

Лекция №11

Взаимодействие между фононами

На предыдущих лекциях рассматривались элементарные возбуждения кристалла – фононы, соответствующие колебаниям атомов, потенциальная энергия которых содержала только члены, квадратичные по смещениям атомов из равновесных положений. В этом приближении, которое принято называть гармоническим, оператор Гамильтона кристалла имеет вид

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}, S} \hbar \omega(\mathbf{k}) \left(\hat{b}_{\mathbf{k}, S}^+ \hat{b}_{\mathbf{k}, S} + \frac{1}{2} \right), \quad (1)$$

где $\hat{b}_{\mathbf{k}, S}^+ \hat{b}_{\mathbf{k}, S}$ - оператор числа фононов S -й ветви с волновым вектором \mathbf{k} в состоянии $|\nu_{\mathbf{k}S}\rangle$. Оператор числа фононов $\hat{b}_{\mathbf{k}, S}^+ \hat{b}_{\mathbf{k}, S}$ коммутирует с гамильтонианом (1), поэтому число фононов в каждом состоянии является интегралом движения, то есть, сохраняется. Следовательно, в гармоническом приближении фононы независимы и не взаимодействуют между собой.

Такая простая картина нарушается при учете в разложении потенциальной энергии кристалла по степеням смещений атомов из положений равновесия членов кубических и более высокой степени, то есть, если к разложению

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta} V_{\alpha\beta}(\mathbf{n}-\mathbf{m}) r_{\mathbf{n}\alpha} r_{\mathbf{m}\beta} \quad (2)$$

мы добавим слагаемые

$$W = \frac{1}{3!} \sum_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta} V_{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{m}-\mathbf{n}, \mathbf{l}-\mathbf{n}) r_{\mathbf{n}\alpha} r_{\mathbf{m}\beta} r_{\mathbf{l}\gamma} + \dots \quad (3)$$

Такие слагаемые называются ангармоническими поправками.

Если в последнем выражении заменить смещения $r_{\mathbf{n}\alpha}$ операторами $\hat{r}_{\mathbf{n}\alpha}$

$$\hat{r}_{\mathbf{n}\alpha} = \sqrt{\frac{\hbar}{2mN}} \sum_{\mathbf{k}, S} \frac{e_{\alpha}^{(S)}(\mathbf{k})}{\sqrt{\omega_S(\mathbf{k})}} \hat{\phi}_{\mathbf{k}S} \exp(i\mathbf{n}\mathbf{k}), \quad (4)$$

где

$$\hat{\phi}_{\mathbf{k}S} = \hat{b}_{\mathbf{k}, S} + \hat{b}_{-\mathbf{k}, S}^+, \quad (5)$$

то получим оператор ангармонического возмущения

$$\hat{W} = \sum V_{SS't}(\mathbf{q}, \mathbf{k}, \mathbf{k}') \hat{\phi}_{-\mathbf{q}t} \hat{\phi}_{\mathbf{k}s} \hat{\phi}_{\mathbf{k}'s'}, \quad (6)$$

где

$$V_{SS't}(\mathbf{q}, \mathbf{k}, \mathbf{k}') = \frac{1}{12} \sqrt{\frac{\hbar^3}{2m^3 N^3}} \sum V_{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{n}, 1) e_{\alpha}^{(t)}(-\mathbf{q}) e_{\beta}^{(s)}(\mathbf{k}) e_{\gamma}^{(s')}(\mathbf{k}') \exp[i(\mathbf{k}\mathbf{n} + \mathbf{k}'\mathbf{1})], \quad (7)$$

где

$$\mathbf{q} = \mathbf{g} + \mathbf{k} + \mathbf{k}'. \quad (8)$$

Вектор \mathbf{g} либо равен нулю, либо такому вектору обратной решетки, при котором волновой вектор \mathbf{q} остается в первой зоне Бриллюэна. Слагаемые в (7), соответствующие значениям \mathbf{q} при $\mathbf{g} \neq 0$, ответственны за процессы, которые получили название **процессы переброса**.

