Подставляя эти выражения вместо G_j и N_j и переходя к интегрированию, получим следующую формулу для энтропии твердого тела с заданным неравновесным распределением энергии в спектре тепловых колебаний:

$$S=\sum_{\alpha=1}^{3\nu}\int \ln\frac{eU_\alpha(\mathbf{r},\mathbf{k})}{\hbar\omega_\alpha(\mathbf{k})}d\tau. \tag{71,9}$$

§ 72. Операторы рождения и уничтожения фононов

Покажем теперь, каким образом введенные в предыдущем параграфе понятия появляются при последовательном проведении квантования колебаний решетки. Получающиеся при этом формулы имеют и самостоятельное значение,— на них основана математическая техника для изучения элементарных актов взаимодействия фононов.

Произвольное колебательное движение кристаллической решетки может быть представлено в виде наложения бегущих плоских волн[1]). Если рассматривать объем решетки как большой, но конечный, то волновой вектор $\mathbf{k}$ будет пробегать ряд хотя и близких друг к другу, но дискретных значений. Смещения атомов $\mathbf{u}_s(t,\mathbf{n})$ изобразятся тогда дискретной суммой вида

$$\mathbf{u}_s(t,\mathbf{n})=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\alpha=1}^{3\nu}\sum_{\mathbf{k}}\left(a_{\mathbf{k}\alpha}\mathbf{e}_s^{(\alpha)}(\mathbf{k})e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_\mathbf{n}}+a_{\mathbf{k}\alpha}^{*}\mathbf{e}_s^{(\alpha)*}(\mathbf{k})e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_\mathbf{n}}\right) \tag{72,1}$$

(N — число элементарных ячеек в решетке). Суммирование производится по всем (не эквивалентным) значениям $\mathbf{k}$ и по всем ветвям спектра колебаний, а остальные обозначения имеют следующий смысл.

Векторы $\mathbf{e}_s^{(\alpha)}$ в (72,1) — векторы поляризации колебаний, т. е. амплитуды, которые не только удовлетворяют уравнениям (69,7), но и предполагаются теперь нормированными определенным условием. Это условие (вместе с соотношениями ортогональности (69,11)) запишем в виде

$$\sum_{s=1}^{\nu}\frac{m_s}{m}\mathbf{e}_s^{(\alpha)}(\mathbf{k})\left[\mathbf{e}_s^{(\alpha')}(\mathbf{k})\right]^*=\delta_{\alpha\alpha'} \tag{72,2}$$

($m=\sum m_s$ — суммарная масса атомов в одной ячейке). Условия (72,2) оставляют еще произвольным общий (не зависящий от s) фазовый множитель в векторах $\mathbf{e}_s^{(\alpha)}$. Этот произвол позволяет наложить на эти векторы дополнительные условия

$$\mathbf{e}_s^{(\alpha)}(-\mathbf{k})=\left[\mathbf{e}_s^{(\alpha)}(\mathbf{k})\right]^* \tag{72,3}$$

[1]) Вполне аналогично тому, как это делается для свободного электромагнитного поля — ср. II, § 52.

(возможность такого выбора очевидна из того, что в силу соотношений (69,10) векторы, стоящие в обеих сторонах равенства (72,3), удовлетворяют одинаковым уравнениям).

Коэффициенты $a_{\mathbf{k}\alpha}$ в (72,1) — функции времени, удовлетворяющие уравнениям

$$\ddot{a}_{\mathbf{k}\alpha}+\omega_\alpha^2(\mathbf{k})\,a_{\mathbf{k}\alpha}=0, \tag{72,4}$$

получающимся подстановкой (72,1) в уравнения (69,4). Положим

$$a_{\mathbf{k}\alpha}\propto\exp[-i\omega_\alpha(\mathbf{k})\,t]; \tag{72,5}$$

тогда каждый член в сумме будет зависеть только от разности $\mathbf{kr_n}-\omega_\alpha t$, т. е. представит собой волну, бегущую в направлении $\mathbf{k}$.

