было

$$\sum_{\mathbf{n}_1 s_1} \Lambda_{\alpha\beta\gamma}^{s_1 s_2 s_3} (\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2, \mathbf{n}_3) = 0, \tag{66,12}$$

где суммирование производится хотя бы по одной паре переменных $\mathbf{n}_1 s_1$.

Из трех участвующих в процессе фононов могут быть длинноволновыми акустическими либо один, либо все три (с двумя такими фононами при третьем коротковолновом не могут быть соблюдены законы сохранения импульса и энергии). Для акустического фонона в пределе $\mathbf{k} \to 0$ поляризационные векторы $\mathbf{e}_s(\mathbf{k})$ стремятся к независящей от s постоянной, так как все атомы в ячейке колеблются вместе; множители же $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_\mathbf{n})$ стремятся к единице. В силу свойства (66,12), величина Ω (66,4) стремится, следовательно, к нулю, а при малых $\mathbf{k}$ пропорциональна k или (что то же для акустического фонона) пропорциональна ω. В результате находим, что

$$w \sim k_1, \tag{66,13}$$

если длинноволновым является один фонон, или

$$w \sim k_1 k_2 k_3, \tag{66,14}$$

если длинноволновые все три фонона.

К результату (66,13—14) можно прийти и более наглядным путем, вспомнив, что длинноволновые акустические фононы отвечают макроскопическим звуковым волнам, которые допускают рассмотрение с помощью макроскопической теории упругости. В этой теории энергия деформированного кристалла выражается через тензор деформации

$$U_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial U_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial U_\beta}{\partial x_\alpha}\right), \tag{66,15}$$

где $\mathbf{U}(\mathbf{r})$ — вектор макроскопического смещения точек упругой среды. Именно компоненты этого тензора являются теми малыми величинами, по которым происходит разложение упругой энергии. При вторичном квантовании вектор $\mathbf{U}$ заменяется оператором $\hat{\mathbf{U}}$, аналогичным (66,2). Дифференцирование же $\hat{\mathbf{U}}$ по координатам для построения операторов $\hat{U}_{\alpha\beta}$ дает тот дополнительный множитель k, который и приводит к законам (66,13—14).

§ 67. Кинетическое уравнение для фононов в диэлектрике

В твердом кристалле фононы образуют разреженный газ, и кинетическое уравнение для них составляется подобно тому, как это делается для обычного газа.

Пусть $N \equiv N_g(t, \mathbf{r}, \mathbf{k})$—функция распределения фононов g-го сорта. Кинетические уравнения (для каждого сорта фононов) записываются в виде

$$\frac{\partial N}{\partial t} + \mathbf{u}\frac{\partial N}{\partial \mathbf{r}} = \operatorname{St} N, \tag{67,1}$$

где $\mathbf{u} = \partial\omega/\partial\mathbf{k}$—скорость фононов.

Существенное отличие от ситуации в обычных газах состоит, однако, в том, что столкновения в фононном газе не сохраняют, вообще говоря, ни числа фононов, ни (ввиду наличия процессов переброса) их суммарного квазиимпульса. Единственным законом сохранения остается лишь закон сохранения энергии. Он выражается соотношением

$$\sum_g \int \omega \operatorname{St} N \frac{d^3k}{(2\pi)^3} = 0. \tag{67,2}$$

Умножив уравнение (67,1) на ω, интегрируя по d^3k и суммируя по g, получим закон сохранения энергии в виде

$$\frac{\partial E}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{q} = 0, \tag{67,3}$$

где плотность тепловой энергии кристалла E и плотность ее потока $\mathbf{q}$ даются естественными выражениями

$$E = \sum_g \int \omega N \frac{d^3k}{(2\pi)^3}, \quad \mathbf{q} = \sum_g \int \omega \mathbf{u} N \frac{d^3k}{(2\pi)^3}. \tag{67,4}$$