Имеется только четыре типа матричных элементов оператора \hat{W} на функциях от чисел заполнения $|\nu_{\mathbf{k}s}\rangle$. Ими являются матричные элементы

$$V_{SS't}(\mathbf{q}, \mathbf{k}, \mathbf{k}') \sqrt{\nu_{\mathbf{q}t} \nu_{\mathbf{k}s} \nu_{\mathbf{k}'s'}} \langle \nu_{-\mathbf{q}t} - 1, \nu_{\mathbf{k}s} - 1, \nu_{\mathbf{k}'s'} - 1 | \hat{b}_{-\mathbf{q}t} \hat{b}_{\mathbf{k}s} \hat{b}_{\mathbf{k}'s'} | \nu_{-\mathbf{q}t}, \nu_{\mathbf{k}s}, \nu_{\mathbf{k}'s'} \rangle, \quad (9)$$

$$V_{SS't}(\mathbf{q}, \mathbf{k}, \mathbf{k}') \sqrt{(\nu_{\mathbf{q}t} + 1) \nu_{\mathbf{k}s} \nu_{\mathbf{k}'s'}} \langle \nu_{-\mathbf{q}t} + 1, \nu_{\mathbf{k}s} - 1, \nu_{\mathbf{k}'s'} - 1 | \hat{b}_{-\mathbf{q}t}^+ \hat{b}_{\mathbf{k}s} \hat{b}_{\mathbf{k}'s'} | \nu_{-\mathbf{q}t}, \nu_{\mathbf{k}s}, \nu_{\mathbf{k}'s'} \rangle \quad (10)$$

и эрмитово сопряженные им.

Матричные элементы (9) соответствуют процессам исчезновения трех фотонов. Матричные элементы, им сопряженные, соответствуют процессам рождения трех фотонов. Все эти процессы запрещены законом сохранения энергии.

Матричные элементы (10) описывают процессы слияния двух фононов в один; сопряженные им матричные элементы описывают процессы распада одного фонона на два других (**привести рисунки**). Процессы слияния и распада могут происходить только при выполнении закона сохранения энергии

$$\omega_t(\mathbf{q}) = \omega_s(\mathbf{k}) + \omega_{s'}(\mathbf{k}'). \quad (11)$$

Если при этом $\mathbf{q} = \mathbf{k} + \mathbf{k}'$, то сохраняется и квазиимпульс фононов. Если же осуществляется процесс переброса,

$$\mathbf{q} = \mathbf{k} + \mathbf{k}' + \mathbf{g},$$

где \mathbf{g} - вектор обратной решетки, то квазиимпульс не сохраняется.

Таким же образом можно показать, что учет в потенциальной энергии членов четвертого порядка по смещениям атомов приводит к четырехфононным процессам, в которых два фонона рассеиваются друг на друге, или фонон распадается на три других, либо три фонона сливаются в один.

Ангармонические возмущения обуславливают тепловое расширение кристаллов и установление термодинамического равновесия среди фононов. Они ответственны за появление конечной теплопроводности твердых тел. Как впервые показал Пайерлс, конечная теплопроводность непроводящих кристаллов обусловлена процессами переброса.

Фононная теплоемкость твердых тел.

В кристалле в каждом квантовом состоянии \mathbf{k}, S может быть возбуждено любое число $\nu_{\mathbf{k},S}$ фононов. Следовательно (нами это уже подчеркивалось), фононы образуют «газ» квазичастиц, подчиняющихся статистике Бозе. Из-за взаимодействия между фононами, обусловленного ангармоническими эффектами, число фононов в кристалле не сохраняется. Они перераспределяются по разным квантовым состояниям таким образом, что наступает тепловое равновесие, если кристалл находится при определенной температуре.

Для вычисления средних энергий фононов при термодинамическом равновесии следует напомнить некоторые положения статистической физики, которые на предыдущих лекциях рассматривались более подробно.

Состояние системы, находящейся в термодинамическом равновесии, описывается не волновой функцией, а статистическим оператором или матрицей плотности. Матрица плотности для системы, находящейся при постоянной температуре и давлении, определяется выражением

$$w = \exp \frac{\Phi - \hat{H} - \mu \hat{N}}{\Theta}, \quad \Theta = kT, \quad (12)$$

где Θ , как видим, представляет собой температуру в энергетических единицах, \hat{H} - оператор Гамильтона системы, \hat{N} - оператор числа частиц, μ - химический потенциал, отнесенный к одной частице, Φ - термодинамический потенциал в переменных μ и Θ .

