

кристалле на самом деле *необходимо* учитывать такие члены. Даже в том случае, когда явно используется модель гармонических силовых постоянных, описанная в предыдущих разделах, в выражении для энергии появляется член четвертого порядка по смещениям. (Действительно, если атом движется по направлению, перпендикулярному линии, соединяющей его с соседним атомом, то изменение расстояния между ними пропорционально квадрату смещения.) Такие ангармонические члены приводят к появлению взаимодействия между найденными нами модами, которое можно описать как рассеяние фононов друг на друге. Другой эффект ангармоничности — это изменение равновесного объема при изменении температуры, т. е. тепловое расширение решетки. Его можно приписать непараболичности или асимметрии взаимодействия между атомами. Иначе его можно интерпретировать как взаимодействие между обычными модами колебаний и продольными модами с нулевым волновым числом.

§ 3. ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ МОДЫ

В последние годы для исследования колебаний решеток с дефектами весьма успешно применялся метод классических функций Грина ¹⁾. Основная трудность, возникающая при рассмотрении колебаний в кристаллах с дефектами, состоит в том, что утрачивается трансляционная инвариантность, которая в идеальном кристалле позволяет найти вид колебательных мод, используя лишь соображения симметрии. Если, однако, ввести в решетку лишь один дефект, то остальная часть ее остается идеальной. Поэтому оказывается возможным учесть влияние этой идеальной части решетки с помощью функции Грина, а затем сосредоточить внимание на движении самого дефекта. Тем самым задача по существу сводится к изучению «молекулярных» колебаний дефекта.

Для начала сформулируем задачу о нормальных колебаниях в форме, удобной для математического исследования. Покажем, как эта задача решается посредством диагонализации некоторой матрицы в случае идеального кристалла, а затем продемонстрируем, как ее можно решить с помощью функций Грина идеального кристалла. Наконец, мы рассмотрим кристалл с дефектом, причем в качестве простейшего дефекта возьмем атом с массой, отличной от массы атомов решетки.

Вернемся к формуле (4.3), выражающей силу, действующую на i -й атом, через смещения δr_j всех остальных атомов. В нормальной моде каждый атом колеблется с одной и той же угловой частотой ω , так что каждое смещение можно записать в виде

$$\delta r_j e^{-i\omega t}.$$

¹⁾ Соответствующие ссылки можно найти в книге [3].

где δr_j — комплексные амплитуды, не зависящие от времени. Приравняем эту силу массе i -го иона M_i , умноженной на его ускорение $-\omega^2 \delta r_i e^{-i\omega t}$, тогда получим

$$F_i = - \sum_j \frac{\partial^2 W}{\partial r_i \partial r_j} \delta r_j e^{-i\omega t} = - M_i \omega^2 \delta r_i e^{-i\omega t}.$$

Это уравнение можно переписать в виде

$$\sum_j \left(\frac{W_{ij}}{M_i} - \omega^2 \delta_{ij} \right) \delta r_j = 0, \quad (4.9)$$

где

$$W_{ij} = \frac{\partial^2 W}{\partial r_i \partial r_j}.$$

Смещение каждого из N атомов определяется тремя компонентами вектора δr_j , и поэтому уравнение (4.9) имеет $3N$ решений. Нумеруя эти решения с помощью вектора q , запишем их в виде

$$\delta r_j = S_{jq},$$

где $\omega^2 = \omega_q^2$, а вектор q принимает $3N$ значений. (Чтобы не использовать лишних индексов, мы ввели векторы q и S_{jq} , имеющие по три компоненты.) Подставляя эти выражения в уравнение (4.9), получаем

$$\sum_j \left(\frac{W_{ij}}{M_i} - \omega_q^2 \delta_{ij} \right) S_{jq} = 0. \quad (4.10)$$

