближении энергию упругой деформации можно записать через (симметричный) тензор деформации

$$u_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right) \tag{4.1}$$

в случае $|u_{ij}| \ll 1$ как

$$E = \frac{1}{2}\int d\mathbf{r}\lambda_{ijkl}u_{ij}u_{kl}. \tag{4.2}$$

[Полезно понимать, что случай $\partial u_i/\partial x_j = -\partial u_j/\partial x_i$, в котором тензор деформации зануляется, соответствует повороту. А след тензора деформации, u_{ii}, в общем случае равен относительному изменению объёма при деформации.]

Величины λ_{ijkl} составляют тензор модулей упругости.

- У этого тензора есть очевидные симметрии: по перестановке индексов в первой паре, по перестановке индексов во второй паре, по перестановке первой и второй пары индексов.

- Посчитаем максимальное число независимых переменных, которые могут задавать такой тензор. По каждой паре индексов он является 3-мерным симметричным тензором второго ранга, для размерности n число переменных есть $n(n+1)/2$, поэтому при $n = 3$ получаем 6 независимых переменных. Далее, поскольку каждая пара индексов принимает 6 разных независимых значений, то по парам индексов тензор $\lambda_{(ij)(kl)}$ является 6-мерным тензором второго ранга. Число независимых переменных для него равно $6(6+1)/2 = 21$.

- В изотропном случае можно доказать, что λ_{ijkl} задаётся всего двумя независимыми переменными, коэффициентами Ламэ λ и μ (второй коэффициент Ламэ μ — это модуль сдвига):[13]

$$\lambda_{ijkl} = \lambda\delta_{ij}\delta_{kl} + \mu(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}). \tag{4.3}$$

Пусть на вещество действуют силы $f_i(\mathbf{r})$. Это приводит к деформации и изменению энергии, которое с учётом симметрий тензора λ_{ijkl} можно записать как

$$\delta E = \int d\mathbf{r}\lambda_{ijkl}\delta u_{ij}u_{kl} = \int d\mathbf{r}\lambda_{ijkl}\frac{\partial(\delta u_i)}{\partial x_j}u_{kl}. \tag{4.4}$$

Вводя понятие тензора упругих напряжений

$$\sigma_{ij} = \lambda_{ijkl}u_{kl}, \tag{4.5}$$

[13] Покажем, как коэффициенты Ламэ связаны с модулем всестороннего сжатия K. Для всестороннего сжатия имеем $u_{ij} = (\varepsilon/3)\delta_{ij}$, $\sigma_{ij} = -p\delta_{ij}$, $\delta V = u_{ii} = \varepsilon$, где p — давление, и соответствующий модуль вводится следующим образом: $K = -p/\varepsilon$. При этом

$$\sigma_{ij} = \lambda_{ijkl}u_{kl} = \lambda\delta_{ij}u_{kk} + 2\mu u_{ij} = (\lambda + 2\mu/3)\,\varepsilon\delta_{ij},$$

поэтому $K = \lambda + 2\mu/3$. Через них же можно выразить и другие упругие коэффициенты, такие как модуль Юнга и коэффициент Пуассона (возникающие при рассмотрении растяжения стержня).

можем написать

$$\delta E = \int d\mathbf{r}\sigma_{ij}\frac{\partial(\delta u_i)}{\partial x_j} = \int d\mathbf{r}\left(-\delta u_i\frac{\partial\sigma_{ij}}{\partial x_j} + \frac{\partial}{\partial x_j}(\sigma_{ij}\delta u_i)\right) = -\int d\mathbf{r}\frac{\partial\sigma_{ij}}{\partial x_j}\delta u_i + \int dS\sigma_{ij}\delta u_i n_j. \tag{4.6}$$

С другой стороны, изменение энергии можно записать через действие внешних сил:

$$\delta E = \int d\mathbf{r} f_i \delta u_i + \delta E_{\text{surface}}. \tag{4.7}$$

Нас интересует объёмная часть. Видим, что условием равновесия является

$$f_i = -\frac{\partial\sigma_{ij}}{\partial x_j}. \tag{4.8}$$

При этом в равновесии внешняя сила уравновешивает внутренние силы. Значит, сила, возникающая внутри среды из-за деформации, равна $\partial\sigma_{ij}/\partial x_j$.

Собственные колебания (в первом уравнении используем найденное нами выражение для упругих сил внутри среды):

$$\rho\ddot{u}_i = \frac{\partial\sigma_{ij}}{\partial x_j} = \tag{4.9}$$

$$= \frac{\partial}{\partial x_j}\left(\lambda_{ijkl}\frac{\partial u_k}{\partial x_l}\right) = \lambda_{ijkl}\frac{\partial^2 u_k}{\partial x_j \partial x_l}, \tag{4.10}$$

откуда получаем

$$-\rho\omega^2 u_i = -\lambda_{ijkl}k_j k_l u_k. \tag{4.11}$$

Записывая волновой вектор с помощью направляющих косинусов,

$$k_j = \nu_j k, \tag{4.12}$$

видим, что закон дисперсии должен иметь вид

$$\omega(\mathbf{k}) = c_{\text{ф}}(\boldsymbol{\nu})k, \tag{4.13}$$

а *фазовая* скорость $c_{\text{ф}}$ находится из дисперсионного уравнения

$$\left|\rho c_{\text{ф}}^2\delta_{ik} - \lambda_{ijkl}\nu_j\nu_l\right| = 0 \tag{4.14}$$

[обратите внимание, что *групповая* скорость $d\omega(\mathbf{k})/d\mathbf{k}$ из-за зависимости $c(\boldsymbol{\nu})$ может быть направлена не по $\mathbf{k}$].[14]

Из дисперсионного уравнения, в частности, следует

$$c_{\text{ф}} \propto 1/\sqrt{\rho}. \tag{4.15}$$

[14] Для изотропного случая будет $\lambda_{ijkl}\nu_j\nu_l = \mu\delta_{ik} + (\lambda+\mu)\nu_i\nu_k$. Эта матрица для любого направления имеет невырожденное собственное значение $\lambda + 2\mu$, соответствующее продольной скорости звука $c_l = \sqrt{(\lambda+2\mu)/\rho}$, и двукратно вырожденное собственное значение μ, соответствующее поперечной скорости звука $c_t = \sqrt{\mu/\rho}$. Таким образом, в этом случае скорости звука от направления не зависят.

V. АНГАРМОНИЗМ И ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ

Помимо гармонического есть также ангармонические вклады в энергию деформации кристалла, главный из них — кубический:

$$U = \frac{1}{2}\sum_{\lambda\lambda'} D_{\lambda\lambda'} u_\lambda u_{\lambda'} + \frac{1}{6}\sum_{\lambda\lambda'\lambda''} A_{\lambda\lambda'\lambda''} u_\lambda u_{\lambda'} u_{\lambda''}. \tag{5.1}$$

Можно сделать преобразование Фурье по координатам $\mathbf{R}$, $\mathbf{R}'$, $\mathbf{R}''$ и записать кубический ангармонизм в виде

$$U_3 = \frac{1}{6}\sum_{\mathbf{q}\mathbf{q}'\mathbf{q}''} A(\mathbf{q},\mathbf{q}',\mathbf{q}'') u_{\mathbf{q}} u_{\mathbf{q}'} u_{\mathbf{q}''} \tag{5.2}$$

(еще идёт суммирование по индексам j, α, но для краткости его не пишем). Вследствие трансляционной инвариантности должен выполняться закон сохранения импульса, т.е. условие

$$\mathbf{q} + \mathbf{q}' + \mathbf{q}'' = 0 \tag{5.3}$$

(считаем сейчас вещество непрерывной средой).

Здесь содержатся различные процессы. Обратим внимание на случай $\mathbf{q} \to 0$ (это соответствует однородному расширению[15]), т.е. нас интересует вклад

$$\frac{1}{6}\cdot 3\sum_{\mathbf{q}'} A(0,\mathbf{q}',-\mathbf{q}') u_0 u_{\mathbf{q}'} u_{-\mathbf{q}'} \tag{5.4}$$

— здесь учтено, что ещё можно рассмотреть вклады от $\mathbf{q}' \to 0$ и $\mathbf{q}'' \to 0$, которые дают то же самое. В этом вкладе остались две «живые» переменные, $u_{\mathbf{q}'}$ и $u_{-\mathbf{q}'}$, поэтому это есть добавка к гармонической части энергии, причём она пропорциональна u_0, т.е. относительному растяжению. Поэтому этот вклад приводит к сдвигу частоты фононов за счёт однородного расширения (вызываемого, например, нагреванием):

$$\widetilde{\omega}_{s,q} = \omega_{s,q}(1-\gamma\varepsilon), \qquad u_{ij} = \frac{\varepsilon}{3}\delta_{ij}. \tag{5.5}$$

Здесь по определению ε есть относительное изменение объёма при деформации, поэтому u_0 пропорционально этой величине, и естественно, что ей же пропорционально относительное изменение частоты фононов. Вопрос только в том, какой коэффициент γ стоит в формуле. Этот коэффициент называется константой Грюнайзена. Для многих

[15] Можно представить себе волну e^{iqR}, которая при $q \ll L^{-1}$ (где L — размер образца) превращается в $(1+iqR)$ — тогда q пропорциональна относительному удлинению и мала.

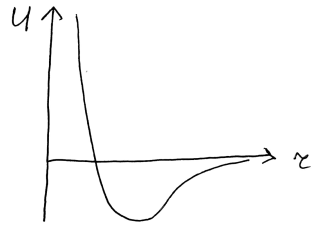

Рис. 5. Характерный вид межатомного потенциала $U(r)$.

веществ она оказывается примерно равной 2. Это обусловлено тем, что межатомные силы в различных веществах имеют похожий вид.

Свободная энергия с учётом вкладов однородного расширения и свободного фононного газа:

$$F = \frac{K\varepsilon^2}{2} + F_{\text{ph}}(\varepsilon), \tag{5.6}$$

где K — модуль всестороннего сжатия, а[16]

$$F_{\text{ph}} = T\sum_{s,\mathbf{q}} \ln\left(1 - e^{-\frac{\hbar\widetilde{\omega}_{s,q}}{T}}\right). \tag{5.7}$$

Минимизируем F по ε:

$$\frac{\partial F}{\partial \varepsilon} = 0 = K\varepsilon + \frac{\partial F_{\text{ph}}}{\partial \varepsilon}. \tag{5.8}$$

Найдём последнее слагаемое:

$$\frac{\partial F_{\text{ph}}}{\partial \varepsilon} = \sum_{s,\mathbf{q}} \frac{e^{-\frac{\hbar\widetilde{\omega}_{s,q}}{T}}\hbar\frac{\partial\widetilde{\omega}_{s,q}}{\partial\varepsilon}}{1 - e^{-\frac{\hbar\widetilde{\omega}_{s,q}}{T}}} \approx -\gamma\sum_{s,\mathbf{q}} \hbar\omega_{s,q} n_{s,q} = -\gamma E_{\text{ph}}, \tag{5.9}$$

где E_{ph} — полная энергия фононов (без учёта сдвижки спектра). Приближённое равенство появилось оттого, что распределение Бозе-Эйнштейна

$$n_{s,q} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_{s,q}}{T}} - 1} \tag{5.10}$$

мы записали для несдвинутого фононного спектра (т.е. в нём $\widetilde{\omega}_{s,q}$ заменили $\omega_{s,q}$ — учёт этого различия здесь дал бы следующий порядок малости). В результате получаем

$$\varepsilon = \frac{\gamma}{K} E_{\text{ph}}. \tag{5.11}$$

В частности это означает, что ε растёт с температурой, т.к. растёт E_{ph}.

[16] Пояснение к формуле (5.7):

$$F_{\text{ph}} = \sum_{s,\mathbf{q}} F_{\text{ph}}^{(s,\mathbf{q})} = \sum_{s,\mathbf{q}} -T\ln\sum_n e^{-E_n/T} = -T\sum_{s,\mathbf{q}} \ln\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\hbar\widetilde{\omega}_{s,q}/T} =$$

$$= -T\sum_{s,\mathbf{q}} \ln\frac{1}{1 - e^{-\hbar\widetilde{\omega}_{s,q}/T}} = T\sum_{s,\mathbf{q}} \ln\left(1 - e^{-\frac{\hbar\widetilde{\omega}_{s,q}}{T}}\right).$$

VI. КВАНТОВАНИЕ ФОНОНОВ

Числа заполнения фононов малы при низких температурах, $n_{s,q} \ll 1$ при $T \ll T_D$, и, наоборот, велики при высоких температурах, $n_{s,q} \gg 1$ при $T \gg T_D$, где T_D — температура Дебая. Обычно $T_D \sim 100$–$1000\,\mathrm{K}$. Поэтому получается, что в широком диапазоне не слишком высоких температур числа заполнения малы, а значит больцмановская статистика не работает, и нужно работать с квантовой статистикой. Для этого нужно произвести процедуру квантования фононов.

