

§ 5. Квантовомеханическое рассмотрение колебаний решетки

Выражение для энергии (2.24') в равной мере справедливо как в классической, так и в квантовой теории кристаллической решетки. В последнем случае следует лишь считать величины p и x операторами, удовлетворяющими следующему правилу перестановки:

$$x(\mathbf{q}, s) p(\mathbf{q}', s') - p(\mathbf{q}', s') x(\mathbf{q}, s) = i\hbar \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} \delta_{ss'}. \quad (5.1)$$

Как и раньше, через $\delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'}$ и $\delta_{ss'}$ здесь обозначены символы Кронекера (П. XI.9). В частности, можно рассматривать $x(\mathbf{q}, s)$ как число; тогда $p(\mathbf{q}, s) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x(\mathbf{q}, s)}$. Оператор H теперь представляет собой гамильтониан системы независимых осцилляторов, координаты и импульсы которых суть $x(\mathbf{q}, s)$ и $p(\mathbf{q}, s)$. Соответственно уравнение Шредингера для системы атомов, колеблющихся около периодически расположенных в пространстве положений равновесия, можно записать в виде

$$\sum_{\mathbf{q}, s} \left\{ \frac{p^2(\mathbf{q}, s)}{2M} + \frac{M\omega^2(\mathbf{q}, s)}{2} x^2(\mathbf{q}, s) \right\} \Phi = E\Phi. \quad (5.2)$$

Здесь Φ есть волновая функция, описывающая малые колебания решетки, а E — принадлежащее ей собственное значение энергии. В качестве аргументов Φ можно выбрать, например, совокупность всех нормальных координат $x(\mathbf{q}, s)$. Общее число этих координат, очевидно, равно числу степеней свободы системы $3rG$. Действительно, имеется G независимых компонент вектора \mathbf{q} , а индекс s , как мы знаем, принимает все значения от 1 до $3r$. Обозначим для удобства совокупность переменных \mathbf{q} и s одним индексом f :

$$f = \{\mathbf{q}, s\}, \quad f = 1, \dots, 3rG \equiv N, \quad \omega(\mathbf{q}, s) = \omega_f. \quad (5.3)$$

Тогда $x(\mathbf{q}, s) = x_f$ и $\Phi = \Phi(x_1, x_2, \dots, x_N)$, где, например, x_1 есть нормальная координата, описывающая колебания типа $s = 1$ с волновым вектором $\mathbf{q} = \mathbf{q}_1$, и т. д. По правилам квантовой механики величина $|\Phi|^2$ определяет плотность вероятности тех или иных значений x_1, \dots, x_N . Именно, выражение

$$|\Phi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 dx_1 dx_2 \dots dx_N \quad (5.4)$$

есть вероятность того, что значение первой нормальной координаты лежит в малом интервале dx_1 около точки x_1 , второй — в интервале dx_2 около точки x_2 и т. д. Поскольку, согласно (2.1) и (2.26), нормальные координаты однозначно связаны с компонентами векторов смещения, выражение (5.4) определяет тем самым и распределение вероятностей тех или иных смещений атомов решетки,

Поскольку гамильтониан (5.2) представляет собой сумму независимых однотипных слагаемых, решение уравнения (5.2) легко найти, полагая

$$\Phi = \prod_f \varphi(x_f). \quad (5.5)$$

При этом для всех сомножителей φ получается уравнение одного и того же вида:

$$\left(\frac{p_f^2}{2M} + \frac{M\omega_f^2 x_f^2}{2} \right) \varphi(x_f) = E_f \varphi(x_f). \quad (5.6)$$

Величина E_f есть собственное значение оператора, стоящего в скобках в левой части (5.6). Собственное значение полной энергии системы дается суммой

$$E = \sum_f E_f. \quad (5.7)$$

Уравнение (5.6), дополненное условием квадратичной интегрируемости функции φ в области $-\infty < x_f < +\infty$, представляет собой стандартную задачу о гармоническом осцилляторе в квантовой механике. Решение этой задачи хорошо известно:

$$\varphi \equiv \varphi_{n_f}(x_f) = \left(\frac{M\omega_f}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^{n_f} n_f!}} \exp\left(-\frac{M\omega_f}{2\hbar} x_f^2\right) H_{n_f}\left(x_f \sqrt{\frac{M\omega_f}{\hbar}}\right), \quad (5.8)$$

$$E_f = \hbar\omega_f \left(n_f + \frac{1}{2}\right). \quad (5.9)$$

Здесь n_f — целое положительное число (вообще говоря, свое для каждого типа нормальных колебаний), а H_{n_f} — n_f -й полином Эрмита. Функция φ , определяемая формулой (5.8), нормирована обычным способом $\int dx \varphi_{n_f}^2(x) = 1$.