В случае идеального кристалла с одним атомом на примитивную ячейку в качестве вектора q можно взять волновой вектор плоской волны, удовлетворяющей граничным условиям периодичности. Как мы знаем, используя симметрию, мы можем представить тогда решение в виде

$$S_{jq} = \frac{S(q) e^{iq \cdot r_j}}{\sqrt{N}}, \quad (4.11)$$

где $S(q)$ — единичный вектор, а три компоненты вектора q пробегают значения внутри трех зон Бриллюэна. Чтобы не вводить лишних индексов, воспользуемся снова представлением расширенной зоны. Нормировочные множители выберем таким образом, что

$$\sum_j S_{jq}^* S_{jq} = S^*(q) S(q) \delta_{q'q}.$$

Из этого условия следует, что матрица S_{jq} унитарна, и обратная ей матрица равна

$$S_{qj}^{-1} = S_{jq}^*.$$

Даже если кристалл и неидеален, существуют нормальные моды, и они определяют матрицу S_{jq} , которая имеет обратную матрицу

и унитарна. (Унитарность матрицы S не столь существенна, как существование обратной матрицы. Для упрощения обозначений будем, кроме того, записывать обратную матрицу в виде \tilde{S}^{-1} , где тильда указывает на то, что эта величина является матрицей.) Перепишем теперь уравнение (4.10) в диагональной форме, умножив его на матрицу:

$$\sum_{ij} S_q^{-1} \frac{W_{ij}}{M_i} S_{jq} - \omega_q^2 \delta_{qq'} S^*(q) S(q) = 0. \quad (4.12)$$

Матрица $\tilde{S}^{-1}(\tilde{W}/M)\tilde{S}$ диагональна, и ее диагональные элементы равны квадратам собственных функций. При решении уравнений (4.9) или (4.10) мы имели дело с весьма общей проблемой. Например, точно таким же способом можно рассмотреть задачу о примесных электронных состояниях в приближении сильной связи. В этом случае величины W_{ij} являются матричными элементами гамильтониана по атомным состояниям, ω^2 — это искомая энергия электрона. В дальнейшем для определенности будем рассматривать только задачу о локализованных модах колебаний.

Вместо того чтобы сводить задачу о вычислении ω_q к задаче о диагонализации матрицы \tilde{W}/M , можно свести ее к задаче о вычислении функции Грина, определяемой уравнением

$$\sum_j \left(\frac{W_{ij}}{M_i} - \omega^2 \delta_{ij} \right) G_{jk} = \delta_{ik},$$

или, в матричных обозначениях,

$$\left(\frac{\tilde{W}}{M} - \omega^2 \tilde{I} \right) \tilde{G} = \tilde{I}. \quad (4.13)$$

Таким образом, \tilde{G} совпадает с матрицей, обратной матрице $\tilde{W}/M - \omega^2 \tilde{I}$ (если последняя существует). Умножая уравнение (4.13) слева на \tilde{S}^{-1} , а справа на \tilde{S} , можно выразить \tilde{G} через \tilde{S} . Тогда получим

$$\tilde{S}^{-1} \left(\frac{\tilde{W}}{M} - \omega^2 \tilde{I} \right) \tilde{G} \tilde{S} = \tilde{S}^{-1} \tilde{I} \tilde{S},$$

или

$$\left(\tilde{S}^{-1} \frac{\tilde{W}}{M} \tilde{S} - \omega^2 \right) \tilde{S}^{-1} \tilde{G} \tilde{S} = \tilde{I}.$$

Возвращаясь к подробной записи и пользуясь уравнением (4.12), находим

$$(\omega_q^2 - \omega^2) S_q^{-1} G_{jk} S_{kq} = \delta_{q'q}.$$

Таким образом,

$$S_q^{-1} G_{jk} S_{kq} = \frac{\delta_{q'q}}{\omega_q^2 - \omega^2},$$

или

$$G_{jk} = \sum_q \frac{S_{jq} S_{qk}^{-1}}{\omega_q^2 - \omega^2}. \quad (4.14)$$