A. Нормальные координаты и квантование.

Имея в виду формулы

$$u_{\mathbf{R},j,\alpha} = \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{qR}} e_{\mathbf{q},j,\alpha}, \qquad e_{\mathbf{q},j,\alpha} = \sum_{s} w_{s,\mathbf{q}} e_{j,\alpha}^{(s,\mathbf{q})}, \tag{6.1}$$

введём так называемые *нормальные координаты* $Q_{s,\mathbf{q}} = \sqrt{N} w_{s,\mathbf{q}}$:

$$u_{\mathbf{R},j,\alpha} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{s,\mathbf{q}} e^{i\mathbf{qR}} e_{j,\alpha}^{(s,\mathbf{q})} Q_{s,\mathbf{q}}, \tag{6.2}$$

где N — число ячеек во всём кристалле. Будем использовать соотношения

$$Q_{s,\mathbf{q}}^* = Q_{s,-\mathbf{q}}, \qquad \left(e_{j,\alpha}^{(s,\mathbf{q})}\right)^* = e_{j,\alpha}^{(s,-\mathbf{q})}, \tag{6.3}$$

последнее из которых было доказано в задаче Ф1. А дальше можно сказать, что $u_{\mathbf{R},j,\alpha}$ — вещественная функция, поэтому для её фурье-образа $e_{j,\alpha}^{(s,\mathbf{q})} Q_{s,\mathbf{q}}$ изменение знака импульса приводит к комплексному сопряжению. Это даёт нужное соотношение и для Q.

В нормальных координатах получаем для кинетической энергии

$$K = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} m_j \dot{u}_\lambda^2 = \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{R},j,\alpha} \sum_{s,\mathbf{q}} \sum_{s',\mathbf{q}'} m_j e^{i\mathbf{qR}+i\mathbf{q}'\mathbf{R}} e_{j,\alpha}^{(s,\mathbf{q})} e_{j,\alpha}^{(s',\mathbf{q}')} \dot{Q}_{s,\mathbf{q}} \dot{Q}_{s',\mathbf{q}'}. \tag{6.4}$$

Учитывая соотношение

$$\sum_{\mathbf{R}} e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{q}')\mathbf{R}} = N \delta_{\mathbf{q},-\mathbf{q}'}, \tag{6.5}$$

условие нормировки (2.16) и соотношения (6.3), получаем (потенциальная энергия вычисляется аналогично)

$$K = \frac{M}{2} \sum_{s,\mathbf{q}} |\dot{Q}_{s,\mathbf{q}}|^2, \qquad U = \frac{M}{2} \sum_{s,\mathbf{q}} \omega_{s,\mathbf{q}}^2 |Q_{s,\mathbf{q}}|^2, \tag{6.6}$$

где M — масса элементарной ячейки.

Теперь можно произвести квантование по аналогии с гармоническим осциллятором, в котором

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} = \hbar\omega\left(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2}\right), \tag{6.7}$$

$$\hat{a} = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}x + i\frac{p}{\sqrt{2\hbar m\omega}}. \tag{6.8}$$

В нашем случае

$$\hat{Q}_{s,\mathbf{q}} = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_{s,\mathbf{q}}}}(\hat{a}_{s,\mathbf{q}} + \hat{a}^\dagger_{s,-\mathbf{q}}), \tag{6.9}$$

$$\hat{P}_{s,\mathbf{q}} = -i\sqrt{\frac{\hbar M\omega_{s,\mathbf{q}}}{2}}(\hat{a}_{s,\mathbf{q}} - \hat{a}^\dagger_{s,-\mathbf{q}}), \tag{6.10}$$

что означает (т.к. $\hat{a}_{s,\mathbf{q}} \propto e^{-i\omega_{s,\mathbf{q}}t}$)

$$P_{s,\mathbf{q}} = M\dot{Q}_{s,\mathbf{q}}. \tag{6.11}$$

Учитывая, что

$$|P_{s,\mathbf{q}}|^2 = P_{s,\mathbf{q}}P_{s,-\mathbf{q}}, \tag{6.12}$$

можем переписать гамильтониан в виде

$$H = \sum_{s,\mathbf{q}}\left(\frac{|P_{s,\mathbf{q}}|^2}{2M} + \frac{M\omega^2_{s,\mathbf{q}}}{2}|Q_{s,\mathbf{q}}|^2\right) = \sum_{s,\mathbf{q}}\hbar\omega_{s,\mathbf{q}}\left(\hat{a}^\dagger_{s,\mathbf{q}}\hat{a}_{s,\mathbf{q}} + \frac{1}{2}\right). \tag{6.13}$$

Введённые нами операторы рождения/уничтожения фононов — бозевские и подчиняются обычным соотношениям

$$\left[\hat{a}_{s,\mathbf{q}}, \hat{a}^\dagger_{s,\mathbf{q}}\right] = 1, \qquad \left\langle\hat{a}^\dagger_{s,\mathbf{q}}\hat{a}_{s,\mathbf{q}}\right\rangle = n_{s,\mathbf{q}} \tag{6.14}$$

(а если индексы у $\hat{a}$ и $\hat{a}^\dagger$ не совпадают, то получается ноль в обеих формулах).

B. Устойчивость решётки относительно флуктуаций.

Величину флуктуаций положений атомов можно выяснить, посчитав при заданной температуре следующее среднее: [17]

$$\langle u_{\mathbf{R},j,\alpha}u_{\mathbf{R},j,\beta}\rangle = \frac{1}{N}\sum_{s,\mathbf{q},s',\mathbf{q}'} e^{(s,\mathbf{q})}_{j,\alpha}e^{(s',\mathbf{q}')}_{j,\beta}e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{q}')\mathbf{R}}\left\langle Q_{s,\mathbf{q}}Q_{s',\mathbf{q}'}\right\rangle. \tag{6.15}$$

[17] См. Левитов, Шитов, Задача 38. (Флуктуации смещений решётки).

Рассмотрим получившееся среднее от нормальных координат:

$$\langle Q_{s,\mathbf{q}} Q_{s',\mathbf{q}'} \rangle = \frac{\hbar}{2M\sqrt{\omega_{s,\mathbf{q}}\omega_{s',\mathbf{q}'}}} \left\langle (a_{s,\mathbf{q}} + a^\dagger_{s,-\mathbf{q}})(a_{s',\mathbf{q}'} + a^\dagger_{s',-\mathbf{q}'}) \right\rangle . \tag{6.16}$$

Ненулевой результат в этом среднем получится только в случае $s' = s$, $\mathbf{q}' = -\mathbf{q}$:

$$\begin{aligned} \langle Q_{s,\mathbf{q}} Q_{s,-\mathbf{q}} \rangle &= \frac{\hbar}{2M\omega_{s,\mathbf{q}}} \left(\left\langle a_{s,\mathbf{q}} a^\dagger_{s,\mathbf{q}} \right\rangle + \left\langle a^\dagger_{s,-\mathbf{q}} a_{s,-\mathbf{q}} \right\rangle \right) = \\ &= \frac{\hbar}{2M\omega_{s,\mathbf{q}}} \left(n_{s,\mathbf{q}} + n_{s,-\mathbf{q}} + 1 \right) . \end{aligned} \tag{6.17}$$

В результате (6.15) даёт:

$$\langle u_{\mathbf{R},j,\alpha} u_{\mathbf{R},j,\beta} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{s,\mathbf{q}} e^{(s,\mathbf{q})}_{j,\alpha} e^{(s,\mathbf{q})*}_{j,\beta} \langle Q_{s,\mathbf{q}} Q_{s,-\mathbf{q}} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{s,\mathbf{q}} e^{(s,\mathbf{q})}_{j,\alpha} e^{(s,\mathbf{q})*}_{j,\beta} \frac{\hbar}{M\omega_{s,\mathbf{q}}} \left(n_{s,\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \right) . \tag{6.18}$$

В пределе бесконечного кристалла (объём $V \to \infty$) сумма по $\mathbf{q}$ превращается в интеграл:

$$\langle u_{\mathbf{R},j,\alpha} u_{\mathbf{R},j,\beta} \rangle = \frac{V}{N} \sum_{s} \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^d} \, e^{(s,\mathbf{q})}_{j,\alpha} e^{(s,\mathbf{q})*}_{j,\beta} \frac{\hbar}{M\omega_{s,\mathbf{q}}} \left(n_{s,\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \right) . \tag{6.19}$$

Частота оказалась в знаменателе, поэтому особенно важны мягкие моды. У акустических мод $\omega \propto q$, поэтому вклад квантовых флуктуаций (происходящих от 1/2 в скобках под интегралом) имеет вид

$$\int d^d q \frac{1}{\omega} \propto \int \frac{d^d q}{q}. \tag{6.20}$$

В размерности $d = 1$ возникает инфракрасная расходимость (т.е. расходимость при $q \to 0$), поэтому бесконечных одномерных кристаллов не существует. (Возможные ультрафиолетовые расходимости при $q \to \infty$ обрезаются на масштабе обратной постоянной решётки.)

Вклад тепловых флуктуаций имеет вид

$$\int d^d q \frac{1}{\omega} n_q \propto \int \frac{n_q d^d q}{q}. \tag{6.21}$$

При ненулевой температуре и малых q для мягких мод имеем

$$n_q = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{T}} - 1} \approx \frac{T}{\hbar\omega}. \tag{6.22}$$

Поэтому акустические фононы дают следующий вклад в тепловые флуктуации:

$$\int \frac{d^d q}{q^2}. \tag{6.23}$$

В размерностях $d = 1, 2$ возникает инфракрасная расходимость. С одномерными кристаллами всё совсем плохо, расходимость сильная. В двумерном случае — логарифмическая, но всё равно приведённое рассуждение говорит о том, что бесконечных двумерных кристаллов при конечной температуре не существует. В целом, роль флуктуаций растёт с понижением размерности (меньше соседей, флуктуации легче распространяться).

Здесь нужно оговориться, заметив, что приведённое рассуждение — очень упрощённое. Например, может возникнуть вопрос: почему же существует двумерный графен? Во-первых, в двумерном случае полученная нами расходимость — логарифмическая по размеру кристалла (инфракрасная логарифмическая расходимость по q для конечного кристалла обрезается обратным размером образца). Если посмотреть на параметры графена и задаться вопросом, при каком размере флуктуации разрушают кристаллический порядок, то окажется, что этот размер очень велик, и все реалистичные образцы гораздо меньше этого размера. Но, что ещё важнее, при учёте взаимодействия между фононами расходимость пропадает. Интеграл оказывается конечным, зависящим от температуры. И при нулевой температуре с графеном всё хорошо, а разрушение кристаллического порядка происходит при некоторой конечной температуре. Наконец, мы никак не учитывали, что наш кристалл может быть стабилизирован подложкой, на которой он лежит.

VII. РАССЕЯНИЕ ЗВУКА НА ПРИМЕСИ

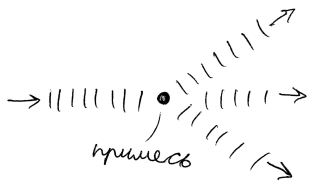

Рис. 6. Рассеяние звука на примеси. Хотим найти сечение рассеяния в зависимости от частоты, $\sigma(\omega)$.

Рассмотрим точечный дефект. Например, это может быть атом примеси, замещающий основной атом решётки. От примеси есть два эффекта: 1) у неё другая масса, поэтому меняется кинетическая энергия, 2) она по-другому взаимодействует с соседними атомами, поэтому меняются силовые константы (потенциальная энергия). Для

простоты будем говорить об изотопическом рассеянии, когда важен только первый эффект. Изменение массы при этом почти всегда мало́ (за исключением случаев водорода и гелия), поэтому будем считать его малым параметром и делать теорию возмущений.

Выберем начало отсчёта в точке расположения примеси. Тогда возмущение имеет вид

$$\delta H = \sum_{j\alpha} \frac{\delta m}{2} \dot{u}^2_{0,j,\alpha} = \frac{1}{N}\frac{\delta m}{2} \sum_{j,\alpha,s,\mathbf{q},s',\mathbf{q}'} e^{(s,\mathbf{q})}_{j,\alpha} e^{(s',\mathbf{q}')}_{j,\alpha} \frac{P_{s,\mathbf{q}}}{M}\frac{P_{s',\mathbf{q}'}}{M}. \tag{7.1}$$

Подставляем P через a и получаем из (7.1) вклад вида

$$\delta H_1 = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{q},\mathbf{q}'} V_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} a^\dagger_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}'}, \tag{7.2}$$

приводящий к рассеянию в первом порядке теории возмущений. Здесь V — полный объём кристалла, а матричный элемент имеет вид

$$V_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} = \frac{V}{N}\frac{\delta m}{2}\sqrt{\frac{\hbar\omega_{s,-\mathbf{q}}}{M}}\sqrt{\frac{\hbar\omega_{s',\mathbf{q}'}}{M}} e^{(s,-\mathbf{q})}_{j,\alpha} e^{(s',\mathbf{q}')}_{j,\alpha}. \tag{7.3}$$

Вероятность перехода в единицу времени по золотому правилу Ферми:

$$w = \int \frac{d\mathbf{q}'}{(2\pi)^3}\frac{2\pi}{\hbar}|V_{\mathbf{q}\mathbf{q}'}|^2 \delta(\hbar\omega_{s'\mathbf{q}'} - \hbar\omega_{s\mathbf{q}}). \tag{7.4}$$

Учитывая, что

$$\delta(\hbar\omega_{s'\mathbf{q}'} - \hbar\omega_{s\mathbf{q}}) = \frac{\delta(q' - \frac{c}{c'}q)}{\hbar c'}, \tag{7.5}$$

получаем

$$\frac{dw}{d\Omega} = \frac{2\pi}{\hbar^2 c'}|V_{\mathbf{q}\mathbf{q}'}|^2 \frac{q'^2}{(2\pi)^3}, \qquad q' = \frac{c}{c'}q. \tag{7.6}$$

Учитывая, что матричный элемент (7.3) ведёт себя как $V_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} \propto \sqrt{\omega\omega'}$, и $\omega = \omega'$ в силу закона сохранения энергии при рассеянии, получаем следующее частотное поведение сечения рассеяния:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \frac{dw}{d\Omega} \propto \omega^4. \tag{7.7}$$

Рассеяние с таким законом называют рэлеевским рассеянием.