Таким образом, состояние отдельного осциллятора, соответствующего нормальному колебанию ветви s с квазиволновым вектором \mathbf{q} , задается квантовым числом $n_f \equiv n(\mathbf{q}, s)$. Совокупность чисел $n(\mathbf{q}, s)$ для всех \mathbf{q} и s полностью определяет состояние колеблющейся решетки. Мы будем иногда обозначать эту совокупность одной буквой n , снабжая соответствующим индексом и волновую функцию Φ .

Вектор смещения \mathbf{Q}_a при квантовомеханическом рассмотрении также становится оператором. Для дальнейшего (гл. XIV) нам понадобятся его матричные элементы в системе функций Φ_n , т. е. интегралы вида

$$\mathcal{F}_{nn'} = \int \Phi_n^* \mathbf{Q}_a \Phi_n dx_1 \dots dx_N. \quad (5.10)$$

Пользуясь выражением (4.3) для вектора смещения, можем переписать (5.10) в виде

$$\mathcal{F}_{nn'} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{s=1}^r \{ \xi_h(\mathbf{q}, s) \mathcal{F}_{nn'}^+(f) e^{i\mathbf{q}\mathbf{e}} + \xi_h^*(\mathbf{q}, s) \mathcal{F}_{nn'}^-(f) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{e}} \}, \quad (5.11)$$

где

$$\mathcal{J}_{nn'}^{\pm}(f) = \int \Phi_n^* \left(x_f \pm i \frac{p_f}{M\omega_f} \right) \Phi_n dx_1 \dots dx_N. \quad (5.12)$$

Подставляя сюда функции Φ_n^* и Φ_n в виде (5.5), получаем

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_{nn'}^{\pm}(f) = \int dx_f \varphi_{n_f'}(x_f) \left(x_f \pm i \frac{p_f}{M\omega_f} \right) \varphi_{n_f}(x_f) \times \\ \times \prod_{f' \neq f} \int dx_{f'} \varphi_{n_{f'}}(x_{f'}) \varphi_{n_{f'}}(x_{f'}). \end{aligned} \quad (5.13)$$

Поскольку функции φ_{n_f} , $\varphi_{n_f'}$ образуют ортогональную систему, интегралы по $x_{f'}$ при $f' \neq f$ отличны от нуля только при $n_{f'} = n_{f'}$, когда они равны единице по условию нормировки. Интегралы по x_f можно вычислить, пользуясь вытекающими из (5.8) рекуррентными соотношениями ([M2], § 33):

$$\left(x_f + \frac{\hbar}{M\omega_f} \frac{\partial}{\partial x_f} \right) \varphi_{n_f} = \sqrt{2 \frac{\hbar n_f}{M\omega_f}} \varphi_{n_f-1}, \quad (5.14a)$$

$$\left(x_f - \frac{\hbar}{M\omega_f} \frac{\partial}{\partial x_f} \right) \varphi_{n_f} = \sqrt{\frac{2\hbar}{M\omega_f} (n_f + 1)} \varphi_{n_f+1}. \quad (5.14b)$$

Поскольку $p_f = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_f}$, в левых частях (5.14a) и (5.14b) стоят как раз выражения

$$x_f + i \frac{p_f}{M\omega_f} \quad \text{и} \quad x_f - i \frac{p_f}{M\omega_f}.$$

Пользуясь вновь ортогональностью и нормировкой функций φ_{n_f} , мы получаем

$$\begin{aligned} \int dx_f \varphi_{n_f'}(x_f) \left(x_f + i \frac{p_f}{M\omega_f} \right) \varphi_{n_f}(x_f) = \\ = \left(\frac{2\hbar}{M\omega_f} \right)^{1/2} \cdot \begin{cases} \sqrt{n_f}, & n_f' = n_f - 1, \\ 0, & n_f' \neq n_f - 1, \end{cases} \end{aligned} \quad (5.15a)$$

$$\begin{aligned} \int dx_f \varphi_{n_f'}(x_f) \left(x_f - i \frac{p_f}{M\omega_f} \right) \varphi_{n_f}(x_f) = \\ = \left(\frac{2\hbar}{M\omega_f} \right)^{1/2} \cdot \begin{cases} \sqrt{n_f + 1}, & n_f' = n_f + 1, \\ 0 & n_f' \neq n_f + 1. \end{cases} \end{aligned} \quad (5.15b)$$