Эта функция, как и одноэлектронная функция Грина, имеет полюсы в точках, совпадающих с собственными частотами. Если бы в случае неидеального кристалла было известно какое-либо явное выражение, определяющее зависимость G_{jk} от ω^2 , то для определения собственных частот достаточно было бы найти полюсы функции Грина. Однако чтобы с помощью выражения (4.14) найти функцию Грина, необходимо сначала решить задачу на собственные значения. Таким образом, мы пока ничего не выиграли, а просто выразили решение задачи другим способом. Ниже мы найдем выражение для функции Грина посредством решения задачи на собственные значения для идеального кристалла, а затем воспользуемся найденным выражением для того, чтобы вычислить собственные значения при наличии дефекта. В случае идеального кристалла величины S_{jq} в выражении (4.14) определяются соотношением (4.11), так что мы получаем представление функции Грина в виде

$$G_{jk}^0 = \sum_q \frac{S(q) S^*(q) e^{iq \cdot (r_j - r_k)}}{(\omega_q^2 - \omega^2) N}, \quad (4.15)$$

где $S(q)$, как и прежде, есть единичный вектор, определяющий направление поляризации моды с волновым вектором q . Верхний индекс «нуль» указывает на то, что это решение относится к идеальному кристаллу (без дефектов).

Вернемся к уравнению (4.9), которое теперь надлежит решить для кристалла с дефектом. Разобьем матрицу W_{ij}/M_i на две части, обозначив через \tilde{W}_{ij}/M_i значение этой матрицы для идеального кристалла и через $C_{ij} = \delta(W_{ij}/M_i)$ добавку, вызванную наличием дефекта. Если дефект связан не только с изменением силовых постоянных, но и с изменением массы атома, то, прежде чем вводить добавки δW_{ij} и δM_i , удобно умножить уравнение (4.9) на невозмущенную массу M_i . Введя эти добавки, снова разделим уравнение (4.9) на M_i и найдем, что C_{ij} можно представить в виде

$$C_{ij} = \frac{\delta W_{ij}}{M_i} - \omega^2 \frac{\delta M_i}{M_i} \delta_{ij}.$$

Умножая уравнение (4.9) слева на \tilde{G}^0 , получаем

$$\sum_{ij} G_{ki}^0 \left(\frac{W_{ij}}{M_i} - \omega^2 \delta_{ij} \right) \delta r_j + \sum_{ij} G_{ki}^0 C_{ij} \delta r_j = 0$$

или

$$\delta r_k + \sum_{ijq} \frac{S(q) e^{iq \cdot (r_k - r_i)}}{(\omega^2 q - \omega^2) N} C_{ij} S^*(q) \cdot \delta r_j = 0. \quad (4.16)$$

Для получения первого члена в этом уравнении мы воспользовались тем, что невозмущенная функция Грина G_{ki}^0 совпадает с матрицей, обратной матрице $(W_{ij}/M_i - \omega^2 \delta_{ij})$, а при получении второго члена мы подставили функцию $G_{ki}^{(0)}$ в виде (4.15).

Для решения уравнения (4.16) необходимо, как и раньше, диагонализировать матрицу очень высокого порядка. Эта матрица \tilde{M} имеет вид

$$M_{kj}(\omega^2) = \sum_{iq} \frac{S(q) e^{iq \cdot (r_k - r_i)}}{(\omega^2 q - \omega^2) N} C_{ij} S^*(q), \quad (4.17)$$

и уравнение (4.16) можно представить в виде

$$\sum_j [M_{kj}(\omega^2) + \delta_{kj}] \delta r_j = 0. \quad (4.18)$$

Преимущество использования матрицы M_{kj} проявляется, когда матрица C_{ij} описывает локализованный дефект. Так, если матрица C_{ij} отлична от нуля лишь для небольшого числа значений i и j (т. е. лишь для нескольких атомов), то в матрице M_{kj} отличны от нуля лишь несколько столбцов. Если, например, дефект описывается модифицированной массой одного из атомов, скажем n -го атома, то матричные элементы M_{kj} отличны от нуля лишь при $j = n$. При этом матрица $M_{kj}(\omega^2) + \delta_{kj}$ имеет вид

$$\tilde{M} + \tilde{I} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & M_{1n} & 0 & \dots \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & M_{2n} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & M_{(n-1)n} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & 1 + M_{nn} & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & M_{(n+1)n} & 1 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & 1 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 & \dots \end{vmatrix} \quad (4.19)$$