VIII. КИНЕТИКА ФОНОННОГО ГАЗА

A. Кинетическое уравнение Больцмана.

Кинетика — это наука о том, как протекают процессы не в равновесии. Основной объект, с которым работает кинетика — функция распределения (частиц или квазича-

стиц, которые мы изучаем). Эта функция распределения находится из кинетического уравнения. Мы будем рассматривать газ фононов. Неравновесие — это ситуация, в которой функция распределения фононов отличается от бозевской.

Будем иметь в виду задачу о приложенном градиенте температуры, в результате чего через решётку начинает течь тепло (т.е. фононы). В этом случае имеется пространственная неоднородность макроскопического масштаба. Тогда удобно использовать представление фононных волновых пакетов (волновой пакет — это суперпозиция монохроматических колебаний решётки, принадлежащих определённой ветви, занимающая ограниченную область в пространстве). [18] Если у волнового пакета размер d, то разброс импульсов составляющих его колебаний имеет порядок $\delta k \sim 1/d$.

Предполагаем

$$L \gg d \gg \lambda, \tag{8.1}$$

где L — размер образца (например, в направлении градиента температуры). Первое условие позволяет говорить о координате пакета $\mathbf{r}$. Второе условие означает $1/\delta k \gg 2\pi/k$, т.е. $k \gg \delta k$, т.е. можно говорить об определённом импульсе пакета k.

В результате, о пакетах можно говорить как о частицах с координатой и импульсом. Их дальше и будем называть фононами.

Введём функцию распределения в фазовом пространстве f (т.е. плотность вероятности в фазовом пространстве), так что число фононов в интервале импульсов и координат есть

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)\frac{d^3k dV}{(2\pi)^3}. \tag{8.2}$$

Закон дисперсии $\omega(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ может зависеть от координаты в неоднородном случае. Уравнения движения (можно вывести, но не будем этого делать для экономии времени; фактически все сводится к тому, что ω является функцией Гамильтона):

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \mathbf{v} = \frac{\partial\omega(\mathbf{k}, \mathbf{r})}{\partial\mathbf{k}}, \tag{8.3}$$

$$\frac{d\mathbf{k}}{dt} = -\frac{\partial\omega(\mathbf{k}, \mathbf{r})}{\partial\mathbf{r}}. \tag{8.4}$$

Если столкновения фононов между собой или с какими-либо препятствиями отсутствуют, то $df/dt = 0$ (полная производная здесь означает дифференцирование вдоль

[18] Переход к описанию с помощью волновых пакетов можно рассматривать как каноническое преобразование.

траектории в фазовом пространстве, определяемой уравнениями движения). Расписывая полную производную через частные, получаем

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}}\dot{\mathbf{r}} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}}\dot{\mathbf{k}} = 0, \tag{8.5}$$

или

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v}\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial \omega}{\partial \mathbf{r}}\frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}} = 0. \tag{8.6}$$

Учёт столкновений приводит к тому, что функция распределения перестаёт быть постоянной вдоль фазовых траекторий. В этом случае в правой части стоит так называемый интеграл столкновений $I_{\text{ст}}(f)$ [иногда его обозначают $(\partial f/\partial t)_{\text{ст}}$ или $(df/dt)_{\text{ст}}$ или $\mathrm{St}\, f$ (от немецкого Stoß — удар)] — в результате получается кинетическое уравнение Больцмана

$$\boxed{\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v}\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial \omega}{\partial \mathbf{r}}\frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}} = I_{\text{ст}}(f)}. \tag{8.7}$$

Интеграл столкновений — название условное, но он обычно действительно имеет вид интеграла, и в подынтегральное выражение входит искомая функция распределения. Тогда уравнение является интегро-дифференциальным.

В интеграл столкновений могут давать вклад разные процессы, например,

$$I_{\text{ст}} = I_{\text{ph-ph}} + I_{\text{imp}} + I_{\text{b}}, \tag{8.8}$$

где первый вклад — из-за фонон-фононного взаимодействия (ангармонизм), второй — от рассеяния на примесях, третий — от рассеяния на стенках. Условие применимости кин.уравнения:

$$\omega\tau \gg 1, \tag{8.9}$$

где τ — время свободного пробега между столкновениями (т.е. τ велико по сравнению с периодом колебаний решётки).

Даже в идеальном кристалле отдельные фононные состояния нестационарны хотя бы из-за ангармонизма. При учёте ангармонизма фононы взаимодействуют, что приводит к квантовым переходам между разными фононными состояниями. Если ангармонизм мал, то переходы редки, а между ними фононы ведут себя как свободные частицы (аналогия с почти идеальным газом). При фонон-фононных столкновениях число фононов может не сохраняться (они могут рождаться и уничтожаться).

B. τ-приближение.

При использовании кин.уравнения самый сложный вопрос — это работа с интегралом столкновений (найти его и решить уравнение при его наличии). Очень важным является так называемое τ-приближение (или приближение времени релаксации), в котором интеграл столкновений записывается в простом виде

$$I_{\text{ст}} = -\frac{f - f_0}{\tau} = -\frac{\delta f}{\tau}, \tag{8.10}$$

где f_0 — равновесная функция распределения, а отклонение $\delta f \equiv f - f_0$ считается малым. Фононы являются бозонами, поэтому равновесная функция для них есть просто бозевское распределение,

$$f_0(\varepsilon) = n(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\varepsilon/T} - 1} \tag{8.11}$$

(в дальнейшем для этой функции мы будем использовать оба обозначения).[19] Надо иметь в виду, что несмотря на свою простоту и привлекательность, τ-приближение (с параметром τ, не являющимся функцией переменных) не всегда справедливо (т.е. не всегда может быть строго выведено).

C. Коэффициент теплопроводности и закон Казимира.

Чтобы немного познакомиться с кин.уравнением, рассмотрим задачу о линейном коэффициенте теплопроводности. В этом случае в системе есть слабый градиент температуры, температура является функцией координаты $T = T(\mathbf{r})$. В то же время, ω от $\mathbf{r}$ не зависит. В τ-приближении имеем

$$\mathbf{v}\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} = -\frac{\delta f}{\tau}. \tag{8.12}$$

Поток тепла обозначим $\mathbf{Q}$. Тогда

$$Q_i = -\sum_j \varkappa_{ij}\nabla_j T = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3}\hbar\omega(\mathbf{k})v_i(\mathbf{k})\delta f = -\int \frac{d^3k}{(2\pi)^3}\tau\hbar\omega(\mathbf{k})v_i(\mathbf{k})\left(\mathbf{v}(\mathbf{k})\frac{\partial f}{\partial T}\nabla T\right). \tag{8.13}$$

[19] Обратите внимание, что хим.потенциал фононов равен нулю. Это связано с тем, что число фононов не фиксировано и должно находиться из условия минимума свободной энергии, $\partial F/\partial N = 0$. А хим.потенциал равен как раз этой производной.

Малость здесь уже содержится в градиенте температуры, поэтому f можно заменить на f_0. В результате

$$\varkappa_{ij} = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \tau\hbar\omega(\mathbf{k}) v_i(\mathbf{k}) v_j(\mathbf{k}) \frac{\partial f_0}{\partial T}. \tag{8.14}$$

При низких температурах ($T \ll T_D$) это даёт

$$\varkappa \sim \int dk \cdot k^2 \tau\hbar\omega c^2 \cdot \frac{\hbar\omega}{T^2} \frac{1}{\operatorname{sh}^2 \frac{\hbar\omega}{2T}} \sim \frac{\tau T^3}{\hbar^3 c} \int\limits_0^{T_D/2T} \frac{x^4 dx}{\operatorname{sh}^2 x} \propto T^3 \tag{8.15}$$

— закон Казимира. [20]

IX. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФОНОНОВ

A. Ангармонизм и взаимодействие. Слияния и распады. N- и U-процессы.

Вспоминаем, что процедура квантования фононов привела к следующему выражению для отклонений [см. (6.2) и (6.9); у $\mathbf{u}$ и $\mathbf{e}$ ещё есть индекс j, но мы его не будем писать для краткости]:

$$\mathbf{u} = \sqrt{\frac{\hbar}{2MN}} \sum_{\mathbf{k},s} \frac{\mathbf{e}_{\mathbf{k}s} e^{i\mathbf{kR}}}{\sqrt{\omega(\mathbf{k})}} (a_{\mathbf{k}s} + a^\dagger_{-\mathbf{k}s}). \tag{9.1}$$

Энергия деформации имеет вид (чтобы не следить за точным соответствием коэффициентов разложения тому, что было раньше, снабдим их индексом)

$$\begin{aligned} U = U_0 + \sum_{\mathbf{R},\mathbf{R}'} D_1(\mathbf{R}-\mathbf{R}')\big(u(\mathbf{R}) - u(\mathbf{R}')\big)^2 + \\ + \sum_{\mathbf{R},\mathbf{R}',\mathbf{R}''} K_1(\mathbf{R}-\mathbf{R}', \mathbf{R}-\mathbf{R}'')\big(u(\mathbf{R}) - u(\mathbf{R}')\big)\big(u(\mathbf{R}) - u(\mathbf{R}'')\big)\big(u(\mathbf{R}') - u(\mathbf{R}'')\big). \end{aligned} \tag{9.2}$$

Ангармоническое слагаемое даёт

$$\begin{aligned} \left(\frac{\hbar}{2MN}\right)^{3/2} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\mathbf{k}''} \frac{1}{\sqrt{\omega(k)\omega(k')\omega(k'')}} \sum_{\mathbf{R},\mathbf{R}',\mathbf{R}''} K_2(\mathbf{R}-\mathbf{R}', \mathbf{R}-\mathbf{R}'') \times \\ \times (a_{\mathbf{k}} + a^\dagger_{-\mathbf{k}})(a_{\mathbf{k}'} + a^\dagger_{-\mathbf{k}'})(a_{\mathbf{k}''} + a^\dagger_{-\mathbf{k}''}) \left(e^{i\mathbf{kR}} - e^{i\mathbf{kR}'}\right) \left(e^{i\mathbf{k}'\mathbf{R}} - e^{i\mathbf{k}'\mathbf{R}''}\right) \left(e^{i\mathbf{k}''\mathbf{R}'} - e^{i\mathbf{k}''\mathbf{R}''}\right). \end{aligned} \tag{9.3}$$

[20] Это баллистический (кнудсеновский) режим. Другие возможные режимы: диффузионный, пуазейлев, второй звук.

Здесь есть разные процессы (про процессы aaa и $a^\dagger a^\dagger a^\dagger$ не говорим, потому что в главном порядке в рамках золотого правила Ферми они не сработают — в них нельзя удовлетворить закону сохранения энергии; в то же время они могут давать вклад в более высокие порядки теории возмущений как виртуальные процессы):

- Слияние (также эти процессы называют рассеянием): $a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}'} a^\dagger_{-\mathbf{k}''}$,
- Распад: $a_{\mathbf{k}} a^\dagger_{-\mathbf{k}'} a^\dagger_{-\mathbf{k}''}$,

причём амплитуды этих процессов умножаются на

$$e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{k}'+\mathbf{k}'')\mathbf{R}} \left(1 - e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}'-\mathbf{R})}\right) \left(1 - e^{i\mathbf{k}'(\mathbf{R}''-\mathbf{R})}\right) \left(e^{i\mathbf{k}''(\mathbf{R}'-\mathbf{R})} - e^{i\mathbf{k}''(\mathbf{R}''-\mathbf{R})}\right). \tag{9.4}$$

Из-за суммирования по $\mathbf{R}$ первый множитель даёт что-то типа дельта-функции.[21] Но тут нужна некоторая осторожность.