Интеграл столкновений в (67,1) должен в принципе учитывать все процессы, могущие происходить в результате взаимодействия фононов сорта g со всеми другими фононами. Фактически, однако, основной вклад в него возникает от трехфононных процессов, рассмотренных в предыдущем параграфе. Процессы с участием большого числа фононов возникают от следующих членов разложения гамильтониана по степеням смещений атомов; эти члены быстро убывают с увеличением их порядка. Причиной уменьшения является малость отношения амплитуды колебаний ξ к постоянной решетки d; в твердых кристаллах оно остается малым при всех температурах, вплоть до температуры плавления[1]). Для грубой оценки можно исходить из классического соотношения $M\omega^2\xi^2 \sim T$; оценив характерное значение частоты как $\omega \sim u/d$[2]), найдем что

$$(\xi/d)^2 \sim T/Mu^2 \ll 1. \tag{67,5}$$

[1]) Исключение составляет «квантовый кристалл»—твердый гелий.

[2]) В оценках мы будем понимать под u скорость звука, хотя, конечно, буквальный смысл такое отождествление может иметь смысл только для длинноволновых акустических фононов.

Как всегда, интеграл столкновений представляет собой разность числа процессов, приводящих (в единицу времени) к появлению фононов в заданном состоянии ($g\mathbf{k}$), и числа процессов, уводящих фононы из этого состояния. С учетом лишь трехфононных процессов имеем

$$\begin{aligned} \mathrm{St}\,N = \int \Big\{ \frac{1}{2} \sum_{g_1 g_2} w(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2; \mathbf{k})\, \delta(\omega - \omega_1 - \omega_2) \times \\ \times \left[(N+1) N_1 N_2 - N (N_1+1)(N_2+1)\right] + \\ + \sum_{g_1 g_3} w(\mathbf{k}, \mathbf{k}_1; \mathbf{k}_3)\, \delta(\omega_3 - \omega - \omega_1) \times \\ \times \left[(N+1)(N_1+1) N_3 - N N_1 (N_3+1)\right] \Big\} \frac{d^3 k_1}{(2\pi)^3}, \end{aligned} \qquad (67{,}6)$$

где $N_1 \equiv N_{g_1}(\mathbf{k}_1)$, $\omega_1 = \omega_{g_1}(\mathbf{k}_1)$, ... Первый член в фигурных скобках отвечает прямому и обратному процессам

$$(g\mathbf{k}) \rightleftarrows (g_1\mathbf{k}_1) + (g_2\mathbf{k}_2), \quad \mathbf{k}_2 = \mathbf{k} - \mathbf{k}_1 - \mathbf{b}; \qquad (67{,}7)$$

множитель $1/2$ в этом члене учитывает, что ввиду тождественности фононов надо суммировать лишь по половине конечных состояний. Второй же член отвечает процессам

$$(g_3\mathbf{k}_3) \rightleftarrows (g\mathbf{k}) + (g_1\mathbf{k}_1), \quad \mathbf{k}_3 = \mathbf{k} + \mathbf{k}_1 + \mathbf{b}; \qquad (67{,}8)$$

в этом члене множитель $1/2$ не нужен, так как один из двух распадных фононов задан. Обратим внимание на то, что в подинтегральном выражении в (67,6) тройные произведения NN_1N_2 и NN_1N_3 сокращаются.

Интеграл столкновений тождественно обращается в нуль равновесным распределением фононов — распределением Планка

$$N_0 = (e^{\omega/T} - 1)^{-1}. \qquad (67{,}9)$$

Для интеграла (67,6) в этом легко убедиться прямой проверкой: перемножение множителей дает

$$N_0 (N_{01} + 1)(N_{02} + 1) = (N_0 + 1) N_{01} N_{02} \exp\frac{\omega_1 + \omega_2 - \omega}{T}, \qquad (67{,}10)$$

а в силу закона сохранения энергии экспоненциальный множитель в правой стороне обращается в единицу.