и решение уравнения (4.18) существует лишь при обращении в нуль детерминанта этой матрицы. Этот детерминант вычисляется тривиально, и, как легко видеть, условие

$$\text{Det}(\tilde{M} + \tilde{I}) = 0$$

сводится к уравнению

$$1 + M_{nn} = 0.$$

Вычисляя M_{nn} с помощью выражения (4.17), в котором

$$C_{nn} = -\frac{\omega^2 \delta M}{M},$$

получаем

$$1 - \frac{\delta M}{NM} \sum_q S(q) S^*(q) \frac{\omega^2}{\omega_q^2 - \omega^2} = 0. \quad (4.20)$$

Если бы, например, элементы C_{ij} были отличными от нуля для шести значений i и j , то условие обращения в нуль детерминанта свелось бы к обращению в нуль детерминанта матрицы шестого порядка. Во всяком случае, описываемый подход позволяет свести задачу к проблеме, в которой число степеней свободы сравнимо с числом изменяемых силовых постоянных и масс, что и было основной целью этого подхода. Более того, в рамках модели силовых постоянных этот подход является точным, так как не требуется, чтобы изменения параметров были малыми.

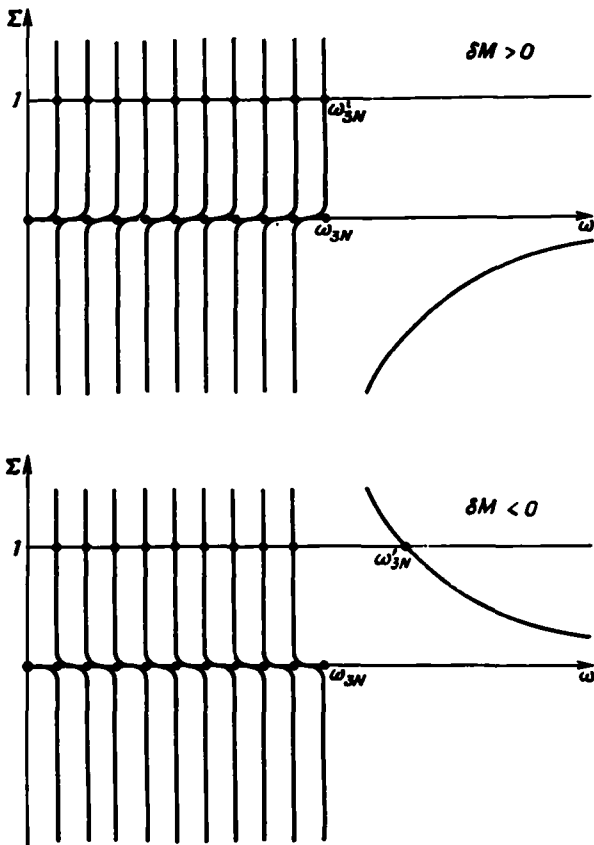
Освободимся, наконец, от использовавшихся нами сокращенных векторных обозначений. Единичный вектор $S(q)$ определяет направление поляризации для моды с волновым вектором q . Выражение $S(q) S^*(q)$ есть оператор проектирования любого вектора (в данном случае вектора δr_n) на направление, параллельное вектору $S(q)$. Поэтому в декартовых координатах матрица $S(q) S^*(q)$ имеет матричные элементы $S_i(q) S_j^*(q)$, где, например, S_i есть проекция вектора S на i -ю ось. Аналогично единица в уравнении (4.20) сокращенно обозначает δ_{ij} . Расписывая уравнение (4.20) по компонентам, получаем

$$\frac{\delta M}{NM} \sum_q S_i(q) S_j(q) \frac{\omega^2}{\omega_q^2 - \omega^2} = \delta_{ij}.$$