Матрица плотности описывает системы, которые могут обмениваться энергией и частицами с окружающим термостатом, то есть, системы, находящиеся при постоянной температуре и давлении P (**большой канонический ансамбль**). Термодинамический потенциал определяется из условия нормировки матрицы плотности:

$$Sp w = 1, \quad \Phi = -\Theta \ln Sp \left\{ \exp \frac{\mu \hat{N} - \hat{H}}{\Theta} \right\}. \quad (13)$$

Химический потенциал системы определяется условием

$$\mu = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N} \right)_{\Theta, P},$$

где N - общее число частиц в системе.

С помощью матрицы плотности, как уже отмечалось нами, можно вычислить среднее значение любой физической величины A , если известен ее оператор \hat{A} :

$$A = Sp w \hat{A}.$$

В частности, среднее число частиц \bar{N} в системе определяется выражением

$$\bar{N} = Sp w \hat{N}.$$

Если число частиц в системе сохраняется, то этим равенством определяется в неявном виде химический потенциал в терминах N и Θ . Если число частиц в системе не сохраняется, то равновесное состояние системы определяется условием минимума термодинамического потенциала по отношению к изменению числа частиц

$$\mu = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N} \right)_{\Theta, P} = 0.$$

Таким образом, в равновесном состоянии систем с переменным числом частиц (например, в системе фононов) химический потенциал равен нулю. В этом случае свободная энергия F системы совпадает с термодинамическим потенциалом Φ , так как в общем случае

$$F = \Phi + \mu N.$$

Следовательно, отсюда и из (13) вытекает:

$$F = -\Theta \ln Sp \left\{ \exp \left(-\frac{\hat{H}}{\Theta} \right) \right\}. \quad (14)$$

Зная свободную энергию (14), можно вычислить среднее значение энергии

$$E = F - \Theta \frac{\partial F}{\partial \Theta} = -\Theta^2 \frac{\partial}{\partial \Theta} \left(\frac{F}{\Theta} \right). \quad (15)$$

Как и ранее, в предыдущих лекциях, предположим, что состояния частиц в системе характеризуются набором квантовых чисел S и операторы энергии \hat{H} и числа частиц \hat{N} представляются выражениями

$$\hat{H} = \sum_S \hat{H}_S, \quad \hat{N} = \sum_S \hat{N}_S. \quad (16)$$

В представлении чисел заполнения состояний S для частиц Бозе волновые функции $|\nu_S\rangle$ являются собственными функциями операторов \hat{H} и \hat{N} , то есть,

$$\hat{H}_S |\nu_S\rangle = E_S |\nu_S\rangle, \quad \hat{N}_S |\nu_S\rangle = \nu_S |\nu_S\rangle.$$

Поэтому, как нами уже делалось,

$$Sp \left\{ \exp \frac{\mu \hat{N}_S - \hat{H}_S}{\Theta} \right\} = \sum_{\nu_S=0}^{\infty} \exp \frac{\nu_S (\mu - E_S)}{\Theta} = \left\{ 1 - \exp \frac{\mu - E_S}{\Theta} \right\}^{-1}.$$

Тогда термодинамический потенциал Φ_S состояния S в соответствии с (13) обретае вид:

$$\Phi_S = \Theta \ln \left\{ 1 - \exp \frac{\mu - E_S}{\Theta} \right\}.$$

Среднее число $\bar{\nu}_S$ частиц в этом состоянии

$$\bar{\nu}_S = - \frac{\partial \Phi_S}{\partial \mu} = \frac{1}{e^{\frac{E_S - \mu}{\Theta}} - 1}. \quad (17)$$

Применим полученные соотношения к фононам в кристалле. Их состояния характеризуются волновым вектором \mathbf{k} и указанием ветви колебаний α . При этом, считая, что энергия отсчитывается от энергии основного состояния E_0 , оператор Гамильтона и числа частиц можно записать в виде

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \hbar \omega_{\alpha}(\mathbf{k}) \hat{b}_{\mathbf{k}, \alpha}^+ \hat{b}_{\mathbf{k}, \alpha} + \hat{W}, \quad \hat{N} = \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \hat{b}_{\mathbf{k}, \alpha}^+ \hat{b}_{\mathbf{k}, \alpha}$$

где \hat{W} - оператор ангармонических поправок. Этот оператор вносит малый вклад в энергию фононов, однако он обеспечивает установление термодинамического равновесия в системе и ответствен не сохранение числа фононов. В дальнейшем мы будем учитывать этот оператор неявно только тем, что положим $\mu = 0$.