Таким образом, интегралы $\mathcal{J}_{nn'}^{\pm}$ отличны от нуля только при совпадении квантовых чисел всех осцилляторов, кроме f -го; значение n_f при этом должно измениться на единицу. Можно сказать, что каждый член суммы (4.3) (или (4.5), (4.6)) при квантовом рассмотрении представляет собой оператор, изменяющий на единицу квантовое число соответствующего осциллятора и не затрагиваю-

щий всех остальных осцилляторов. Удобно ввести новые операторы b_f и b_f^* , полагая

$$\frac{1}{2} \left(x_f + i \frac{p_f}{M\omega_f} \right) = \left(\frac{\hbar}{2M\omega_f} \right)^{1/2} b_f, \quad (5.16a)$$

$$\frac{1}{2} \left(x_f - i \frac{p_f}{M\omega_f} \right) = \left(\frac{\hbar}{2M\omega_f} \right)^{1/2} b_f^*. \quad (5.16б)$$

Согласно (5.5), (5.15a) и (5.15б)

$$b_f \Phi_n = \sqrt{n_f} \Phi_n \delta_{n_f' - n_f + 1, 0} \prod_{f' \neq f} \delta_{n_f', n_f}, \quad (5.17a)$$

$$b_f^* \Phi_n = \sqrt{n_f + 1} \Phi_n \delta_{n_f' - n_f - 1, 0} \prod_{f' \neq f} \delta_{n_f', n_f}. \quad (5.17б)$$

Символы Кронекера здесь выражают полученные ранее условия, которым, согласно (5.15a) и (5.15б), должны удовлетворять состояния n и n' . При выполнении этих условий матричные элементы операторов b_f и b_f^* равны, соответственно, $\sqrt{n_f}$ и $\sqrt{n_f + 1}$.

Подставляя (5.16a, б) в правую часть (4.5), получаем удобную для дальнейшего формулу для длинноволновой части оператора смещения при акустических колебаниях:

$$\begin{aligned} Q_{\text{дл. ак}}(\mathbf{r}) &= \\ &= \sum_{\mathbf{q}} \sum_{s=1}^3 \left[\frac{\hbar}{2M\omega_s(\mathbf{q})G} \right]^{1/2} \{ \xi(\mathbf{q}, s) b_{\mathbf{q}, s} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} + \xi^*(\mathbf{q}, s) b_{\mathbf{q}, s}^* e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} \}. \end{aligned} \quad (5.18)$$

Аналогично преобразуется и формула (4.6):

$$\begin{aligned} Q_{\text{дл. опт}}(\mathbf{r}) &= \\ &= \sum_{\mathbf{q}} \sum_{s \geq 4} \left[\frac{\hbar}{2M\omega_s(\mathbf{q})G} \right]^{1/2} \{ \xi_h(\mathbf{q}, s) b_{\mathbf{q}, s} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} + \xi_h^*(\mathbf{q}, s) b_{\mathbf{q}, s}^* e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} \}. \end{aligned} \quad (5.19)$$

Эти формулы мы воспользуемся дальше, в гл. XIV.

§ 6. Фононы

Согласно (5.9) и (5.7) собственные значения энергии колеблющейся решетки можно записать в виде

$$E = \sum_f \hbar \omega_f (n_f + 1/2) = \quad (6.1)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_f \hbar \omega_f + \sum_f n_f \hbar \omega_f. \quad (6.2)$$

Первое слагаемое в (6.2) представляет собой нулевую энергию системы осцилляторов, не исчезающую даже в основном ее состоя-

нии. Коль скоро частоты нормальных колебаний заданы, нулевая энергия есть просто некоторая постоянная. Второе слагаемое в (6.2) описывает энергию возбуждения системы. Различным возбужденным состояниям при этом соответствует различный набор чисел n_f , причем энергия возбуждения увеличивается с возрастанием значений n_f . Формально выражение для энергии возбуждения имеет вид полной энергии идеального газа, состояния «частиц» которого задаются индексом f , т. е. квазиволновым вектором \mathbf{q} и номером ветви s . При этом число «частиц» в состоянии f есть квантовое число соответствующего осциллятора n_f , а энергия «частицы» равна $\hbar\omega_f$. Она, как и следовало ожидать, связана с частотой соответствующего нормального колебания соотношением де Бройля. Представление о таком идеальном газе очень удобно: оно позволяет наиболее простым и наглядным путем выразить то обстоятельство, что энергия колеблющейся решетки может изменяться не «как попало», а только порциями — квантами — величины $\hbar\omega_f$. «Частицы» этого газа — кванты энергии возбуждения — называются *фононами**).