Для точного решения этого уравнения необходимо знать частоты и поляризации всех нормальных мод идеального кристалла. Тогда, решая уравнение, найдем нормальные моды для кристалла с дефектами. Если дефект в кубическом кристалле также имеет кубическую симметрию, то в рассматриваемом уравнении сумма по направлениям q также должна иметь кубическую симметрию, т. е. она должна быть кратна единичной матрице δ_{ij} . При любых значениях ω и i эта сумма должна быть равна $1/3$ выражения, полученного заменой $S_i(q) S_j(q)$ на 1. Таким образом, в случае кубической симметрии получаем

$$\frac{\delta M}{3NV} \omega^2 \sum_q \frac{1}{\omega_q^2 - \omega^2} = 1. \quad (4.21)$$

Характер решений уравнения (4.21) легко выяснить, представив зависимость от ω его левой части (мы обозначаем ее через Σ) в виде графика. Функция $\Sigma(\omega)$ имеет полюсы в точках ω_q , соответствующих собственным частотам идеального кристалла. Если ω больше



Ф и г. 121. Схематическое изображение зависимости Σ от частоты ω .

Верхняя часть фигуры — для случая тяжелой примеси, нижняя — для легкой. На фигуре использованы лишь 11 различных частот для $3N$ мод идеального кристалла. Решения при наличии примесей определяются условием $\Sigma = 1$. Отметим, что в случае легкой примеси от наибольшей частоты ω_{3N} отщепляется частота ω'_{3N} , находящаяся выше зоны и отвечающая локальной моде.

наивысшего значения ω_q , то каждый член суммы отрицателен. На фиг. 121 верхняя кривая соответствует случаю $\delta M > 0$. Так как уравнение (4.21) зависит лишь от ω^2 , мы приведем график лишь для положительных значений ω . Отметим, что $\Sigma = 1$ при значениях ω , лежащих чуть ниже частот ω_q каждой из невозмущенных мод. Таким образом, увеличение массы атома приводит к неболь-

шому уменьшению частоты каждой моды, но это уменьшение всегда меньше, чем разность между частотами данной моды и ближайшей к ней моды с меньшей частотой. Это напоминает результат, полученный выше в связи с вычислением фаз: возмущающий локальный потенциал слегка сдвигает каждое собственное значение энергии. В данном случае, однако, ни одно из состояний не опускается ниже края полосы разрешенных частот, так как полоса доходит до нулевой частоты. Моду с нулевой частотой (трансляция решетки как целого) данное вычисление не дает, так как значение Σ при $\omega = 0$ не определено.

В нижней части фиг. 121 изображен график для $\Sigma(\omega)$ при $\delta M < 0$. Мы видим, что при меньшей массе примесного атома каждая частота слегка увеличивается. И в этом случае для всех мод, кроме наивысшей, сдвиги очень малы — не больше примерно $\omega_{3N}/3N$. Однако сдвиг наивысшей моды может быть очень большим. Таким образом, в случае легкого дефекта локализованная мода может выйти за пределы непрерывного спектра. То, что легкая масса может привести к появлению локальной моды, а тяжелая не может, физически очевидно. Легкий атом может колебаться сам по себе, в основном не возмущая окружающую среду, тогда как тяжелый атом неизбежно увлекает за собой окружающие атомы. Отметим также, что в случае дефекта, сохраняющего кубическую симметрию решетки, обсуждаемая локальная мода должна быть трехкратно вырожденной — три моды с взаимно перпендикулярными амплитудами должны иметь одинаковые частоты.