Если бы отсутствовали процессы переброса, то сохранялась бы не только суммарная энергия, но и суммарный квазиимпульс фононов. Тогда равновесной являлась бы не только функция распределения (67,9), но и функции

$$N_0 = \left[\exp\frac{\omega - \mathbf{k}\mathbf{V}}{T} - 1\right]^{-1}, \qquad (67{,}11)$$

отвечающие поступательному движению (*дрейфу*) фононного газа как целого с произвольной скоростью $\mathbf{V}$ относительно решетки. Это утверждение отвечает общим принципам статистики. В его справедливости можно убедиться и непосредственно: с функциями (67,11) в качестве N_0 в правой стороне равенства (67,10) появится еще и множитель

$$\exp\frac{\mathbf{V}(\mathbf{k}-\mathbf{k}_1-\mathbf{k}_2)}{T},$$

обращающийся в единицу для процессов без переброса, когда $\mathbf{k}=\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2$.

Но распределение вида (67,11) приводит, разумеется, к отличному от нуля потоку энергии $\mathbf{q}$. Таким образом, в отсутствие процессов переброса в кристалле было бы возможно существование потока тепла при постоянной вдоль всего тела температуре; другими словами, кристалл обладал бы бесконечной теплопроводностью. Конечная теплопроводность возникает только в результате существования процессов переброса[1]).

Для вычисления теплопроводности надо написать кинетическое уравнение для кристалла с медленно меняющейся вдоль его объема температурой. Как обычно, ищем функции распределения фононов в виде

$$N(\mathbf{r},\mathbf{k})=N_0(\mathbf{k})+\delta N(\mathbf{r},\mathbf{k}), \tag{67,12}$$

где δN — малая поправка к равновесной функции. Кинетические уравнения принимают тогда вид

$$(\mathbf{u}\nabla T)\frac{\partial N_0}{\partial T}=I(\delta N), \tag{67,13}$$

где $I(\delta N)$ — линеаризованный интеграл столкновений.

Функции δN должны удовлетворять еще и дополнительному условию

$$\sum_g\int\omega\delta N\frac{d^3k}{(2\pi)^3}=0, \tag{67,14}$$

означающему, что возмущенные функции распределения должны приводить к тому же значению плотности энергии решетки, что и равновесные функции. Как уже было отмечено в § 6, этим условием по существу устанавливается смысл определения температуры в неравновесном теле. Что касается других условий, которые налагались на δN в § 6, то в случае газа фононов

[1]) Квантовая теория теплопроводности диэлектриков, основанная на кинетическом уравнении для фононов, была построена *Пайерлсом* (*R. Peierls*, 1929). Им же была впервые указана роль процессов переброса для кинетических процессов в твердых телах.

(в отличие от обычного газа) эти условия отсутствуют. Число частиц в фононном газе вообще не является заданной величиной, а устанавливается температурой. Суммарный же истинный импульс (не квазиимпульс!) фононов в кристалле автоматически равен нулю; противное означало бы течение твердого тела, заведомо невозможное для идеальной (без дефектов) кристаллической решетки. Каждый атом в решетке совершает лишь финитное движение—колебания вблизи узлов решетки; средний импульс такого движения тождественно равен нулю. Таким образом, поток фононов (связанный с потоком энергии) в твердом кристалле не сопровождается переносом массы[1]).