Итак, полагая в (17) $\mu=0$, придем к следующим выражениям для среднего числа фононов в состоянии $|v_{\mathbf{k},\alpha}\rangle$

$$\bar{V}_{\mathbf{k},\alpha} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_{\alpha}(\mathbf{k})}{\Theta}} - 1}, \quad (18)$$

$$F = \Phi = \sum_{\mathbf{k},\alpha} \Phi_{\mathbf{k},\alpha} = \Theta \sum_{\mathbf{k},\alpha} \ln \left\{ 1 - \exp \frac{\hbar\omega_{\alpha}(\mathbf{k})}{\Theta} \right\}.$$

Особенно просто может быть вычислена свободная энергия изотропных кристаллов в предельных случаях низких и высоких температур.

Низкие температуры.

Предположим, что температура такова, что возбуждаются только фононы акустической ветви с энергией, пропорциональной волновому вектору

$$\hbar\omega_{\alpha}(\mathbf{k}) = \hbar V_{\alpha} k, \quad ak_{\max} \approx 0,1,$$

где V_{α} - скорость звука соответствующей ветви колебаний. По порядку величины $V_{\alpha} \sim 10^5$ см/сек. Если $a \sim 10^{-8}$ см, то $\hbar\omega_{\max} = \hbar V_{\alpha} k_{\max} \approx 10^{-15}$ эрг. Таким образом, поставленные выше условия выполняются, если температура кристалла меньше $10^{\circ} K$.

При большом числе N элементарных ячеек в кристалле суммирование по \mathbf{k} в формуле (18) может быть заменено интегрированием

$$\sum_{\mathbf{k},\alpha} \dots = \frac{Nv}{(2\pi)^3} \sum_{\alpha} \int_0^{k_{\max}} d^3k \dots = \frac{Nv}{2\pi^2} \sum_{\alpha} \int_0^{\omega_{\max}} \frac{d\omega \omega^2}{V_{\alpha}^3} \dots$$

Если ввести далее обозначение

$$3\bar{V}^{-3} = \sum_{\alpha} V_{\alpha}^{-3},$$

выражение для F можно записать в виде

$$F = \frac{3vN\Theta}{2\pi^2\bar{V}^3} \int_0^{\infty} d\omega \omega^2 \ln \left\{ 1 - \exp \frac{\hbar\omega}{\Theta} \right\},$$

где верхний предел в интеграле распространен до бесконечности, так как большие частоты вносят пренебрежимо малый вклад. Вводя новую переменную

$$x = \frac{\hbar\omega}{\Theta}$$

и интегрируя по частям, получим

$$F = -\frac{\nu N \pi^2 \Theta^4}{30(\hbar \bar{V})^3}.$$

Отсюда полная энергия фононов может быть найдена по формуле

$$E = -\Theta^2 \frac{\partial}{\partial \Theta} \left(\frac{F}{\Theta} \right) = \frac{\nu N \pi^2 \Theta^4}{10(\hbar \bar{V})^3},$$

что дает возможность определить теплоемкость единицы объема кристалла

$$C_v = \frac{1}{N\nu} \frac{\partial E}{\partial T} = a\Theta^3, \quad a = \frac{2\pi^2 \kappa}{5(\hbar \bar{V})^3}, \quad (19)$$

где κ - постоянная Больцмана.

Высокие температуры.