Частоту локальной моды можно найти с помощью уравнения (4.21). Так как при $\omega > \omega_{3N}$ выражение под знаком суммы не имеет особенностей, то, введя плотность состояний $n(\omega)$, можно заменить сумму по q на интеграл по ω . Тогда уравнение (4.21) можно переписать в виде

$$\frac{\delta M \omega^3}{M} \frac{1}{3N} \int \frac{d\omega_q n(\omega_q)}{\omega_q^2 - \omega^2} = 1.$$

Если плотность состояний $n(\omega_q)$ известна из опыта или вычислена, то входящий сюда интеграл можно найти. Предположив, что спектр имеет дебаевский вид

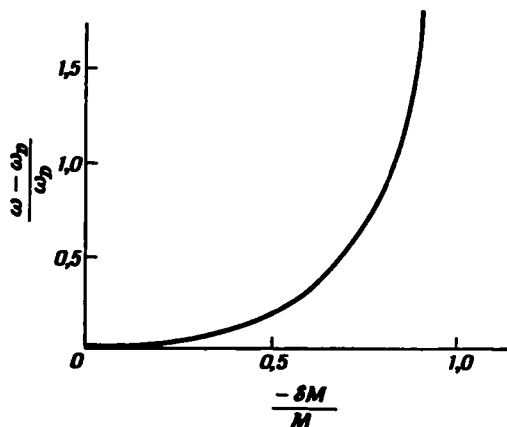
$$\frac{n(\omega_q)}{3N} = \frac{3\omega_q^3}{\omega_D^3},$$

где ω_D — частота обрезания, можно найти явный вид интеграла, и получить уравнение

$$\frac{3\delta M}{M} \left(\frac{\omega}{\omega_D}\right)^3 \left(1 - \frac{\omega}{2\omega_D} \ln \left| \frac{\omega/\omega_D + 1}{\omega/\omega_D - 1} \right| \right) = 1. \quad (4.22)$$

График зависимости $(\omega - \omega_D)/\omega_D$ от $-\delta M/M$, определяемый этим уравнением, приведен на фиг. 122.

Можно также вычислить отношение квадрата амплитуды локальной моды вблизи примесного атома к среднему значению квадрата амплитуды смещения атомов решетки. Для строго локализованной



Ф и г. 122. Относительный сдвиг частоты локальной моды как функция относительного уменьшения массы [3].

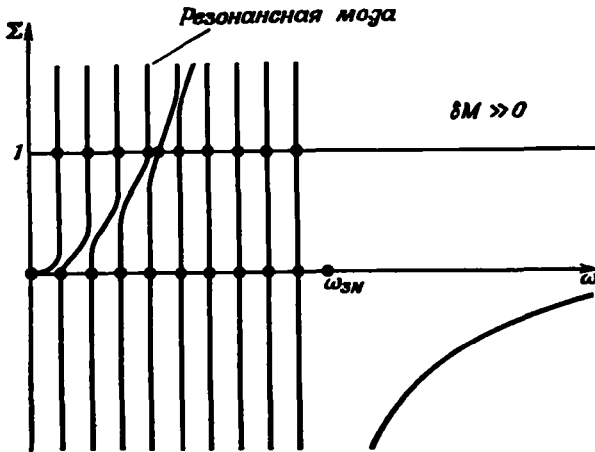
Для вычисления использован дебаевский спектр.

моды амплитуды с увеличением расстояния убывают экспоненциально, и для бесконечного кристалла указанное отношение оказывается расходящимся. В случае дебаевского спектра всегда возникает локализованная мода, но это связано с наличием разрыва у функции $n(\omega)$. В реальном случае, когда $n(\omega)$ — непрерывная функция, экспоненциально убывающая мода возникает лишь при конечном значении δM . Как было показано выше, аналогичное положение имеет место для локализованных электронных состояний в поле притягивающего локального потенциала.

Точно таким же способом можно рассмотреть локализованные моды в кристалле, в котором оптические моды отделены по частоте от акустических мод. Используя графики, аналогичные графикам на фиг. 121, нетрудно показать, что в случае легкого дефекта локальная мода может быть выше как оптической, так и акустической ветвей. В случае тяжелого дефекта локальная мода может находиться ниже оптической полосы.