Колебательная энергия решетки выражается через смещения и скорости атомов формулой

$$E=\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{n}s}m_s\dot{\mathbf{u}}_s^2(\mathbf{n})+\frac{1}{2}\sum_{\substack{\mathbf{nn}'\\ ss'}}\Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{n}-\mathbf{n}')\,u_{si}(\mathbf{n})\,u_{s'k}(\mathbf{n}'). \tag{72,6}$$

Подставим сюда разложение (72,1). Все члены получающихся сумм, содержащие множители $\exp[\pm i(\mathbf{k}\pm\mathbf{k}')\mathbf{r_n}]$ с $\mathbf{k}\pm\mathbf{k}'\neq 0$ обращаются в нуль при суммировании по $\mathbf{n}$ в силу того, что

$$\sum_{\mathbf{n}}e^{i\mathbf{qr_n}}=\begin{cases}N & \text{при}\quad \mathbf{q}=0,\\ 0 & \text{при}\quad \mathbf{q}\neq 0,\end{cases}$$

где $\mathbf{q}$ пробегает все неэквивалентные значения (см. § 133). Учитывая также условия (72,2—3), преобразуем кинетическую энергию к виду

$$\sum_{\alpha\mathbf{k}}m\omega_\alpha^2\left\{a_{\mathbf{k}\alpha}a^*_{\mathbf{k}\alpha}+\frac{1}{2}\left(a_{\mathbf{k}\alpha}a_{-\mathbf{k}\alpha}+a^*_{\mathbf{k}\alpha}a^*_{-\mathbf{k}\alpha}\right)\right\}.$$

Потенциальная энергия в (72,6) с помощью уравнений движения (69,4) переписывается в виде

$$-\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{n}s}m_s\ddot{\mathbf{u}}_s(\mathbf{n})\,\mathbf{u}_s(\mathbf{n})$$

и затем преобразуется аналогичным образом; в результате она приводится к виду, отличающемуся от кинетической энергии лишь знаком перед вторым членом в фигурных скобках. Складывая обе части энергии, найдем

$$E=\sum_{\alpha\mathbf{k}}2m\omega_\alpha^2(\mathbf{k})\,|a_{\mathbf{k}\alpha}|^2. \tag{72,7}$$

Таким образом, полная энергия колебаний решетки выражается в виде суммы энергий, связанных с каждой из волн в отдельности.

Произведем теперь преобразование, в результате которого уравнения движения решетки примут вид канонических уравнений механики. Для этого вводим вещественные «канонические переменные» $Q_{\mathbf{k}\alpha}$ и $P_{\mathbf{k}\alpha}$ согласно определению

$$Q_{\mathbf{k}\alpha}=\sqrt{m}\,(a_{\mathbf{k}\alpha}+\overset{*}{a}_{\mathbf{k}\alpha}),\qquad(72,8)$$
$$P_{\mathbf{k}\alpha}=-i\omega_\alpha(\mathbf{k})\sqrt{m}\,(a_{\mathbf{k}\alpha}-\overset{*}{a}_{\mathbf{k}\alpha})=\dot{Q}_{\mathbf{k}\alpha}.$$

Выразив отсюда $a_{\mathbf{k}\alpha}$ и $\overset{*}{a}_{\mathbf{k}\alpha}$ и подставив в (72,7), получим гамильтонову функцию решетки

$$H=\frac{1}{2}\sum_{\alpha\mathbf{k}}\left[P^2_{\mathbf{k}\alpha}+\omega^2_\alpha(\mathbf{k})\,Q^2_{\mathbf{k}\alpha}\right].\qquad(72,9)$$

При этом уравнения Гамильтона $\partial H/\partial P_{\mathbf{k}\alpha}=\dot{Q}_{\mathbf{k}\alpha}$ совпадают с равенствами $P_{\mathbf{k}\alpha}=\dot{Q}_{\mathbf{k}\alpha}$, а из $\partial H/\partial Q_{\mathbf{k}\alpha}=-\dot{P}_{\mathbf{k}\alpha}$ находим уравнения

$$\ddot{Q}_{\mathbf{k}\alpha}+\omega^2_\alpha(\mathbf{k})\,Q_{\mathbf{k}\alpha}=0,$$

совпадающие с уравнениями движения решетки.

Таким образом, функция Гамильтона представлена в виде суммы независимых членов, каждый из которых имеет вид гамильтоновой функции одномерного гармонического осциллятора. Такой способ описания классического колебательного движения делает очевидным путь перехода к квантовой теории[1]). Мы должны рассматривать теперь канонические переменные—обобщенные координаты $Q_{\mathbf{k}\alpha}$ и обобщенные импульсы $P_{\mathbf{k}\alpha}$—как операторы с правилом коммутации

$$\hat{P}_{\mathbf{k}\alpha}\hat{Q}_{\mathbf{k}\alpha}-\hat{Q}_{\mathbf{k}\alpha}\hat{P}_{\mathbf{k}\alpha}=-i\hbar.\qquad(72,10)$$

Функция Гамильтона (72,9) заменяется таким же оператором, собственные значения которого известны из квантовой механики:

$$E=\sum_{\alpha\mathbf{k}}\hbar\omega_\alpha(\mathbf{k})\left(n_{\mathbf{k}\alpha}+\frac{1}{2}\right),\qquad n_{\mathbf{k}\alpha}=0,\ 1,\ 2,\ \ldots\qquad(72,11)$$

Эта формула и дает возможность ввести понятие о фононах в указанном в § 71 смысле: возбужденное состояние решетки можно рассматривать как совокупность элементарных возбуждений (квазичастиц), каждое из которых имеет энергию $\hbar\omega_\alpha(\mathbf{k})$, являющуюся определенной функцией параметра (квазим-

---

[1]) Аналогично тому, как производится переход от классического описания свободного электромагнитного поля к квантовой картине фононов—см. IV, § 2.