Как мы формулируем задачу о кристалле? Обычно рассматривается решётка с дискретным расположением атомов и периодическими гран.условиями, $\mathbf{u}(L) = \mathbf{u}(0)$. Вспоминая формулу (9.1), понимаем, что тогда должно быть

$$e^{ikL} = 1, \tag{9.5}$$

поэтому $\mathbf{k}$ дискретны с шагом $2\pi/L$ (именно это мы и имеем в виду, когда пишем сумму по $\mathbf{k}$). То есть, ограниченность координаты сверху привела к дискретности при малых k. Аналогично, дискретность положений атомов на малых расстояниях приводит к ограниченности k сверху (т.е. мы можем считать $\mathbf{k}$ лежащими в первой зоне Бриллюэна). В результате,

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n, \qquad n = 0, \ldots, \frac{L}{a_x}, \tag{9.6}$$

$$k_x \in \left(0, \frac{2\pi}{a_x}\right) \quad \text{или} \quad -\frac{\pi}{a_x} < k_x < \frac{\pi}{a_x}. \tag{9.7}$$

Базисные векторы обратной решётки:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi[\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3]}{\mathbf{a}_1 \cdot [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3]}. \tag{9.8}$$

[21] Здесь имеется в виду, что от трёх переменных $\mathbf{R}$, $\mathbf{R}'$, $\mathbf{R}''$ мы можем перейти к трём другим независимым переменным $\mathbf{R}$, $\mathbf{R}' - \mathbf{R}$, $\mathbf{R}'' - \mathbf{R}$. И тогда суммирование по $\mathbf{R}$ отделяется.

Так вот, из-за суммирования по $\mathbf{R}$ в формуле (9.4) сумма $(\mathbf{k}+\mathbf{k}'+\mathbf{k}'')$ должна быть равна нулю с точностью до (любого) вектора обратной решётки:

$$\mathbf{k}+\mathbf{k}'+\mathbf{k}''=\mathbf{b}, \tag{9.9}$$

т.е.

$$\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{K}\mathbf{R}} = N\sum_{\mathbf{b}} \delta_{\mathbf{K},\mathbf{b}}. \tag{9.10}$$

В результате ангармоническое слагаемое (9.3) можно переписать как[22]

$$H_{\text{вз}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}+\mathbf{k}'+\mathbf{k}''=\mathbf{b}} B(a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}'} a^{\dagger}_{-\mathbf{k}''} + a_{\mathbf{k}} a^{\dagger}_{-\mathbf{k}'} a^{\dagger}_{-\mathbf{k}''}), \tag{9.11}$$

где

$$B(\mathbf{k},\mathbf{k}',\mathbf{k}'') = \left(\frac{\hbar}{2M}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{\omega\omega'\omega''}} \sum_{\mathbf{R}-\mathbf{R}',\mathbf{R}-\mathbf{R}''} K_2(\mathbf{R}-\mathbf{R}',\mathbf{R}-\mathbf{R}'')\times$$
$$\times \left(1-e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}'-\mathbf{R})}\right)\left(1-e^{i\mathbf{k}'(\mathbf{R}''-\mathbf{R})}\right)\left(e^{i\mathbf{k}''(\mathbf{R}'-\mathbf{R})}-e^{i\mathbf{k}''(\mathbf{R}''-\mathbf{R})}\right). \tag{9.12}$$

Два слагаемых в гамильтониане (9.11) эрмитово сопряжены друг другу и описывают обратные друг другу процессы. Первое — это слияние (два в один), а второе — распад фононов (один в два). Если $\mathbf{b}=0$, то это N-процесс (нормальный). Если $\mathbf{b}\neq 0$, то это U-процесс (Umklapp — процесс переброса).

Рис. 7. N- и U-процессы.

Энергия должна сохраняться,

$$\omega(\mathbf{k}) \pm \omega(\mathbf{k}') - \omega(\mathbf{k}'') = 0 \tag{9.13}$$

(верхний знак — слияние, нижний — распад). При этом полезно иметь в виду соотношения

$$\omega(-\mathbf{k}) = \omega(\mathbf{k}), \qquad \omega(\mathbf{k}+\mathbf{b}) = \omega(\mathbf{k}). \tag{9.14}$$

Обсудим некоторые особенности N- и U-процессов. Мы говорим о трёхфононных процессах. В N-процессах все три фонона могут быть длинноволновыми, а могут быть коротковолновыми (т.е. с длиной волны порядка межатомного расстояния). В U-процессе

[22] В формуле (9.11) сумма по векторам обратной решётки $\mathbf{b}$ явно не написана, но подразумевается. Имеется в виду, что $\mathbf{k}+\mathbf{k}'+\mathbf{k}''$ равно *любому* вектору обратной решётки.

по крайней мере два фонона из трёх должны быть коротковолновыми (один — в начальном, один — в конечном состоянии). Третий может быть любым. Это можно углядеть из законов сохранения импульса и энергии:

$$\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 = \mathbf{b}, \tag{9.15}$$

$$k_1 \pm k_2 - k_3 = 0, \tag{9.16}$$

где $\pm$ в последнем равенстве (закон сохранения энергии) соответствует слиянию и распаду соответственно. Можно считать, что $\mathbf{k}_1$ и $\mathbf{k}_3$ — коротковолновые. Если же третий фонон $\mathbf{k}_2$ длинноволновый, то $k_1 \approx k_3$. Поэтому возможен, например, процесс, в котором $\mathbf{k}_1 \approx \mathbf{k}_3 \approx \mathbf{b}/2$, т.е. начальный импульс $\mathbf{k}_1$ сменяется на почти противоположный $-\mathbf{k}_3 \approx -\mathbf{k}_1$ — отсюда и название «процессы переброса».

Теперь выясним вид интеграла столкновений, обусловленного взаимодействием фононов. Рассмотрим вклад от распадного слагаемого $a_{\mathbf{k}} a^\dagger_{-\mathbf{k}'} a^\dagger_{-\mathbf{k}''}$ в гамильтониане взаимодействия (9.11). У нас задача статфизическая, поэтому интеграл столкновений будет зависеть от чисел заполнения участвующих в процессе состояний, но этим мы займёмся чуть позже. Сначала рассмотрим задачу квантовомеханическую, в которой есть исходный фонон, а оба конечных состояния свободны. Тогда по золотому правилу Ферми можно написать вероятность перехода в единицу времени:

$$w_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} \left|\langle f \left| H_{\text{вз}} \right| i \rangle\right|^2 \delta(E_f - E_i). \tag{9.17}$$

В нашем случае эта общая формула даёт

$$w_{\mathbf{k}\mapsto\mathbf{k}',\mathbf{k}''} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{|B|^2}{N} \delta(\hbar\omega_k - \hbar\omega_{k'} - \hbar\omega_{k''}) \delta_{\mathbf{k}+\mathbf{k}'+\mathbf{k}'',\mathbf{b}} \tag{9.18}$$

— здесь мы ещё учли кроме закона сохранения энергии закон сохранения квазиимпульса (с точностью до любого вектора обратной решётки).

Теперь учтём, что задача у нас статфизическая, поэтому исходное и конечные состояния могут быть заполнены или свободны с вероятностью, определяемой функцией распределения. Интеграл столкновений — это скорость изменения функции распределения. Для интересующего нас состояния (с данной функцией распределения) распадное слагаемое даёт как приходный, так и уходный процессы:

$$\begin{pmatrix} f_k + 1 \\ f_{k'} - 1 \\ f_{k''} - 1 \end{pmatrix} \xRightarrow[\text{приход}]{} \begin{pmatrix} f_k \\ f_{k'} \\ f_{k''} \end{pmatrix} \xRightarrow[\text{уход}]{} \begin{pmatrix} f_k - 1 \\ f_{k'} + 1 \\ f_{k''} + 1 \end{pmatrix}. \tag{9.19}$$

Здесь посередине написана функция распределения, скорость изменения которой нас интересует (точнее, интересует нас скорость изменения функции f_k, а по k и k' мы потом будем суммировать). Для приходного процесса получаем следующий статистический вес:

$$\langle f\,|H_{\text{вз}}|\,i\rangle \mapsto \left\langle f_k, f_{k'}, f_{k''}\middle|a_{\mathbf{k}}a^\dagger_{-\mathbf{k}'}a^\dagger_{-\mathbf{k}''}\middle|f_k+1, f_{k'}-1, f_{k''}-1\right\rangle = \sqrt{(f_k+1)f_{k'}f_{k''}}. \quad (9.20)$$

Для уходного:

$$\langle f\,|H_{\text{вз}}|\,i\rangle \mapsto \left\langle f_k-1, f_{k'}+1, f_{k''}+1\middle|a_{\mathbf{k}}a^\dagger_{-\mathbf{k}'}a^\dagger_{-\mathbf{k}''}\middle|f_k, f_{k'}, f_{k''}\right\rangle = \sqrt{f_k(f_{k'}+1)(f_{k''}+1)}. \quad (9.21)$$

В результате

$$I_{\text{ст/расп.}} = \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}',\mathbf{k}''} w_{\mathbf{k}\mapsto\mathbf{k}',\mathbf{k}''}\left[(f_k+1)f_{k'}f_{k''} - f_k(f_{k'}+1)(f_{k''}+1)\right]. \quad (9.22)$$

Множитель 1/2 компенсирует тот факт, что поскольку фононы неразличимы, сумма по конечным состояниям учла все физически различные пары конечных фононов $(\mathbf{k}', \mathbf{k}'')$ дважды.

Общее утверждение: равновесная функция распределения зануляет интеграл столкновений. Проверим это на данном примере — зануление происходит из-за статистического множителя:

$$\begin{aligned}(f_k+1)f_{k'}f_{k''} - f_k(f_{k'}+1)(f_{k''}+1) &= e^{\hbar\omega/T}f_0\cdot f_0'\cdot f_0'' - f_0\cdot e^{\hbar\omega'/T}f_0'\cdot e^{\hbar\omega''/T}f_0'' = \\ &= f_0f_0'f_0''\left(e^{\hbar\omega/T} - e^{(\hbar\omega'+\hbar\omega'')/T}\right) = 0. \end{aligned} \quad (9.23)$$

Поэтому нужно отклонение от равновесной функции распределения:

$$f_k = f_0 + \delta f, \qquad f_{k'} = f_0' + \delta f', \qquad f_{k''} = f_0'' + \delta f'', \quad (9.24)$$

и интеграл столкновений можно линеаризовать по малым отклонениям от равновесия:

$$(f_k+1)f_{k'}f_{k''} - f_k(f_{k'}+1)(f_{k''}+1) \approx -\delta f(f_0'+f_0''+1) - \delta f'(f_0-f_0'') - \delta f''(f_0-f_0'). \quad (9.25)$$

Аналогично можно рассмотреть и процессы слияния (рассеяния), для которых будет

$$I_{\text{ст/сл.}} = \sum_{\mathbf{k}',\mathbf{k}''} w_{\mathbf{k},\mathbf{k}'\mapsto\mathbf{k}''}\left[\ldots\right], \quad (9.26)$$

где $[\dots]$ — см. задачу Ф4, а

$$w_{\mathbf{k},\mathbf{k}'\mapsto\mathbf{k}''} = \frac{2\pi}{\hbar^2}\frac{|B|^2}{N}\delta(\omega_k + \omega_{k'} - \omega_{k''})\delta_{\mathbf{k}+\mathbf{k}'+\mathbf{k}'',\mathbf{b}}. \tag{9.27}$$

В формуле (9.26) нет множителя 1/2, такого как в (9.22), поскольку здесь один из пары исходных фононов $(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ задан.

Если в процессах, описываемых формулами (9.11) и (9.12), все три фонона — акустические, то нас интересуют малые $\mathbf{k}$, $\mathbf{k}'$, $\mathbf{k}''$ и $\mathbf{b} = 0$. В этом случае можно выяснить, как ведёт себя B. Вспоминая определение этой величины [формула (9.12)], видим, что под суммой каждая из скобок с экспонентами в длинноволновом пределе оказывается пропорциональна первой степени соответствующего волнового вектора, т.е. первой степени соответствующей частоты. Поэтому в целом в случае N-процессов с тремя акустическими фононами имеем

$$B \propto \sqrt{\omega\omega'\omega''}, \tag{9.28}$$

где коэффициент пропорциональности — функция от углов, описывающих направления импульсов.

Учитывая (9.28), пишем

$$\frac{|B|^2}{N} = A\hbar^3\omega_k\omega_{k'}\omega_{k''}. \tag{9.29}$$

Можно получить оценку

$$A \sim \frac{a_0^3}{mc^2V}, \tag{9.30}$$

где V — объём всего кристалла. Можно это делать, начиная с выражения для ангармонической энергии: при смещении атомов на величину порядка межатомного расстояния a_0 ангармоническая энергия в расчёте на один атом — порядка атомной (а та — порядка mc^2, где m — средняя масса атома решётки[23]), поэтому в формуле (9.2) получаем $K_1(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3) \sim mc^2/a_0^3$ и т.д. Но можно это сообразить и по размерности. Из формул (9.18) и (9.29) следует, что размерность A есть обратная энергия. При этом эта буква может складываться из микроскопических параметров a_0, m, c и полного объёма V (фурье-преобразования и т.д.). Можно сначала проверить, что зависимость от V имеет

[23] Считаем, что в атоме решётки порядка 100 нуклонов и $c \sim 1$ км/с. Тогда

$$mc^2 \sim (10^{-27}\cdot 2\cdot 10^3\cdot 10^2)\cdot(10^5)^2 \text{ эрг} \sim 2\cdot 10^{-12} \text{ эрг} \sim 1 \text{ эВ},$$

т.к. 1 эВ $\approx 1.6\cdot 10^{-12}$ эрг.

вид $A \propto 1/V$ [это следует из N в знаменателе формулы (9.29)]. Тогда нужную размерность мы получим, обезразмерив объём с помощью a_0^3 и сделав энергию mc^2. Это и даёт оценку (9.30).