Если выполняется неравенство $\hbar \omega_\alpha(\mathbf{k}) \ll \Theta$ для всех фононов, то (18) можно заменить приближенным выражением

$$F = \Theta \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \ln \{ \hbar \omega_\alpha(\mathbf{k}) / \Theta \}. \quad (20)$$

В этом случае полная энергия дается формулой

$$E = -\Theta^2 \frac{\partial}{\partial \Theta} \left(\frac{F}{\Theta} \right) = 3(N\sigma - 1)\Theta \approx 3N\sigma\Theta,$$

где σ - число атомов в элементарной ячейке кристалла. Теплоемкость же единицы объема кристалла

$$C_v = \frac{3\sigma\kappa}{\nu}.$$

Средние температуры.

При средних температурах вычисление свободной энергии фононов с помощью приведенных выше формул требует знания явного вида зависимости $\omega_\alpha(\mathbf{k})$. Приближенное вычисление базируется на следующих упрощениях

а) При вычислении вклада в F оптических фононов пренебрегают зависимостью их частоты от волнового вектора (**приближение Эйнштейна**)

$$\omega_\alpha(\mathbf{k}) \equiv \omega_{\alpha 0},$$

$$F_{opt} = \Theta N \sum_{\alpha} \ln \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{\hbar \omega_{\alpha 0}}{\Theta} \right) \right\},$$

где суммирование распространяется на $3\sigma - 3$ ветви оптических колебаний кристалла, содержащего N элементарных ячеек с σ атомами в каждой.

б) При вычислении вклада в свободную энергию акустических фононов используют **приближение Дебая**. Это приближение состоит в том, что энергия фононов трех акустических ветвей колебаний полагаются равными

$$\hbar \omega_{\alpha}(\mathbf{k}) = \begin{cases} \bar{V}k, & \text{если } k \leq \omega_{\max} / \bar{V}, \\ 0, & \text{если } k > \omega_{\max} / \bar{V}, \end{cases} \quad (21)$$

где

$$\bar{V} = \frac{1}{3} \left(\frac{2}{V_t} + \frac{1}{V_l} \right)^{-1}$$

-средняя скорость акустических фононов, а величина ω_{\max} определяется из условия, чтобы их полное число, вычисляемое с помощью интеграла

$$\frac{3vN}{2\pi^2\bar{V}^3} \int_0^{\omega_{\max}} d\omega \omega^2 = \frac{vN\omega_{\max}^3}{2\pi^2\bar{V}^3},$$

равнялось $3N$. Из этого условия получаем

$$\omega_{\max} = \bar{V} \left(\frac{6\pi^2}{v} \right)^{1/3}.$$

Тогда свободная энергия F_{ac} акустических фононов вычисляется с помощью выражения (18)

$$F_{ac} = \frac{9vN\Theta}{\omega_{\max}^3} \int_0^{\omega_{\max}} d\omega \omega^2 \ln \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{\hbar \omega}{\Theta} \right) \right\}.$$

Вводя переменную $x = \hbar \omega / \Theta$ и дебаевскую температуру $\Theta_D = \hbar \omega_{\max}$, после интегрирования по частям получаем окончательное выражение

$$F_{ac} = vN\Theta \left\{ 3 \ln(1 - e^{-\xi}) - D(\xi) \right\}, \quad \xi \equiv \Theta_D / \Theta$$

где

$$D(\xi) \equiv \frac{3}{\xi^3} \int_0^{\xi} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

- функция Дебая, имеющая асимптотики

$$D(\xi) = \begin{cases} 1 - \frac{3}{8}\xi + \frac{1}{20}\xi^2, & \xi \ll 1, \\ \frac{\pi^4}{15\xi^3} + O(e^{-\xi}), & \xi \gg 1. \end{cases} \quad (22)$$

Полная энергия акустических фононов в кристалле дается выражением

$$E = 3\nu N \Theta D(\xi),$$

откуда может быть вычислена теплоемкость единицы объема кристалла

$$C_v = 3\kappa \left(D(\xi) + \Theta \frac{\partial D(\xi)}{\partial \Theta} \right), \quad \xi = \frac{\Theta_D}{\Theta}.$$

Простота дебаевского приближения состоит в том, что весь спектр акустических фононов кристалла выражается через один параметр – дебаевскую температуру $\Theta_D = \kappa T_D$. В таблице приведены значения дебаевской температуры для некоторых кристаллов:

Кристалл	Pb	KBr	NaCl	C, алмаз
T_D, K	90	180	280	2000