Полное число фононов в кристалле, конечно, не сохраняется: оно дается суммой всех чисел n_f и может быть любым. Число фононов в каждом состоянии n_f также произвольно: как мы видели, число n_f может принимать значения 0, 1, 2, ... Это означает, что газ фононов подчиняется статистике Бозе—Эйнштейна.

Таким образом, мы имеем два эквивалентных языка для описания малых колебаний атомов кристаллической решетки около положений равновесия — язык гармонических осцилляторов и язык фононов. В разных задачах бывает удобно пользоваться либо одним, либо другим из них, и полезно иметь в виду «правила перевода» с одного языка на другой. Составим таблицу (см. табл. 12.1 на стр. 396), указывая в середине то или иное физическое понятие (или процесс), а слева и справа (строкой ниже) — описание его на языках осцилляторов и фононов.

При использовании фононного языка очень ясный и наглядный смысл приобретают операторы b_f^* и b_f (5.16а, б). Первый из них увеличивает, а второй уменьшает на единицу число фононов s -й ветви с квазиволновым вектором \mathbf{q} . По этой причине b_f^* и b_f называются, соответственно, операторами порождения и уничтожения фононов.

Рассмотренные только что «правила перевода» в равной мере относятся как к равновесным, так и к неравновесным состояниям решетки. В частности, в условиях термодинамического равновесия представление о малых колебаниях составляет точное содержание понятия «тепловое движение решетки». Последнее можно, таким образом, описывать на языке фононов. Нагревание или охлаждение

*) Представление о фононах впервые было введено в 1930 г. И. Е. Таммом [3].

Таблица 12.1

Язык осцилляторов		Язык фоонов
<p>Набор независимых осцилляторов, частоты которых суть частоты нормальных колебаний. Осцилляторы нумеруются вектором \mathbf{q} и числом s</p>	<p>Решетка атомов или ионов, совершающих малые колебания около положений равновесия</p>	<p>Идеальный газ фоонов, энергии которых связаны с частотами нормальных колебаний соотношением де Бройля. Состояние фоона задается вектором \mathbf{q} и числом s</p>
<p>Квантовые числа всех осцилляторов n_f</p>	<p>Величины, задающие состояние решетки</p>	<p>Числа фоонов во всех состояниях n_f</p>
<p>Сумма энергий независимых осцилляторов</p>	<p>Энергия решетки (без нулевой энергии)</p>	<p>Энергия идеального газа фоонов</p>
<p>Изменение квантовых чисел тех или иных осцилляторов</p>	<p>Изменение состояния решетки</p>	<p>Изменение чисел фоонов в тех или иных состояниях</p>
<p>Перевод одного или нескольких осцилляторов в состояние с большим квантовым числом</p>	<p>Возбуждение решетки</p>	<p>Порождение одного или нескольких фоонов</p>
<p>Перевод одного или нескольких осцилляторов в состояние с меньшим квантовым числом</p>	<p>Уменьшение энергии решетки</p>	<p>Исчезновение одного или нескольких фоонов</p>

решетки означает при этом перераспределение фононов по состояниям, а также увеличение или уменьшение общего их числа. В частности, среднее число фононов в состоянии $f = \{q, s\}$ в условиях термодинамического равновесия дается функцией распределения Бозе—Эйнштейна. При этом следует иметь в виду, что химический потенциал фононного газа равен нулю. Действительно, поскольку общее число n фононов не постоянно, оно определяется (при термодинамическом равновесии) просто из условия минимальности свободной энергии \mathcal{F} : $\left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial n}\right)_{T, V} = 0$. Но $\left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial n}\right)_{T, V}$ есть химический потенциал [M9]. Таким образом, распределение Бозе—Эйнштейна превращается в данном случае в формулу Планка

$$n_f = \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega_f}{kT}\right) - 1 \right]^{-1}. \quad (6.3)$$

Соотношения (6.2) и (6.3) в сочетании с законом дисперсии — зависимостью ω от q — позволяют вычислять среднюю энергию колеблющейся решетки и, следовательно, все остальные термодинамические характеристики по стандартным формулам теории идеального газа Бозе—Эйнштейна.