B. Время свободного пробега от взаимодействия фононов.

Для того, чтобы свести интеграл столкновений к форме, соответствующей τ-приближению и таким образом определить время τ и получить для него оценку, мы рассмотрим только часть линеаризованного интеграла столкновений, содержащую отклонение только в $f_k = f_0 + \delta f$ (т.е. в этом вычислении $f_{k'}$ и $f_{k''}$ будем считать равновесными).

Для распадов тогда из (9.25) получаем

$$(f_k + 1) f_{k'} f_{k''} - f_k (f_{k'} + 1)(f_{k''} + 1) \approx -\delta f (f_0' + f_0'' + 1). \tag{9.31}$$

В скобке комбинация $(f_0' + f_0'')$ приводит к индуцированному распаду, а 1 — к спонтанному распаду.

Время релаксации τ определяем так:

$$I_{\text{ст}} = -\frac{\delta f_k}{\tau}. \tag{9.32}$$

От чего зависит: $\tau = \tau(T, \omega)$. Важно, что при этом τ не зависит от функции распределения f_k. Это и означает τ-приближение — формула (9.32) соответствует именно такому виду.

Рассмотрим сначала N-процессы.

Учитывая

$$\sum_{\mathbf{k}'} = V \int \frac{d^3 k'}{(2\pi)^3}, \tag{9.33}$$

имеем ($\mathbf{k}$ задано, по $\mathbf{k}'$ интегрируем; при каждом $\mathbf{k}'$ третий волновой вектор $\mathbf{k}''$ определён однозначно законом сохранения импульса, поэтому только одно интегрирование)

$$\left(\frac{1}{\tau_N}\right)_{\text{расп.}} = \pi\hbar V \int \frac{d^3 k'}{(2\pi)^3} A \omega \omega' \omega'' (f_{k'} + f_{k''} + 1) \delta(\omega - \omega' - \omega''), \tag{9.34}$$

$$\left(\frac{1}{\tau_N}\right)_{\text{сл.}} = 2\pi\hbar V \int \frac{d^3 k'}{(2\pi)^3} A \omega \omega' \omega'' (f_{k'} - f_{k''}) \delta(\omega + \omega' - \omega''). \tag{9.35}$$

Учтём ещё, что

$$d^3 k' = \frac{\omega'^2 d\omega' d\Omega_{k'}}{c^3} \tag{9.36}$$

(имея в виду, что дальше мы будем делать оценки, не различаем здесь продольную и поперечную скорости звука).

Получим оценки $1/\tau$ для нескольких случаев:

1. Спонтанный распад.

   Основной вклад даёт область $\omega \sim \omega' \sim \omega''$,[24] в результате (учитывая, что $\omega_D = ck_D \sim c/a_0$ и в подынтегральное выражение входит ω^5)
   $$\left(\frac{1}{\tau_N}\right)_{\text{сп.расп.}} \sim \frac{\hbar a_0^3 \omega^5}{mc^5} \sim \frac{\hbar a_0^3 \omega_D^5}{mc^5}\left(\frac{\omega}{\omega_D}\right)^5 \sim \omega_D \left(\frac{\hbar\omega_D}{mc^2}\right)\left(\frac{\hbar\omega}{\hbar\omega_D}\right)^5. \tag{9.37}$$
   Оценим численно параметр, который здесь возник. Считаем $c \sim 1\,\text{км/с}$ и учтём, что в формуле (A7), которую можно использовать, чтобы выражазить ω_D через a_0, перед $1/a_0 \sim (Np/V)^{1/3}$ есть ещё множитель $(6\pi^2)^{1/3} \approx 4$:
   $$\gamma = \frac{\hbar\omega_D}{mc^2} \sim \frac{4\hbar}{a_0 mc} \sim \frac{4\cdot 10^{-27}}{5\cdot 10^{-8}\cdot(10^{-27}\cdot 2\cdot 10^3\cdot 10^2)\cdot 10^5} \sim 10^{-2} \div 10^{-3}. \tag{9.38}$$
   Важное качественное обстоятельство: спонтанный распад не зависит от температуры (т.к. в формулу для τ не вошли функции распределения).

2. Индуцированный распад холодного фонона.

   Для индуцированных распадов помимо частоты фонона возникает второй важный энергетический масштаб — температура. Поэтому нужно рассматривать разные возможные соотношения между $\hbar\omega$ и T.

   Холодный фонон означает фонон с $\hbar\omega \ll T$. Из-за закона сохранения энергии из холодного фонона могут родиться только два холодных. Основной вклад даёт область $\hbar\omega \sim \hbar\omega' \sim \hbar\omega'' \ll T$, при этом $f(\omega) \approx T/\hbar\omega$. Получается комбинация вида
   $$\omega^5(f_{\omega'} + f_{\omega''}). \tag{9.39}$$
   В результате
   $$\left(\frac{1}{\tau_N}\right)_{\text{инд.расп.}} \sim \omega_D \left(\frac{\hbar\omega_D}{mc^2}\right)\frac{(\hbar\omega)^4 T}{(\hbar\omega_D)^5}. \tag{9.40}$$

[24] Дело в том, что в подынтегральной функции в формуле (9.34) есть произведение частот $\omega\omega'^3\omega''$. А в силу дельта-функции должен выполняться закон сохранения $\omega = \omega' + \omega''$, поэтому по крайней мере одна из частот рождающихся фононов (ω' или ω'') должна быть порядка ω. А вторая — либо тоже $\sim \omega$, либо $\ll \omega$. Но если она много меньше, то мы сильно уменьшаем значение произведения под интегралом, поэтому этой случай даст малый вклад.

3. Слияние для холодного фонона.

В этом случае $\hbar\omega \ll T$, при этом фонон, с которым сливаемся, может быть тепловым с $\hbar\omega' \sim T$, тогда и получающийся фонон будет тепловым. Именно этот случай даёт основной вклад: $\hbar\omega' \sim \hbar\omega'' \sim T$. При этом в разности $(f_{\omega'} - f_{\omega''})$, входящей в формулу (9.35), каждое слагаемое порядка единицы, а разность — порядка малого параметра $\hbar\omega/T$. Но это ещё не всё. В этом случае есть хитрость, связанная с дельта-функцией $\delta(\omega + \omega' - \omega'')$, обеспечивающей закон сохранения энергии. Дело в том, что если все три фонона принадлежат одной акустической ветви с одинаковой скоростью звука, то законы сохранения энергии и импульса дают соотношения

$$\mathbf{k} + \mathbf{k}' + \mathbf{k}'' = 0, \tag{9.41}$$

$$k + k' - k'' = 0, \tag{9.42}$$

и единственный вариант (при заданном $\mathbf{k}$ исходного фонона) этим соотношениям удовлетворить — это направить $\mathbf{k}'$ и $\mathbf{k}''$ вдоль той же прямой (иначе по неравенству треугольника $k + k' > k''$). Тогда угловое интегрирование по d^3k' вырождается (даёт одну точку вместо интегрирования по поверхности, как могло бы быть). Значит, необходимо участие фононов двух разных ветвей (при этом тепловые фононы $\mathbf{k}'$ и $\mathbf{k}''$ должны относиться к одной ветви — переключить ветвь при столь малой разнице и между импульсами, и между энергиями, не получится; а вот исходный холодный фонон должен быть с другой ветви). Тогда

$$\omega'' - \omega' \equiv \omega_{-\mathbf{k}''} - \omega_{\mathbf{k}'} = \frac{\partial \omega_{\mathbf{k}'}}{\partial \mathbf{k}'}\mathbf{k} = c'k\cos\theta = \omega\frac{c'}{c}\cos\theta, \tag{9.43}$$

где θ — угол между $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}' \approx -\mathbf{k}''$. Подставляя это в дельта-функцию, получаем

$$\delta(\omega + \omega' - \omega'') = \delta\left(\omega - \omega\frac{c'}{c}\cos\theta\right) = \frac{1}{\omega}\delta\left(1 - \frac{c'}{c}\cos\theta\right). \tag{9.44}$$

Таким образом, получилась дополнительная степень ω в знаменателе, а дельта-функция снимется угловым интегрированием в d^3k', поэтому в целом из комбинации $d\omega'\,\delta(\omega + \omega' - \omega'')$ мы зарабатываем безразмерный параметр ω'/ω (а раньше получали единицу, т.к. говорили, что дельта-функция снимается интегрированием по частоте). Необходимо уточнить, что такое возможно только если $c'/c > 1$,

т.е. исходный фонон должен быть с ветви с не самой большой скоростью, т.е. он является поперечным.

[Надо ли с точки зрения этого рассуждения пересмотреть предыдущие случаи? На самом деле, достаточно уточнить, что в рассмотренных выше случаях распада исходный фонон из-за неравенства треугольника $k < k' + k''$ не может быть с ветви с наименьшей скоростью звука. А при интегрировании больших или малых параметров в этом случае не возникает, т.к. нет разделения масштабов частот.]

В результате получается комбинация вида

$$\omega\omega'^3\omega''(f_{\omega'} - f_{\omega''})\frac{\omega'}{\omega} \sim \omega T^4. \tag{9.45}$$

В итоге

$$\left(\frac{1}{\tau_N}\right)_{\text{сл.}} \sim \omega_D \left(\frac{\hbar\omega_D}{mc^2}\right) \frac{\hbar\omega T^4}{(\hbar\omega_D)^5}. \tag{9.46}$$

4. Распад (спонтанный и индуцированный) и слияние тепловых фононов.

   Оценку для случая $\hbar\omega \sim T$ можно получить из вышеприведённых формул (они все стыкуются в этом случае):

$$\frac{1}{\tau_N} \sim \omega_D \left(\frac{\hbar\omega_D}{mc^2}\right) \left(\frac{T}{T_D}\right)^5. \tag{9.47}$$

5. Процессы переброса для тепловых фононов (при $T \ll T_D$).

   При $T \ll T_D$ исходный импульс теплового фонона мал по сравнению с дебаевским:

$$k = \frac{\omega}{c} \sim \frac{T/\hbar}{c} \ll \frac{T_D}{\hbar c} \sim k_D. \tag{9.48}$$

   Распады с перебросом (как спонтанные, так и индуцированные) оказываются невозможны по следующей причине. В силу закона сохранения энергии при распаде имеем $k = k' + k''$, поэтому раз $k \ll k_D$, то и $k', k'' \ll k_D$. Закон сохранения импульса, который для процесса переброса имеет вид $\mathbf{k} + \mathbf{k}' + \mathbf{k}'' = \mathbf{b}$ с ненулевой правой частью, не может быть выполнен. Иными словами, исходный импульс недостаточен для процесса переброса.

   Слияния при $T \ll T_D$ возможны, мы можем рассмотреть слияние с любым фононом, не обязательно тепловым — этот процесс может содержать малость из-за функции распределения, но он возможен. Основной вклад будет от $\omega' \sim \omega'' \sim \omega_D$

(нам нужны большие частоты, чтобы был переброс). Получается комбинация вида

$$\omega\omega'^3\omega''(f_{\omega'} - f_{\omega''}) \sim T\omega_D^4 e^{-T_D/T}. \tag{9.49}$$

[Проблем с неравенством треугольника здесь нет, т.к. это процесс переброса. А разность $\omega'' - \omega' = \omega$ имеет порядок $T/\hbar$, в результате чего разность функций распределения оказывается порядка каждой из этих функций распределения.] В результате

$$\frac{1}{\tau_U} \sim \omega_D \left(\frac{\hbar\omega_D}{mc^2}\right) \frac{T}{T_D} e^{-T_D/T}. \tag{9.50}$$

X. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ РЕШЁТКИ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ ($T < T_D$)

Отталкиваясь от формулы (8.14) и используя понятие удельной теплоёмкости фононов с импульсом k, $c_{\text{ph}}(k) = \partial(\hbar\omega(k)f_0)/\partial T$, мы можем вместо (8.15) записать ту же самую оценку в немного другом виде:

$$\varkappa \sim \int d^3k \cdot c_{\text{ph}}(k) lc, \qquad l = c\tau. \tag{10.1}$$

Если же τ не зависит от k (а мы ниже будем рассматривать тепловые фононы, для которых это можно считать справедливым, т.к. их частота задана температурой), то интегрирование относится только к теплоёмкости на импульсе и даёт в результате удельную теплоёмкость с учётом всего спектра (полную в этом смысле):

$$\varkappa \sim c_{\text{ph}} lc. \tag{10.2}$$

Мы считаем, что есть образец с некоторым поперечным размером d, а теплопроводность мы измеряем вдоль образца. При самых низких температурах длина свободного пробега определяется рассеянием на стенках, поэтому $l \sim d$, что с учётом

$$c_{\text{ph}} \sim \left(\frac{T}{\hbar c}\right)^3 \sim k_D^3 \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \tag{10.3}$$

даёт

$$\varkappa \sim \frac{\omega_D^3}{c^2} \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 d. \tag{10.4}$$

Это — закон Казимира T^3, который мы уже получали [см. (8.15) — теперь мы уточнили, что за τ там возникает]. Соответствует баллистическому (кнудсеновскому на гидродинамическом языке) режиму — фононы рассеиваются на стенках, между рассеяниями летят по прямой.