Рассматривая лишь фиг. 121, трудно увидеть, может ли образоваться резонансное колебательное состояние, хотя аналогия с рассмотренной нами ранее задачей о фазах электронных состояний подсказывает такую возможность. На фиг. 121 зависимость Σ от ω представляет тангенциальную функцию, что вполне оправдано при достаточно малых значениях δM . При этом $\Sigma(\omega)$ обращается в нуль при частотах, равных полусумме соседних невозмущенных

частот. При бóльших значениях δM величину Σ в этих средних точках можно оценить, если заменить сумму интегралом и взять его главное значение. Пользуясь для распределения частот приближением Дебая, получаем, что значение Σ в средних точках растёт



Ф и г. 123. График для Σ , соответствующий графику на фиг. 121 в случае, когда масса примеси очень велика по сравнению с массой атомов решетки.

пропорционально квадрату частоты ω . Таким образом, при достаточно большом значении δM верхняя кривая на фиг. 121 деформируется так, как показано на фиг. 123. При этом очевидным образом появляется резонансная мода, и соседние моды расположены по отношению к ней точно так же, как и в случае электронного резонанса. Величину резонансной частоты можно найти из уравнения (4.22). Действительно, как мы только что отмечали, для этого необходимо вычислить интеграл, что и было сделано при получении уравнения (4.22) (хотя и в связи с вычислением локализованных мод). Из уравнения (4.22) следует, что при положительных и больших по сравнению с M значениях δM резонанс появляется при низкой частоте, примерно равной

$$\omega \sim \omega_D \sqrt{\frac{M}{3\delta M}}.$$

Мы довели вычисления до конца в случае дефекта, определяемого только изменением массы одного из атомов. В этом случае все расчеты несколько упрощаются. Однако с теоретической точки зрения полезно сосредоточить внимание именно на таких «массовых» дефектах не только из-за упрощения расчетов, но и потому, что

масса любого примесного атома известна, в то время как оценить связанное с наличием примеси изменение силовых постоянных весьма трудно. Отметим, однако, один из наиболее интересных примеров низколежащей резонансной моды, появляющейся в кристалле КВг при замещении одного из ионов калия ионом лития [4]. Поскольку ион лития легче иона калия, мы могли бы ожидать появления истинно локализованной моды. Появление резонанса указывает на то, что взаимодействие примесного атома с решеткой очень мало; эксперименты показывают, что константа этого взаимодействия составляет лишь 0,6% от константы основного взаимодействия в решетке. Малый ион лития легко перемещается в большой области, ранее занимаемой ионом калия. Кажется весьма правдоподобным, что во многих случаях эффекты, связанные с изменением взаимодействия, могут быть большими по сравнению с эффектами, связанными с различием масс.

§ 4. ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Очевидно, что колебания решетки должны влиять на поведение электронов в твердом теле. Например, в металлах продольные колебания ионов вызывают накопление зарядов. Соответствующим образом экранированные, эти заряды создают потенциал, зависимость которого от координат имеет такой же вид, как зависимость от координат амплитуды колебаний решетки. Этот потенциал, конечно, входит в полный гамильтониан электронов и определяет взаимодействие между колебаниями решетки и электронами. Задачу о взаимодействии электронов с фононами в принципе можно было бы решить точно и тем самым найти собственные состояния системы, состоящей из электронов и фононов. Эта задача была нами частично решена, когда мы рассматривали электронное экранирование при исследовании колебательных мод. При этом некоторая часть взаимодействия электронов с фононами была учтена точно, и мы получили в результате экранированное поле. При построении поляронов в ионных кристаллах мы столкнулись с другим случаем, когда некоторая часть взаимодействия между электронами и фононами включается в определение электронных состояний. В большинстве случаев использование таких состояний приводило бы к значительным неудобствам. Часто гораздо удобнее находить приближенные собственные состояния как электронов, так и решетки и считать остаточное взаимодействие возмущением, которое мы назовем *электрон-фононным взаимодействием*. Электрон-фононное взаимодействие определяется неоднозначно. Его вид зависит от того, в какой мере мы включили исходное взаимодействие в определение объектов, которые мы называем электронами и фононами. Однако для всех изучаемых систем процедура