Выпишем в явном виде линеаризованный интеграл столкновений (67,6). При этом целесообразно ввести вместо δN новые неизвестные функции χ согласно определению

$$\delta N = -\frac{\partial N_0}{\partial\omega}\chi = \frac{N_0(N_0+1)}{T}\chi. \tag{67,15}$$

Проведение линеаризации упрощается, если заметить, что

$$\delta\frac{N}{1+N} = \frac{N_0}{1+N_0}\frac{\chi}{T}. \tag{67,16}$$

Напишем выражение в квадратных скобках (например, в первом интеграле в (67,6)) в виде

$$(N+1)(N_1+1)(N_2+1)\left[\frac{N_1}{N_1+1}\frac{N_2}{N_2+1}-\frac{N}{N+1}\right].$$

В вынесенных из квадратных скобок множителях можно прямо положить $N=N_0$. Разность же в квадратных скобках дает

$$\frac{1}{T}\frac{N_0}{N_0+1}(\chi_1+\chi_2-\chi),$$

где учтено равенство

$$\frac{N_{01}}{N_{01}+1}\frac{N_{02}}{N_{02}+1} = \frac{N_0}{1+N_0}.$$

Таким образом, интеграл столкновений приводится к виду

$$\operatorname{St} N \approx I(\chi) = \frac{1}{T}\int\left\{\frac{1}{2}\sum_{g_1 g_2} w(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2; \mathbf{k})\,N_0(N_{01}+1)(N_{02}+1)\times\right.$$

$$\times\delta(\omega_1+\omega_2-\omega)(\chi_1+\chi_2-\chi)+\sum_{g_1 g_3} w(\mathbf{k}, \mathbf{k}_1; \mathbf{k}_3)\,N_0 N_{01}(N_{03}+1)\times$$

$$\left.\times\delta(\omega+\omega_1-\omega_3)(\chi_3-\chi_1-\chi)\right\}\frac{d^3k_1}{(2\pi)^3}. \tag{67,17}$$

[1]) В отличие от жидкости, где импульс фонона является истинным импульсом и поток фононов связан с переносом массы. Движение атомов в жидкости инфинитно: за достаточное время каждый атом может попасть в любую точку ее объема.

Обратим внимание на то, что функция $\chi(\mathbf{k})$ входит в подынтегральные выражения в виде простых сумм ее значений для различных $\mathbf{k}$ (подобно тому, как это было в классическом интеграле столкновений в газах (6,4—5)).

Уравнение (67,13) имеет очевидное решение

$$\chi = \mathrm{const}\cdot\omega, \tag{67,18}$$

тождественно обращающее в нуль интеграл (67,17) в силу сохранения энергии при столкновениях. Как уже было объяснено в § 6, это «паразитное» решение отвечает просто изменению температуры на малую постоянную величину; оно исключается наложением дополнительного условия (67,14).

Другое же «паразитное» решение

$$\chi = \mathbf{k}\delta\mathbf{V} \tag{67,19}$$

($\delta\mathbf{V}$—константа), отвечающее малому изменению скорости движения фононного газа как целого (ср. (6,6)), исключается уже существованием процессов переброса, нарушающих сохранение суммарного квазиимпульса фонона.

§ 68. Теплопроводность диэлектриков. Высокие температуры

Уравнение (67,13) позволяет сразу же определить температурную зависимость коэффициента теплопроводности диэлектрика при высоких температурах, больших по сравнению с дебаевской температурой $\Theta \sim u/d$ ($\hbar u/d$ в обычных единицах).

Максимальное значение энергии фононов во всех ветвях их спектра порядка величины Θ. Поэтому при $T \gg \Theta$ энергии всех вообще фононов $\omega \ll T$, причем для основной их массы $\omega \sim \Theta$. При этом равновесная функция распределения (67,9) сводится к

$$N_0 \approx T/\omega \gg 1. \tag{68,1}$$

В интеграле столкновений (67,17) температура выносится в виде множителя T^2; функция w, взятая для частот $\omega \sim \Theta$, не влияет на температурную зависимость интеграла. В левой же стороне уравнения (67,13) производная $\partial N_0/\partial T \approx 1/\omega$ не содержит температуры. Отсюда заключаем, что

$$\chi \sim \frac{\nabla T}{T^2}, \quad \delta N = -\frac{\partial N_0}{\partial\omega}\chi \sim \frac{\nabla T}{T},$$