При самых низких T

$$d \ll l_N \ll l_U, \tag{10.5}$$

где $l_N = c\tau_N$, $l_U = c\tau_U$.

Закон T^3 работает, пока $d < l_N$, где l_N обусловлена нормальными процессами. Граница этого режима — некоторая температура T_1, определяемая условием

$$\frac{1}{d} = \frac{1}{\tau_N c} = \frac{\omega_D}{c}\gamma\left(\frac{T_1}{T_D}\right)^5, \tag{10.6}$$

откуда

$$T_1 = T_D\left(\frac{1}{dk_D\gamma}\right)^{1/5}. \tag{10.7}$$

Если взять $d \sim 1\,\text{см}$ и считать $k_D \sim 4/a_0$, $\gamma \sim 4\cdot 10^{-3}$ то получаем оценку

$$T_1 = T_D\left(\frac{5\cdot 10^{-8}}{1\cdot 4\cdot 4\cdot 10^{-3}}\right)^{1/5} \approx \frac{T_D}{10}. \tag{10.8}$$

С повышением T дли́ны свободного пробега l_N и l_U убывают, поэтому мы можем попасть в режим

$$l_N \ll d \ll l_U. \tag{10.9}$$

В этом режиме мы оказываемся при $T > T_1$ (что означает $l_N < d$). Казалось бы, тогда в формуле (10.2) просто нужно в качестве l взять l_N. Однако, всё несколько хитрее. Дело в том, что при вычислении теплопроводности важны процессы рассеяния, меняющие импульс фононной системы в целом. Рассеяние на стенках относилось именно к таким процессам. А вот N-процессы полный импульс фононной системы не меняют:

$$\frac{d\mathbf{P}}{dt} = \sum_{\mathbf{k}} \hbar\mathbf{k}\frac{df_k}{dt} = \sum_{\mathbf{k}} \hbar\mathbf{k} I_{\text{ст/N}} = 0. \tag{10.10}$$

Поэтому режим движения фононов изменился, но изменение полного импульса попрежнему будет определяться рассеянием на стенках.

Движение между стенками раньше было баллистическим, а теперь стало диффузным с шагом l_N. Чтобы сместиться на расстояние d, нужно сделать $(d/l_N)^2$ шагов,

поэтому полный путь, который надо пролететь до столкновения со стенкой, есть

$$l_{\text{eff}} \sim l_N \left(\frac{d}{l_N}\right)^2. \tag{10.11}$$

В результате

$$\varkappa \sim c_{\text{ph}} \frac{d^2}{\tau_N c} c \sim \frac{\omega_D^4}{c^3} \gamma \left(\frac{T}{T_D}\right)^8 d^2. \tag{10.12}$$

Это называется область Гуржи: пуазейлево течение фононов (как при ламинарном течении вязкой жидкости по трубе), фононы рассеиваются на стенках, но до них летят не по прямой.

При дальнейшем росте T включатся U-процессы, и мы можем попасть в режим

$$l_U \ll \frac{d^2}{l_N}. \tag{10.13}$$

Это происходит при T_2, таком что

$$l_{\text{eff}} = l_U, \qquad d^2 = l_N l_U = c^2 \tau_N \tau_U. \tag{10.14}$$

U-процессы приводят к уходу импульса из фононной системы, поэтому они вполне эффективны для установления конечного значения теплопроводности (так же, как и рассеяния на стенках). Поэтому в этом режиме в качестве длины свободного пробега в формулу (10.2) войдёт просто l_U, и мы получим [25]

$$\varkappa \sim c_{\text{ph}} l_U c \sim \frac{\omega_D^2}{\gamma c} \left(\frac{T}{T_D}\right)^2 e^{T_D/T}. \tag{10.15}$$

Такой закон был получен Пайерлсом. Эта функция убывает с ростом температуры при $T < T_D/2$ [мы сейчас и не выходим за границы этого диапазона, т.к. и теплоёмкость (10.3), и время свободного пробега (9.50) были получены при температурах, малых по сравнению с дебаевской].

В образцах достаточно малых размеров d может оказаться, что с ростом температуры $l_U \sim l_N$ [из наших результатов для τ следует, что это происходит при $T/T_D \sim 0.1$] стало раньше, чем l_N стало меньше d, т.е. имеет место ситуация

$$d \ll l_N \sim l_U. \tag{10.16}$$

Тогда области Гуржи не будет, а закон Казимира сменится законом Пайерлса при $d \sim l_U$.

[25] Может возникнуть вопрос: если при этом $l_N \ll l_U$, то почему не нужно вместо l_U брать l_U^2/l_N? Ответ: Буквы l возникли из букв τ, поэтому l — это не перемещение, а полный путь, пройденный за время τ. И буква l_U возникает независимо от того, является ли движение между U-рассеяниями баллистическим или диффузным.

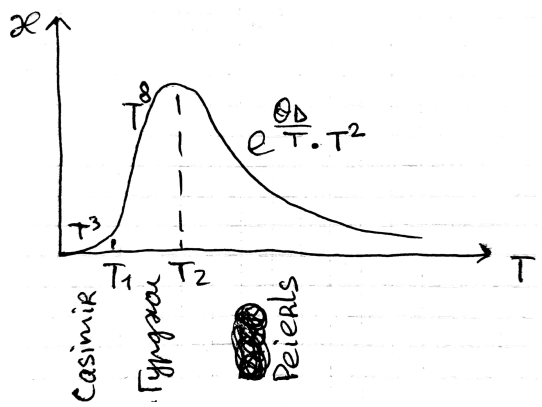

Рис. 8. Три режима $\varkappa(T)$. Это один из возможных сценариев для температурной зависимости теплопроводности в трубке диаметра d (при не слишком малых d).

XI. РАССЕЯНИЕ ФОНОНОВ НА ПРИМЕСЯХ

A. Время свободного пробега и теплопроводность.

Время свободного пробега при рассеянии на примесях можно записать через сечение рассеяния:[26]

$$\frac{1}{\tau_i} = N_i c\sigma. \tag{11.1}$$

Ранее [см. (7.7)] мы уже получали закон Рэлея для частотной зависимости сечения рассеяния при рассеянии на примесях: $\sigma \propto \omega^4$. Префактор можно восстановить по размерности: $\sigma \propto (R^6/c^4)\omega^4$, где R — размер примеси. Учтём, что $R \sim a$ и выразим скорость звука через дебаевскую частоту: $c \sim \omega_D a$. Ещё должен быть безразмерный множитель, описывающий силу примеси. Например, для изотопических примесей получается малость $(\delta m/m)^2$. В результате

$$\frac{1}{\tau_i} \sim \left(\frac{\delta m}{m}\right)^2 N_i a^3 \omega_D \left(\frac{\omega}{\omega_D}\right)^4. \tag{11.2}$$

Вспоминая вывод коэффициента теплопроводности (8.15) при низких температурах ($T \ll T_D$), мы можем приспособить его к случаю, когда рассеяние определяется примесями. При выводе закона Казимира (8.15) из формулы (8.14) предполагалось, что τ не зависит от частоты, что в жизни может быть обусловлено рассеянием на стенках. Если же речь идёт о примесях, то зависимость от частоты есть, поэтому подставим (11.2) в

[26] В цилиндр длины l_i и сечения σ попадает ровно одна примесь, т.е. $l_i \sigma N_i = 1$.

(8.15):

$$\varkappa \sim \int dk \cdot k^2 \tau_i \hbar\omega c^2 \cdot \frac{\hbar\omega}{T^2} \frac{1}{\mathrm{sh}^2 \frac{\hbar\omega}{2T}}. \tag{11.3}$$

Переходя к интегрированию по ω и анализируя поведение подынтегрального выражения на малых ω, находим поведение интеграла вблизи нижней границы:

$$\varkappa \propto \int_0 d\omega \cdot \omega^2 \frac{1}{\omega^4} \omega \cdot \frac{\omega}{\omega^2} \propto \int_0 \frac{d\omega}{\omega^2}, \tag{11.4}$$

т.е интеграл расходится. Но это просто означает, что рассеяния на примесях сами по себе не могут дать конечного теплового сопротивления, для этого необходимо вспомнить об остальных механизмах рассеяния. В то же время, рассеяние на примесях похоже на процессы переброса в том смысле, что в этих процессах не сохраняется импульс. Поэтому при $\tau_i < \tau_U$ роль процессов переброса переходит к примесному рассеянию.

B. Двухступенчатая релаксация.

Полезно ещё иметь в виду следующую картину релаксации функции распределения за счёт различных процессов. Вот есть $\tau_i \propto 1/\omega^4$, а есть на малых частотах рассеяние холодных фононов $\tau_N \propto 1/\omega$.[27] Поэтому при малых ω имеем $\tau_N < \tau_i$ и рассеяние определяется τ_N. Но N-процессы не приводят к релаксации импульса всей фононной системы в целом. Поэтому будет происходить следующая двухступенчатая релаксация. Сначала неравновесная функция распределения $f_{\mathbf{k}}$ за времена порядка τ_N будет релаксировать к равновесной (релаксация по числу частиц), но с ненулевой средней скоростью (определяемой исходным распределением):

$$f_{\mathbf{k}} \mapsto f_0\left(\frac{\hbar\omega - \hbar\mathbf{k}\mathbf{u}}{T}\right), \qquad \mathbf{u} = \frac{\sum_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}}{\sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}}. \tag{11.5}$$

А уже затем за время τ_i отрелаксирует импульс:

$$f_0\left(\frac{\hbar\omega - \mathbf{k}\mathbf{u}}{T}\right) \mapsto f_0\left(\frac{\hbar\omega}{T}\right). \tag{11.6}$$

Если же, наоборот, $\tau_i < \tau_N$, то сначала произойдёт изотропизация, т.е. распределение за время τ_i отрелаксирует по импульсу к некоторому изотропному, но нетепловому

[27] Вспоминаем, что для спонтанного распада $\tau_N^{-1} \propto \omega^5$, для индуцированного распада холодного фонона $\tau_N^{-1} \propto \omega^4$, для слияния холодного фонона $\tau_N^{-1} \propto \omega$.

(примеси упругие, поэтому направления импульсов они перемешивают, но модули импульсов не меняют):

$$f_{\mathbf{k}} \mapsto \overline{f_{\mathbf{k}}} = f_k, \tag{11.7}$$

а затем за время τ_N произойдёт релаксация к равновесной функции распределения:

$$f_k \mapsto f_0\left(\frac{\hbar\omega}{T}\right). \tag{11.8}$$

XII. ВТОРОЙ ЗВУК

A. Гидродинамические уравнения.

Фононный газ похож на газ обычных частиц, особенно при низких температурах, когда рассеяния обусловлены N-процессами (а процессами переброса можно пренебречь), т.е. при $\tau_N \ll \tau_U$. В этом случае законы сохранения энергии и импульса — обычные. В обычном газе может распространяться звук (колебания плотности). Оказывается, что в газе фононов тоже могут распространяться колебания плотности. Колебания плотности фононного газа (т.е. колебания температуры) называются вторым звуком (первый звук — это сами фононы).

Мы будем предполагать, что при рассматриваемых нами процессах температура успевает установиться локально. Если ω и λ — частота и длина волны второго звука, то для этого требуется выполнение условий

$$\omega\tau_N \ll 1, \qquad l_N \ll \lambda. \tag{12.1}$$

Кин.уравнение:

$$\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} + \mathbf{v}_{\mathbf{k}}\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{r}} = I_{\text{ст/N}}. \tag{12.2}$$

Плотность энергии и импульса фононного газа:

$$E(\mathbf{r},t) = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3}\hbar\omega_k f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r},t), \tag{12.3}$$

$$\mathbf{P}(\mathbf{r},t) = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3}\hbar\mathbf{k} f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r},t). \tag{12.4}$$

Домножим (12.2) либо на $\hbar\omega_k$, либо на $\hbar\mathbf{k}$ и проинтегрируем по импульсам (индекс k

опускаем, чтобы не было путаницы с пространственными индексами):

$$\frac{\partial E}{\partial t} + \sum_j \frac{\partial}{\partial r_j} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \hbar\omega v_j f = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \hbar\omega I_{\text{ст/N}}, \tag{12.5}$$

$$\frac{\partial P_i}{\partial t} + \sum_j \frac{\partial}{\partial r_j} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \hbar k_i v_j f = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \hbar k_i I_{\text{ст/N}}. \tag{12.6}$$

В правых частях получаются нули в силу закона сохранения энергии и импульса при нормальных столкновениях:

$$\frac{dE}{dt} = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \hbar\omega I_{\text{ст/N}} = 0, \tag{12.7}$$

$$\frac{d\mathbf{P}}{dt} = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \hbar\mathbf{k} I_{\text{ст/N}} = 0. \tag{12.8}$$

Определяя

$$\mathbf{Q} = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \hbar\omega \mathbf{v} f, \tag{12.9}$$

$$\Pi_{ij} = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \hbar k_i v_j f, \tag{12.10}$$

получаем из кин.уравнения общий вид так называемых гидродинамических уравнений (как и в гидродинамике, они написаны на макроскопические плотности и потоки):

$$\frac{\partial E}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{Q} = 0, \tag{12.11}$$

$$\frac{\partial P_i}{\partial t} + \sum_j \nabla_j \Pi_{ij} = 0. \tag{12.12}$$

Наглядный смысл $\mathbf{Q}$ — поток тепла, Π_{ij} — поток i-той компоненты импульса в направлении j.