В связи с описанием решетки на языке фононного газа следует сделать еще три замечания.

Во-первых, аналогия между фононами и частицами идеального газа основывалась

а) на формуле (6.2) и

б) на соотношении де Бройля между энергией фонона и частотой нормальных колебаний.

Чтобы эта аналогия была последовательной, надо иметь возможность приписать фонону не только энергию, но и квазиимпульс p . При этом квазиимпульс должен быть связан с квазиволновым вектором фонона соотношением де Бройля $p = \hbar q$. Рассматривая только идеальный фононный газ, мы не можем решить вопрос о существовании или отсутствии квазиимпульса у фонона. Действительно, квазиимпульс определяется по свойству сохраняться (с точностью до $\hbar b$) либо в периодическом поле, либо (в сумме по всем частицам) при взаимном их рассеянии. Но в идеальном газе фононов никакие процессы рассеяния не происходят. Поэтому ввести квазиимпульс фонона можно только рассматривая взаимодействие его с электронами или с дырками — объектами, квазиимпульс которых уже определен. Эта задача решается в § XIV.4. Там показано, что фонону действительно следует приписать квазиимпульс $p = \hbar q$.

Во-вторых, аналогию между частицами идеального газа и фононами можно провести все же не до конца. Именно, частицы — атомы или молекулы газа — представляют собой в известном смысле

«самостоятельные» образования. Можно, например, поставить вопрос о физическом выделении какого-то их числа из всей системы. Но представление о фононах — это лишь язык для описания нормальных колебаний решетки. Последние представляют собой коллективные движения всех атомов кристалла. Соответственно и фононы характеризуют коллективные свойства системы атомов или ионов, образующих решетку, и существуют лишь постольку, поскольку существует сама эта система. Иначе говоря, фононы ведут себя действительно как частицы — но лишь до тех пор, пока существует физическая система, коллективное движение частиц которой они изображают. По этой причине фононы (как и дырки, § IV.2) называют квазичастицами.

Наконец, в-третьих, представление об идеальном газе фононов возникло у нас при рассмотрении формулы (6.2). Последняя, однако, справедлива лишь в гармоническом приближении: при выводе ее предполагалось, что потенциальную энергию решетки V можно аппроксимировать квадратичной формой по смещениям атомов из положений равновесия Q_a . При учете ангармонизма, т. е. следующих членов разложения V в ряд по Q_a , оператор энергии уже не имеет простого вида (2.20): появляются ангармонические члены с третьей и более высокими степенями величин x_j . Их можно интерпретировать как энергию взаимодействия между фононами. Таким образом, при учете ангармонизма фононный газ становится неидеальным — оказываются возможными, например, процессы рассеяния фононов друг на друге и т. д. Очевидно, роль ангармонических членов тем меньше, чем меньше амплитуда колебаний атомов по сравнению с постоянной решетки. На «фононном» языке это значит, что газ фононов можно считать идеальным лишь пока самих фононов достаточно мало, т. е. пока решетка слабо возбуждена.

Представление о фононах не только полезно и удобно для решения различных конкретных задач. Оно имеет и большое принципиальное значение. Именно, мы начали с рассмотрения системы сильно взаимодействующих друг с другом частиц — атомов, ионов или молекул, образующих кристаллическую решетку. В результате взаимодействия между ними энергия решетки отнюдь не равна сумме энергий отдельных атомов. Выяснилось, однако, что слабо возбужденные состояния рассматриваемой системы можно представить как состояния идеального газа некоторых квазичастиц — фононов, — не имеющих ничего общего с отдельными атомами решетки *). Как мы увидим в дальнейшем (§ XVII, 6), такая ситуация не представляет собой чего-то исключительного, а оказывается типичной для всех систем многих взаимодействующих частиц.

*) Достаточно напомнить, например, что в любом кристалле фононы подчиняются статистике Бозе—Эйнштейна — независимо от статистики, которой подчиняются сами частицы, составляющие кристалл.