пульса) **k**. Квантовые числа $n_{\mathbf{k}\alpha}$ становятся при этом числами заполнения различных состояний квазичастиц[1]).

Согласно известным свойствам гармонического осциллятора в квантовой механике величины $\omega_\alpha(\mathbf{k})\,Q_{\mathbf{k}\alpha} \pm iP_{\mathbf{k}\alpha}$ имеют матричные элементы только для переходов с изменением чисел $n_{\mathbf{k}\alpha}$ на единицу (см. III, § 23). Именно, если ввести операторы

$$\hat{c}_{\mathbf{k}\alpha} = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_\alpha(\mathbf{k})}}\left[\omega_\alpha(\mathbf{k})\,\hat{Q}_{\mathbf{k}\alpha} + i\hat{P}_{\mathbf{k}\alpha}\right],$$
$$\hat{c}^+_{\mathbf{k}\alpha} = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_\alpha(\mathbf{k})}}\left[\omega_\alpha(\mathbf{k})\,\hat{Q}_{\mathbf{k}\alpha} - i\hat{P}_{\mathbf{k}\alpha}\right], \tag{72,12}$$

то отличны от нуля матричные элементы

$$\langle n_{\mathbf{k}\alpha} - 1 \,|\, \hat{c}_{\mathbf{k}\alpha} \,|\, n_{\mathbf{k}\alpha} \rangle = \langle n_{\mathbf{k}\alpha} \,|\, \hat{c}^+_{\mathbf{k}\alpha} \,|\, n_{\mathbf{k}\alpha} - 1 \rangle = \sqrt{n_{\mathbf{k}\alpha}}. \tag{72,13}$$

Правила коммутации этих операторов получаются из определения (72,12) и правила (72,10):

$$\hat{c}_{\mathbf{k}\alpha}\hat{c}^+_{\mathbf{k}\alpha} - \hat{c}^+_{\mathbf{k}\alpha}\hat{c}_{\mathbf{k}\alpha} = 1. \tag{72,14}$$

Из (72,13) видно, что в смысле воздействия на функции чисел заполнения операторы $\hat{c}_{\mathbf{k}\alpha}$ и $\hat{c}^+_{\mathbf{k}\alpha}$ играют роль операторов уничтожения и рождения фононов. При этом правило (72,14) отвечает, как и следовало, статистике Бозе.

Вместе с величинами $c_{\mathbf{k}\alpha}$ становятся операторами (в смысле вторичного квантования) также и векторы смещения[2])

$$\hat{\mathbf{u}}_s(\mathbf{n}) = \sqrt{\frac{\hbar}{2mN}} \sum_{\alpha\mathbf{k}} \frac{1}{\sqrt{\omega_\alpha(\mathbf{k})}} \left[\hat{c}_{\mathbf{k}\alpha}\mathbf{e}_s^{(\alpha)}(\mathbf{k})\, e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_\mathbf{n}} + \hat{c}^+_{\mathbf{k}\alpha}\mathbf{e}_s^{(\alpha)*} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_\mathbf{n}}\right]. \tag{72,15}$$

С помощью этого выражения ангармонические члены в гамильтониане (члены третьего и более высоких степеней по смещениям) выражаются через произведения различного числа операторов рождения и уничтожения фононов. Эти члены и представляют собой возмущение, приводящее к различным процессам рассеяния фононов,— процессам с изменениями фононных чисел заполнения.

---

[1]) Что касается «нулевой энергии» $\sum \hbar\omega_\alpha/2$, остающейся в (72,11) при всех $n_{\mathbf{k}\alpha} = 0$, то ее следует включить в энергию основного состояния тела. Эта величина конечна (уже в силу конечности числа членов в сумме), и ее существование не приводит здесь к каким-либо принципиальным затруднениям (в отличие от квантовой электродинамики, где сумма $\sum \hbar\omega$ расходится).

[2]) Из определений (72,8) и (72,12) легко убедиться, что величины $c_{\mathbf{k}\alpha}$ отличаются от $a_{\mathbf{k}\alpha}$ лишь множителем.