Если есть только одна ветвь спектра,[28] в изотропном случае пишем $\omega = ck$, $\mathbf{v} = c\mathbf{k}/k$, и получаем

$$\mathbf{Q} = c^2\mathbf{P}, \qquad \Pi_{ij} = c \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{\hbar k_i k_j}{k} f. \tag{12.13}$$

B. Второй звук и его скорость.

Переходя теперь непосредственно к задаче о втором звуке, учтём, что второй звук является слабым возмущением и в главном порядке не нарушает изотропию функции

[28] Наличие только одной ветви спектра, на самом деле, было заложено в наших формулах сразу, т.к. законы сохранения энергии и импульса были написаны для *одной* ветви. А при наличии нескольких ветвей энергия и импульс могли бы передаваться между ними.

распределения по $\mathbf{k}$ (анизотропию можно учесть, но это будут малые поправки). Тогда (при наличии только одной ветви спектра) мы можем преобразовать тензор потока импульса Π_{ij} следующим образом:

$$\Pi_{ij} = c \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{\hbar\delta_{ij}}{3} \frac{k^2}{k} f = \frac{\delta_{ij}}{3} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \hbar\omega f = \frac{\delta_{ij}}{3} E. \tag{12.14}$$

В результате уравнения (12.11)–(12.12) принимают вид

$$\frac{\partial E}{\partial t} + c^2 \operatorname{div} \mathbf{P} = 0, \tag{12.15}$$

$$\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} + \frac{1}{3} \operatorname{grad} E = 0, \tag{12.16}$$

откуда следует

$$\frac{\partial^2 E}{\partial t^2} - \frac{c^2}{3} \Delta E = 0. \tag{12.17}$$

Это волновое уравнение для второго звука (т.е. для колебаний температуры), его скорость есть $c_2 = c/\sqrt{3}$.

Про распространение температуры мы обычно думаем как про диссипативный процесс. Почему же здесь незатухающие волны? Иными словами, если локально вкачать энергию, почему будет не диффузия (уравнение теплопроводности), а распространение волн (волновое уравнение)? Дело в том, что мы учли только N-процессы, при которых полный импульс фононной системы сохраняется. Если же учесть U-процессы или рассеяние на примесях, то возникает возможность сбросить импульс (решётке или примесям соответственно), и это приведёт к диффузии.

Экспериментально наблюдать второй звук можно, например, запуская импульс тепла с одной стороны и детектируя его при помощи сверхпроводящего болометра с другой стороны (например, см. V. Narayanamurti, R. Dynes, “Observation of Second Sound in Bismuth”, Phys. Rev. Lett. **28**, 1461 (1972)).

XIII. МЕТОДЫ РАССЕЯНИЯ

A. Изучение структурных свойств твёрдых тел методами упругого рассеяния.

Запускаем в кристаллический образец волну, слабо взаимодействующую с кристаллом (например, медленные нейтроны, рентген). На входе — волна с волновым вектором

$\mathbf{k}$, на выходе — с волновым вектором $\mathbf{k}'$. Вероятность рассеяния $w_{fi} \propto |M|^2$ (она же пропорциональна сечению рассеяния). При этом

$$M = \langle f| \int e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}} V(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \, |i\rangle \,, \tag{13.1}$$

где $|i\rangle$ и $|f\rangle$ — начальное и конечное состояние образца, а потенциал взаимодействия волны и образца можно записать в виде суммы по атомам:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_l V_l(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l). \tag{13.2}$$

Определив вектор рассеяния $\mathbf{K} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$, можем записать интеграл в формуле (13.1) в виде

$$\sum_l \int e^{-i\mathbf{K}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_l)} e^{-i\mathbf{K}\mathbf{r}_l} V_l(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l) d^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l) = \sum_l V_l(\mathbf{K}) e^{-i\mathbf{K}\mathbf{r}_l}. \tag{13.3}$$

Таким образом,

$$|M|^2 \propto \left| \sum_l V_l(\mathbf{K}) e^{-i\mathbf{K}\mathbf{r}_l} \right|^2 = \sum_{l,m} V_l(\mathbf{K}) V_m^*(\mathbf{K}) e^{-i\mathbf{K}(\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_m)}. \tag{13.4}$$

В потенциале (13.2) есть когерентная часть (одинаковая для всех атомов) и добавка, разная для разных атомов (обусловлена локальными дефектами кристаллической решётки, например, изотопическими примесями, либо различными ориентациями спинов ядер относительно спинов падающих частиц):

$$V_l = V + \delta V_l, \tag{13.5}$$

Если между величинами δV_l и δV_m нет корреляции, то статистическое среднее (по ансамблю) имеет вид

$$\overline{V_l V_m^*} = |V|^2 + \delta_{lm} \overline{|\delta V|^2}, \tag{13.6}$$

поэтому

$$\overline{|M|^2} \propto \left| V(\mathbf{K}) \sum_l e^{-i\mathbf{K}\mathbf{r}_l} \right|^2 + N \overline{|\delta V|^2}. \tag{13.7}$$

Первое слагаемое — когерентное брэгговское рассеяние (результат интерференции волн, рассеявшихся на разных атомах), второе — диффузное рассеяние (знает про один атом, не знает про интерференцию).

Рассмотрим когерентное рассеяние, учтя, что есть равновесные положения атомов и малые смещения относительно них, $\mathbf{r}_l = \mathbf{R}_l + \mathbf{u}_l$. Тогда от равновесных положений получится:

$$M \propto V(\mathbf{K}) \sum_l e^{-i\mathbf{K}\mathbf{R}_l} = V(\mathbf{K}) N \sum_{\mathbf{b}} \delta_{\mathbf{K},\mathbf{b}}, \tag{13.8}$$

где $\mathbf{b}$ — векторы обратной решётки. Таким образом, получаются *брэгговские пики* рассеяния: амплитуда и интенсивность рассеянных волн максимальна в таких направлениях, для которых волновой вектор рассеяния совпадает с одним из векторов обратной решётки.

Векторы смещения можно разложить на фурье-гармоники. Рассмотрим одну из них:

$$\mathbf{r}_l = \mathbf{R}_l + \mathbf{a} \sin \mathbf{Q}\mathbf{R}_l. \tag{13.9}$$

Тогда

$$M \propto V(\mathbf{K}) \sum_l e^{-i\mathbf{K}(\mathbf{R}_l + \mathbf{a}\sin \mathbf{Q}\mathbf{R}_l)} = V(\mathbf{K}) \sum_l e^{-i\mathbf{K}\mathbf{R}_l} \left(1 - i\mathbf{K}\mathbf{a} \frac{e^{i\mathbf{Q}\mathbf{R}_l} - e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{R}_l}}{2i}\right) =$$
$$= V(\mathbf{K}) \sum_l \left[e^{-i\mathbf{K}\mathbf{R}_l} - \frac{\mathbf{K}\mathbf{a}}{2} \left(e^{-i(\mathbf{K}-\mathbf{Q})\mathbf{R}_l} - e^{-i(\mathbf{K}+\mathbf{Q})\mathbf{R}_l}\right)\right]. \tag{13.10}$$

Поэтому в дополнение к основным брэгговским пикам ($\delta_{\mathbf{K},\mathbf{b}}$) появляются ещё и сателлиты ($\delta_{\mathbf{K},\mathbf{b}+\mathbf{Q}}$ и $\delta_{\mathbf{K},\mathbf{b}-\mathbf{Q}}$). Так в эксперименте через дифракцию волн на кристалле можно «увидеть» смещения атомов относительно положений равновесия.

Таким образом, с помощью упругого рассеяния можно исследовать структуру кристалла (положения атомов решётки).

B. Неупругое рассеяние нейтронов.

Идея метода неупругого рассеяния состоит в том, что рассеивая на кристалле нейтроны неупругим образом, с возбуждением фононов, мы можем, детектируя вылетающие нейтроны, получить информацию о фононах в кристалле.

Рассмотрим вероятность рассеяния (пропорциональную сечению рассеяния):

$$w_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |M|^2 \delta(\varepsilon_f - \hbar\omega - \varepsilon_i), \tag{13.11}$$

$$M = \langle f | \sum_l e^{-i\mathbf{K}\mathbf{r}_l} | i \rangle V(\mathbf{K}), \qquad \mathbf{K} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}. \tag{13.12}$$

Здесь $|i\rangle$ и $|f\rangle$ — начальное и конечное состояние кристалла, $\hbar\omega$ — переданная кристаллу энергия, и мы рассматриваем только когерентную часть рассеяния.

Если нас интересует полная вероятность перехода, то надо просуммировать по конечным состояниям. Тогда вместо $|M|^2$ получается выражение, которое можно записать как произведение двух матриц: $\sum_f |M_{fi}|^2 = \sum_f M^\dagger_{if} M_{fi}$. Кроме того, нужно учесть, что образец находится в исходном состоянии $|i\rangle$ с некоторой вероятностью p_i (в тепловом равновесии это гиббсовское распределение). В результате получаем

$$w = \frac{2\pi}{\hbar}|V(\mathbf{K})|^2 \sum_{l,m;i,f} p_i \langle i| e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}_l} |f\rangle \langle f| e^{-i\mathbf{K}\mathbf{r}_m} |i\rangle \, \delta(\varepsilon_f - \hbar\omega - \varepsilon_i). \tag{13.13}$$

Используя интегральное представление дельта-функции и гейзенберговское представление операторов,

$$2\pi\delta(\varepsilon_f - \hbar\omega - \varepsilon_i) = \frac{1}{\hbar}\int dt\; e^{i(\varepsilon_f/\hbar - \omega - \varepsilon_i/\hbar)t}, \tag{13.14}$$

$$e^{iH_0 t/\hbar}\mathbf{r}_m e^{-iH_0 t/\hbar} = \mathbf{r}_m(t), \tag{13.15}$$

можем написать

$$\begin{aligned} w &= \frac{1}{\hbar^2}|V(\mathbf{K})|^2 \int dt\; e^{-i\omega t} \sum_{l,m;i,f} p_i \langle i| e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}_l(0)} |f\rangle \langle f| e^{-i\mathbf{K}\mathbf{r}_m(t)} |i\rangle = \\ &= \frac{1}{\hbar^2}|V(\mathbf{K})|^2 \int dt\; e^{-i\omega t} \sum_{l,m} \left\langle e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}_l(0)} e^{-i\mathbf{K}\mathbf{r}_m(t)} \right\rangle_T , \end{aligned} \tag{13.16}$$

где $\langle \ldots \rangle_T$ означает квантово-механическое среднее и статистическое среднее (гиббсовское) при температуре T.

Этот результат полезно связать с величиной, называемой динамическим структурным фактором (и являющейся фурье-образом корреляционной функции плотностей):

$$\begin{aligned} S(\mathbf{K},\omega) &= \int dt\; e^{-i\omega t} \sum_{l,m} \left\langle e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}_l(0)} e^{-i\mathbf{K}\mathbf{r}_m(t)} \right\rangle_T = \\ &= \int dt\; d^3\mathbf{r}\; d^3\mathbf{r}'\; e^{-i\omega t + i\mathbf{K}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \left\langle \rho(\mathbf{r},0)\rho(\mathbf{r}',t) \right\rangle_T , \end{aligned} \tag{13.17}$$

где оператор плотности (точнее, концентрации) есть

$$\rho(\mathbf{r},t) = \sum_l \delta\left(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l(t)\right). \tag{13.18}$$

Таким образом,

$$w = \frac{1}{\hbar^2}|V(\mathbf{K})|^2 S(\mathbf{K},\omega). \tag{13.19}$$

Нам нужно разобраться с выражением

$$S(\mathbf{K},t)=\sum_{l,m}\left\langle e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}_l(0)}e^{-i\mathbf{K}\mathbf{r}_m(t)}\right\rangle_T. \tag{13.20}$$

Запишем операторы координаты через равновесные положения атомов и операторы смещения:

$$\mathbf{r}_l(0)=\mathbf{R}_l+\mathbf{u}_l(0), \tag{13.21}$$

$$\mathbf{r}_m(t)=\mathbf{R}_m+\mathbf{u}_m(t), \tag{13.22}$$

тогда

$$S(\mathbf{K},t)=\sum_{l,m}e^{i\mathbf{K}(\mathbf{R}_l-\mathbf{R}_m)}\left\langle e^{i\mathbf{K}\mathbf{u}_l(0)}e^{-i\mathbf{K}\mathbf{u}_m(t)}\right\rangle_T. \tag{13.23}$$

Проблема с экспонентами, содержащими операторы смещения, состоит в том, что операторы $\mathbf{u}(t)$ в разные моменты времени, вообще говоря, не коммутируют. Чтобы в этом убедиться, запишем их во вторично квантованном виде:

$$\mathbf{u}_m(t)=\sqrt{\frac{\hbar}{2MN}}\sum_{\mathbf{q},s}\frac{\mathbf{e}_{\mathbf{q}s}}{\sqrt{\omega_{\mathbf{q}s}}}\left(a_{\mathbf{q}s}e^{i\varphi_m(t)}+a^\dagger_{\mathbf{q}s}e^{-i\varphi_m(t)}\right),\qquad \varphi_m(t)=\mathbf{q}\mathbf{R}_m-\omega_{\mathbf{q},s}t. \tag{13.24}$$

Тогда

$$\begin{aligned}[\mathbf{u}_l(0),\mathbf{u}_m(t)]&=\frac{\hbar}{2MN}\sum_{\mathbf{q},\mathbf{q}',s,s'}\frac{\mathbf{e}_{\mathbf{q}s}\mathbf{e}_{\mathbf{q}'s'}}{\sqrt{\omega_{\mathbf{q}s}\omega_{\mathbf{q}'s'}}}\left(\delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'}\delta_{ss'}e^{i\varphi_l(0)-i\varphi_m(t)}-\delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'}\delta_{ss'}e^{-i\varphi_l(0)+i\varphi_m(t)}\right)=\\&=\frac{i\hbar}{MN}\sum_{\mathbf{q},s}\frac{\sin\varphi_{lm}}{\omega_{\mathbf{q}s}},\qquad \varphi_{lm}\equiv\varphi_l(0)-\varphi_m(t).\end{aligned} \tag{13.25}$$

Таким образом, коммутатор действительно не ноль, однако является числом.

Вспомним полезный факт из жизни операторов. Если есть операторы A и B такие, что

$$[A,[A,B]]=[B,[A,B]]=0 \tag{13.26}$$

(у нас это так, поскольку коммутатор — число), то из общей формулы Бейкера–Кэмпбелла–Хаусдорфа получается

$$e^Ae^B=e^{A+B}e^{\frac{1}{2}[A,B]}. \tag{13.27}$$

Таким образом,

$$S(\mathbf{K},t)=\sum_{l,m}e^{i\mathbf{K}(\mathbf{R}_l-\mathbf{R}_m)}\left\langle e^{i\mathbf{K}(\mathbf{u}_l(0)-\mathbf{u}_m(t))}\right\rangle_T e^{\frac{1}{2}[\mathbf{K}\mathbf{u}_l(0),\mathbf{K}\mathbf{u}_m(t)]}. \tag{13.28}$$

Для упрощения будем рассматривать изотропную среду, предполагая, что все фононные колебания с заданным волновым вектором $\mathbf{q}$ вырождены. Тогда мы можем выбрать одно из трёх направлений поляризации параллельным $\mathbf{K}$. В этом случае получаем

$$S(\mathbf{K},t) = \sum_{l,m} e^{i\mathbf{K}(\mathbf{R}_l-\mathbf{R}_m)} \left\langle e^{iK(u_l(0)-u_m(t))}\right\rangle_T e^{\frac{K^2}{2}[u_l(0),u_m(t)]}, \tag{13.29}$$

где u — амплитуда колебания вдоль $\mathbf{K}$. Для гармонического осциллятора

$$\left\langle e^{iK(u_l(0)-u_m(t))}\right\rangle_T = e^{-\frac{K^2}{2}\left\langle (u_l(0)-u_m(t))^2\right\rangle_T}. \tag{13.30}$$

Расписывая среднее в экспоненте, получаем:

$$\begin{aligned}\left\langle (u_l(0)-u_m(t))^2\right\rangle_T &= \frac{\hbar}{2MN}\sum_{\mathbf{q}}\frac{1}{\omega_{\mathbf{q}}}\left\langle \left(a_{\mathbf{q}}\left(e^{i\varphi_l(0)}-e^{i\varphi_m(t)}\right)+a^\dagger_{\mathbf{q}}\left(e^{-i\varphi_l(0)}-e^{-i\varphi_m(t)}\right)\right)^2\right\rangle_T = \\ &= \frac{\hbar}{2MN}\sum_{\mathbf{q}}\frac{1}{\omega_{\mathbf{q}}}\left\langle a_{\mathbf{q}}a^\dagger_{\mathbf{q}}+a^\dagger_{\mathbf{q}}a_{\mathbf{q}}\right\rangle_T(2-2\cos\varphi_{lm}) = \\ &= \frac{\hbar}{MN}\sum_{\mathbf{q}}\frac{1}{\omega_{\mathbf{q}}}(2n_{\mathbf{q}}+1)\left(1-\cos\varphi_{lm}\right).\end{aligned} \tag{13.31}$$

Здесь суммирование по (трём) ветвям спектра пропало, т.к. для каждого $\mathbf{q}$ мы оставили одну ветвь, у которой поляризация параллельна $\mathbf{K}$.

C. Фактор Дебая–Уоллера.

Собирая всё вместе, получаем

$$\begin{aligned}S(\mathbf{K},t) &= \sum_{l,m} e^{i\mathbf{K}(\mathbf{R}_l-\mathbf{R}_m)}\exp\left[\frac{\hbar K^2}{2MN}\sum_{\mathbf{q}}\frac{i\sin\varphi_{lm}-(1-\cos\varphi_{lm})(2n_{\mathbf{q}}+1)}{\omega_{\mathbf{q}}}\right] = \\ &= e^{-2W}\sum_{l,m} e^{i\mathbf{K}(\mathbf{R}_l-\mathbf{R}_m)}\exp\left[\frac{\hbar K^2}{2MN}\sum_{\mathbf{q}}\frac{i\sin\varphi_{lm}+(2n_{\mathbf{q}}+1)\cos\varphi_{lm}}{\omega_{\mathbf{q}}}\right],\end{aligned} \tag{13.32}$$

где в последней записи мы отделили независящий от времени множитель

$$e^{-2W} = \exp\left[-\frac{\hbar K^2}{2MN}\sum_{\mathbf{q}}\frac{2n_{\mathbf{q}}+1}{\omega_{\mathbf{q}}}\right], \tag{13.33}$$

называемый фактором Дебая-Уоллера.

В общем случае, не выбирая направления поляризации специальным образом, можно записать фактор Дебая-Уоллера в виде

$$e^{-2W} = \exp\left(-\left\langle(\mathbf{K}\mathbf{u})^2\right\rangle_T\right).$$

Преобразуем зависящий от времени множитель в (13.32), учитывая, что аргумент экспоненты мал в силу большого N (оставляем первый порядок, т.е. пренебрегаем многофононными процессами):

$$S(\mathbf{K},t) = e^{-2W}\sum_{l,m} e^{i\mathbf{K}(\mathbf{R}_l-\mathbf{R}_m)}\left\{1+\frac{\hbar K^2}{2MN}\sum_{\mathbf{q}}\frac{1}{\omega_{\mathbf{q}}}\left[(n_{\mathbf{q}}+1)e^{i\varphi_{lm}}+n_{\mathbf{q}}e^{-i\varphi_{lm}}\right]\right\} =$$
$$= e^{-2W}\sum_{l,m}\Big\{e^{i\mathbf{K}(\mathbf{R}_l-\mathbf{R}_m)}+\frac{\hbar K^2}{2MN}\sum_{\mathbf{q}}\frac{1}{\omega_{\mathbf{q}}}\Big[(n_{\mathbf{q}}+1)e^{i(\mathbf{R}_l-\mathbf{R}_m)(\mathbf{K}+\mathbf{q})}e^{i\omega_{\mathbf{q}}t}+$$
$$+\,n_{\mathbf{q}}e^{i(\mathbf{R}_l-\mathbf{R}_m)(\mathbf{K}-\mathbf{q})}e^{-i\omega_{\mathbf{q}}t}\Big]\Big\}. \tag{13.34}$$

Здесь три слагаемых — это (i) упругое рассеяние, (ii) неупругое рассеяние, при котором нейтрон испускает фонон и (iii) неупругое рассеяние, при котором нейтрон поглощает фонон. Фактор Дебая-Уоллера описывает уменьшение пиков рассеяния из-за теплового движения атомов.

Приложение А: Теория Дебая

Теория Дебая представляет твёрдое тело как изотропную среду и даёт интерполяционную формулу для теплоёмкости, которая в пределах низких и высоких температур воспроизводит результаты более общей теории.

Если в кристалле имеется N элементарных ячеек, а в каждой из них — p атомов, тогда полное число степеней свободы равно $3Np$. Из них три соответствуют поступательному и три вращательному движению тела как целого, поэтому число колебательных степеней свободны на 6 меньше полного числа, но т.к. полное число очень велико, этим отличием можно пренебречь. Итак, считаем, что имеется $3Np$ колебательных степеней свободы.

При низких температурах будут возбуждаться только колебания с низкими частотами — мягкие акустические моды: одна продольная со скоростью c_l и две поперечные со скоростью c_t. Число собственных колебаний в спектре звуковых волн с абсолютной величиной волнового вектора в интервале dk и с заданной поляризацией есть

$$V\frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi)^3}, \tag{A1}$$

где V — объём тела. Переписывая это через частоты акустических мод и суммируя по трём модам, получим полное число колебаний в интервале $d\omega$:

$$V\frac{\omega^2 d\omega}{2\pi^2}\left(\frac{1}{c_l^3}+\frac{2}{c_t^3}\right). \tag{A2}$$

Если определить некоторую среднюю скорость звука согласно формуле

$$\frac{3}{\bar{c}^3}=\frac{1}{c_l^3}+\frac{2}{c_t^3}, \tag{A3}$$

тогда предыдущее выражение перепишется как

$$V\frac{3\omega^2 d\omega}{2\pi^2\bar{c}^3}, \tag{A4}$$

что соответствует плотности состояний

$$\nu(\omega)=\frac{3\omega^2}{2\pi^2\bar{c}^3}. \tag{A5}$$

Такое распределение колебаний определяет термодинамические величины только при низких температурах (т.к. учтены только акустические моды). При высоких же температурах ясно, что будут возбуждены все $3Np$ колебаний.

Основное упрощение теории Дебая состоит в том, что справедливая лишь для малых частот плотность состояний (A5) предполагается применимой для всего спектра. Про спектр при этом предполагается, что он начинается от $\omega = 0$ и обрывается на некоторой дебаевской частоте ω_D. Для согласованности теории эта граничная частота должна определяться из условия равенства полного числа колебаний правильному значению $3Np$:

$$3Np = \int\limits_0^{\omega_D} V \frac{3\omega^2 d\omega}{2\pi^2 \bar{c}^3} = \frac{V\omega_D^3}{2\pi^2 \bar{c}^3}, \tag{A6}$$

откуда

$$\omega_D = \bar{c} \left(\frac{6\pi^2 Np}{V} \right)^{1/3}. \tag{A7}$$

Выражая $\bar{c}$ через ω_D в формуле (A5), можем окончательно записать плотность состояний в модели Дебая как

$$\nu_D(\omega) = \frac{9Np}{V} \frac{\omega^2}{\omega_D^3} \qquad (\omega \leqslant \omega_D). \tag{A8}$$

По общим термодинамическим формулам свободная энергия может быть записана как

$$F = F_0 + T \sum_{s=1}^{3p} \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\hbar\omega_s(\mathbf{k})}{T} \right) \right] \frac{V d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}, \tag{A9}$$

где F_0 — это энергия кристалла в отсутствие тепловых колебаний (т.е. энергия положения равновесия и нулевых колебаний). В рамках подсчёта колебаний в теории Дебая мы заменяем

$$\sum_{s=1}^{3p} \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \mapsto \int\limits_0^{\omega_D} \nu_D(\omega) d\omega. \tag{A10}$$

Определяя температуру Дебая как

$$T_D = \hbar\omega_D \tag{A11}$$

и обезразмеривая интеграл, получаем

$$F = F_0 + 9NpT \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int\limits_0^{T_D/T} z^2 \ln(1 - e^{-z}) dz. \tag{A12}$$

Интегрируя по частям и определяя *функцию Дебая*

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int\limits_0^x \frac{z^3 dz}{e^z - 1}, \tag{A13}$$

можем записать

$$F = F_0 + NpT\left[3\ln(1 - e^{-T_D/T}) - D\left(\frac{T_D}{T}\right)\right]. \tag{A14}$$

Это даёт энергию

$$E = F - T\frac{\partial F}{\partial T} = F_0 + 3NpTD\left(\frac{T_D}{T}\right) \tag{A15}$$

и теплоёмкость

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = 3Np\left[D\left(\frac{T_D}{T}\right) - \frac{T_D}{T}D'\left(\frac{T_D}{T}\right)\right]. \tag{A16}$$

Асимптотики функции Дебая:

$$D(x) \approx \begin{cases} 1 - 3x/8 + x^2/20, & x \ll 1, \\ \pi^4/5x^3, & x \gg 1. \end{cases} \tag{A17}$$

Это приводит к асимптотикам теплоёмкости:

$$C \approx \begin{cases} \frac{12\pi^4 Np}{5}\left(\frac{T}{T_D}\right)^3, & T \ll T_D, \\ 3Np\left[1 - \frac{1}{20}\left(\frac{T_D}{T}\right)^2\right], & T \gg T_D. \end{cases} \tag{A18}$$

Полученная таким образом низкотемпературная асимптотика, а также предельное высокотемпературное значение, совпадают с результатами, следующими из более общего рассмотрения. В остальном теория Дебая является приближённой (интерполяционной).